

Piotr WANDZILAK*

KINETYKA ŁUGOWANIA NIESTECHIOMETRYCZNEGO SIARCZKU MIEDZIAWEGO W ROZTWORZE KOMPLEKSUJĄCYM

W obecności jonów chlorkowych, silnie kompleksujących jony miedziowe, równowaga reakcji $\text{Cu} + \text{Cu(II)} \rightleftharpoons 2 \text{Cu(I)}$ jest silnie przesunięta w prawą stronę. Wyznaczono potencjał formalny układu $\text{Cu(II)}/\text{Cu(I)}$ oraz zbadano zależność szybkości ługowania siarczku miedziowego od szybkości obrotów dysku i stężenia depolaryzatora. Zaproponowano mechanizm ługowania miedzi z siarczku.

1. Wpływ jonów chlorkowych na równowagę w układzie $\text{Cu}-\text{Cu}^+-\text{Cu}^{2+}$

W wodnych roztworach niekompleksujących np. siarczanowych, nadchloranowych jony miedziowe wykazują dużą trwałość w stosunku do jonów miedziowych na skutek wysokiej energii hydratacji tych pierwszych. Spowodowane jest to większym ładunkiem jonów miedziowych przy równocześnie mniejszym promieniu jonowym w stosunku do jonów miedziowych. Równowaga reakcji :



jest więc silnie przesunięta w lewą stronę i stała równowagi

$$K = \frac{[\text{Cu}^+]^2}{[\text{Cu}^{2+}]} \quad (2)$$

wynosi w temperaturze 25°C $5,68 \cdot 10^{-7}$ M (Tindall, 1968)

W roztworach chlorkowych jony miedziowe są silnie kompleksowane przy stosunkowo nieznacznej trwałości kompleksów miedzi dwuwartościowej. Równowagowe stężenia akwokompleksów $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_n^+$ i $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_m^{2+}$, oznaczanych dalej jako Cu^+ i Cu^{2+} , wynoszą odpowiednio:

$$[\text{Cu}^+] = [\text{Cu(I)}] / (1 + \beta_2^I [\text{Cl}^-]^2 + \beta_3^I [\text{Cl}^-]^3) \quad (3)$$

*Instytut Katalizy i Fizykochemii Powierzchni PAN, 30-239 Kraków

$$[\text{Cu}^{2+}] = [\text{Cu(II)}] / (1 + \beta_1^{\text{II}} [\text{Cl}^-] + \beta_2^{\text{II}} [\text{Cl}^-]^2 + \beta_3^{\text{II}} [\text{Cl}^-]^3 + \beta_4^{\text{II}} [\text{Cl}^-]^4) \quad (4)$$

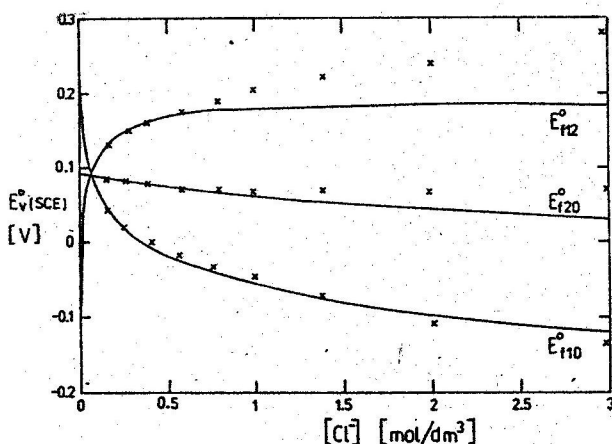
gdzie współczynniki β_n^{I} i β_m^{II} oznaczają odpowiednio stałe trwałości kompleksów miedzi na pierwszym i drugim stopniu utlenienia o odpowiedniej liczbie ligandów chlorkowych n, m. Na podstawie zależności (3) i (4) oraz doświadczalnych wartości stałych trwałości kompleksów można obliczyć spodziewane wartości formalnego potencjału pary redox $\text{Cu(I)}/\text{Cu(II)}$ w roztworach chlorkowych:

$$E = E_{12}^{\circ} + \frac{RT}{F} \ln \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Cu}^+]} = E_{12f}^{\circ} + \frac{RT}{F} \ln \frac{[\text{Cu(II)}]}{[\text{Cu(I)}]} \quad (5)$$

$$E_{12f}^{\circ} = E_{12f}^{\circ} + \frac{RT}{F} \ln \frac{(1 + \beta_2^{\text{I}} [\text{Cl}^-]^2 + \beta_3^{\text{I}} [\text{Cl}^-]^3)}{(1 + \beta_1^{\text{II}} [\text{Cl}^-] + \beta_2^{\text{II}} [\text{Cl}^-]^2 + \dots)} \quad (6)$$

gdzie E_{12}° oznacza standardowy potencjał pary redox $\text{Cu}^{2+} - \text{Cu}^+$, natomiast E_{12f}° oznacza potencjał formalny pary $\text{Cu(II)} - \text{Cu(I)}$. Analogicznie można obliczyć teoretyczną wartość "stałej" równowagi reakcji (1) w funkcji stężenia jonów chlorkowych:

$$K' = K \frac{(1 + \beta_2^{\text{I}} [\text{Cl}^-]^2 + \beta_3^{\text{I}} [\text{Cl}^-]^3)^2}{1 + \beta_1^{\text{II}} [\text{Cl}^-] + \beta_2^{\text{II}} [\text{Cl}^-]^2 + \dots} \quad (7)$$



Rys.1 Zależność obliczonych (linia ciągła) i doświadczalnych potencjałów formalnych w układzie $\text{Cu} - \text{Cu(I)} - \text{Cu(II)}$ od stężenia Cl^- .

Fig.1 Dependence of calculated (continuous line) and experimental values of formal potentials in the system $\text{Cu} - \text{Cu(I)} - \text{Cu(II)}$ on Cl^- concentration.

Na Rys.1 przedstawiono doświadczalne zależności potencjałów formalnych E_{12f}° , E_{01f}° , E_{02f}° od stężenia jonów chlorkowych - wyznaczone przez Małyszkę (1978) oraz wartości obliczone na podstawie wzoru (6) (i analogicznych wzorów dla pozostałych potencjałów formalnych) przyjmując

następujące wartości stałych trwałości kompleksów:

$$\begin{array}{ll} \beta_2^I = 3,02 \cdot 10^5 \text{ M}^{-2} & \beta_3^I = 8,46 \cdot 10^4 \text{ M}^{-3} \quad (\text{Fritz, 1980}) \\ \beta_1^{II} = 4,0 \text{ M}^{-1} & \beta_2^{II} = 4,7 \text{ M}^{-2} \\ \beta_3^{II} = 2,0 \text{ M}^{-3} & \beta_4^{II} = 0,23 \text{ M}^{-4} \quad (\text{Khan, 1976}) \end{array}$$

Powyższe dane dotyczą temperatury 25°C. W zakresie stężeń Cl^- do ok. 1M istnieje dobra zgodność wyników przewidywanych teoretycznie z doświadczalnymi. Ze wzoru (7) wynika również bardzo silna zależność "stałej" równowagi K' od stężenia jonów chlorkowych - np. w roztworze o $[\text{Cl}^-] = 1\text{M}$, stała $K' = 6,3 \cdot 10^5 \text{ M}$. W takich warunkach należy oczekiwać znacznie szybszej korozji siarczku z udziałem jonów miedziowych jako depolaryzatora z uwagi na szybkie "usuwanie" akwokompleksów miedziowych przy powierzchni elektrody na skutek ich przechodzenia w chlorokompleksy.

2. Równowaga w układzie $\text{Cu}_x\text{S} - \text{Cu}^+ - \text{Cu}^{2+}$ w roztworach chlorkowych

W przypadku gdy w kontakcie z jonami miedzi dwuwartościowej pozostaje nie miedź metaliczna lecz siarczek miedzi w układzie ustali się równowaga:

$$K'' = \frac{[\text{Cu(I)}]^2}{[\text{Cu(II)}][\text{Cu}^0]} \quad (8)$$

Wartość $[\text{Cu}^0]$ można przyjąć formalnie jako aktywność miedzi w niestechiometrycznym siarczku miedzi. Na podstawie eksperymentów anodowego roztwarzania siarczku miedzi w roztworach chlorkowych przeprowadzonych przez Parikha i Liddella (1988) na wirującej elektrodzie dyskowej z pierścieniem autorzy ci postulują tworzenie się w obszarze niewielkich nadpotencjałów anodowych formy Cu(I) , która następnie ulega anodowemu utlenieniu do Cu(II) . Stosując przyjęty poprzednio formalizm, czyli traktując siarczek miedzi jak np. amalgamat o odpowiednio niższej aktywności miedzi Cu^0 , parę procesów redox odpowiedzialnych za ustalenie się równowagi (9) można zapisać w postaci:



razem z równowagami kompleksowania (3) i (4). W czasie bezprądowej korozji reakcja (9) przebiegać będzie w kierunku katodowym natomiast reakcja (10) w kierunku anodowym.

3. Aparatura i odczynniki

W pomiarach przeprowadzonych na siarczku miedzi stosowano elektrodę w postaci dysku o średnicy 4,5 mm i grubości 5mm wyciętą z minerału syntetycznego o składzie $\text{Cu}_{1.86}\text{S}$ (Nowak, 1984). Dysk został włożony w obudowę teflonową natomiast kontakt elektryczny zapewniono przez docisk do wewnętrznej powierzchni elektrody wiązki cienkich drutów miedzianych. Urządzenie wirującego dysku pozwalało na zmianę prędkości obrotowej w zakresie do ok. 95 rad s^{-1} przy czym prędkość obrotów kontrolowano w trakcie pomiaru przez sygnał fotokomórki, który zamieniony przez przetwornik analogowo-cyfrowy na postać cyfrową zapisywany był przez komputer. Przy pomiarze potencjału elektrody siarczkowej i elektrody redox w czasie korozji dysku siarczkowego sygnał z obu elektrod wybierany naprzemiennie przez przełącznik czasowy kierowano na potencjostat (w celu wzmocnienia sygnału) a następnie na kartę przetwornika analogowo cyfrowego. Dane w postaci cyfrowej rejestrowano i przetwarzano przez komputer PC XT. We wszystkich pomiarach stosowano roztwory o stałym stężeniu kwasu solnego 0,01M i stałym sumarycznym stężeniu jonów chlorkowych 0,1M utrzymywanym przez dodatek odpowiedniej ilości KCl. Wobec niewielkich stężeń CuCl_2 (max 0,01M można przyjąć w przybliżeniu zachowanie stałości siły jonowej roztworów. Stosowane roztwory sporządzano przez rozpuszczenie odpowiedniej naważki odczynników klasy cz.d.a. w wodzie oczyszczanej przez katalityczną pirodestylację (Conway, 1973). Jako elektrodę odniesienia stosowano we wszystkich pomiarach nasyconą elektrodę kalomelową. Wszystkie pomiary prowadzone były w naczyniach termostatowanych w temperaturze $25 \pm 0,2^\circ\text{C}$. Pomiary były prowadzone w roztworach odtlenionych przez przedmuchiwanie argonu, z którego usunięto ślady tlenu przez przepuszczenie przez katalizator miedziowy w temperaturze 190°C .

4. Wyznaczanie potencjału formalnego układu redox $\text{Cu(II)}/\text{Cu(I)}$

Celem tych pomiarów było sprawdzenie możliwości zastosowania platynowej elektrody redox do wyznaczania stosunku stężeń miedzi na obu stopniach utlenienia w zakresie stężeń przewidywanych dla pomiarów korozji. Pomiar przeprowadzano w termostatowanym naczyniu o części anodowej oddzielonej kluczem elektrolitycznym w celu zminimalizowania mieszania się obydwu roztworów. Przez roztwór chlorku miedziowego przepuszczano wstępnie tlen przez 12 godzin w celu utlenienia śladów jonów miedziawych. Następnie przez roztwór przepuszczano argon przez godzinę przed rozpoczęciem pomiaru i w trakcie pomiaru co równocześnie

zapewniało mieszanie katodowej części roztworu. W części katodowej naczynia pomiarowego umieszczona była nasycona elektroda kalomelowa i elektroda platynowa pełniąca naprzemiennie rolę katody i elektrody redox, natomiast w drugiej części naczynia znajdowała się platynowa anoda. Katodę okresowo polaryzowano stałym potencjałem -100 mV względem NEK rejestrując równocześnie prąd redukcji jonów miedziowych. Krzywą całkowano numerycznie dla wyznaczenia ładunku redukcji. Następnie rejestrowano ustalanie się potencjału elektrody redox związane z wyrównywaniem się stężeń w całej objętości katodowej i odczytywano wartość stacjonarną potencjału. Dla danego stężenia wyjściowego CuCl_2 przeprowadzano kilka kolejnych cykli redukcji. Wartości potencjałów formalnych obliczono przez ekstrapolację zależności potencjału od łącznego ładunku redukcji do wartości ładunku odpowiadającego stężeniu Cu(I) równemu wyjściowemu stężeniu Cu(II) zgodnie z zależnością:

$$E_n = E_{12f}^0 + 0,059 \lg(\text{Cu(II)}) + 0,059 \lg \frac{FV}{Q_n} \quad (11)$$

gdzie F oznacza stałą Faradaya, V objętość roztworu katodowego a Q_n sumaryczny ładunek po n cyklach redukcyjnych.

Wyznaczone w ten sposób wartości potencjału E_{12f}^0 wynosiły dla roztworów o stężeniu wyjściowym CuCl_2 równym 10^{-2} M, 10^{-3} M, 10^{-4} M odpowiednio 203 ± 1 mV, 207 ± 2 mV i 195 ± 2 mV.

5. Pomiar potencjału korozyjnego i szybkości korozji siarczku

Pomiar szybkości korozji siarczku prowadzono przy trzech stężeniach chlorku miedziowego 10^{-4} M, 10^{-3} M i 10^{-2} M. Ograniczono się do stosunkowo niskich stężeń depolaryzatora aby nie przekroczyć takiej szybkości korozji, przy której transport miedzi w siarczku nie będzie nadążał za szybkością przechodzenia miedzi do roztworu czyli by zachować stałą wartość aktywności miedzi w fazie siarczkowej przy powierzchni międzyfazowej. Do obliczania szybkości korozji wykorzystano wartości potencjału elektrody Pt_{redox} po ustaleniu się stanu stacjonarnego po każdorazowej zmianie prędkości obrotów dysku. Po przeliczeniu wartości potencjału na wartości stężenia Cu(I) - zmiana stężenia w czasie w stanie stacjonarnym wyrażała się linią prostą. Z nachylenia $\frac{dc}{dt}$ prostych regresji obliczano szybkość korozji wyrażając ją jako gęstość prądu korozji (w przeliczeniu na geometryczną powierzchnię elektrody):

$$i_{\text{cor}} = \frac{dc}{dt} \left) \frac{VF}{S} \quad (12)$$

gdzie V - objętość roztworu ługującego

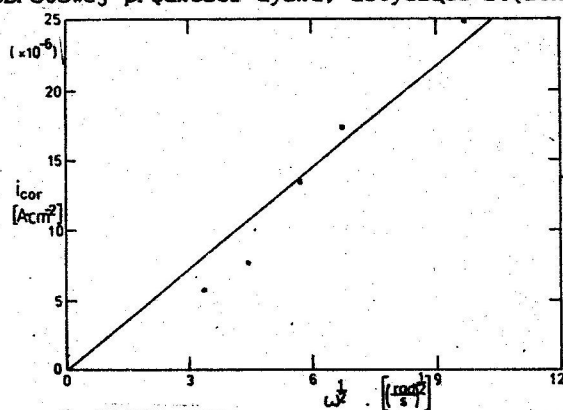
F - stała Faradaya

S - powierzchnia geometryczna elektrody

Współczynniki korelacji prostych były prawie we wszystkich przypadkach większe od 0.97.

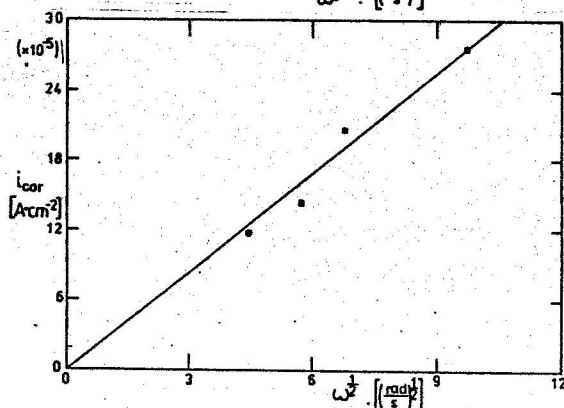
8. Dyskusja

Otrzymane doświadczalne wartości potencjałów formalnych dla stężeń 10^{-2} M i 10^{-3} M CuCl_2 wykazują zgodność w zakresie średniego błędu kwadratowego, a także z wartością otrzymaną przez Małyszke (1978) dla 0.01 M CuCl_2 . Wartość zmierzona przy stężeniu 10^{-4} M CuCl_2 jest o ok. 10 mV niższa, co nie mieści się już w zakresie średniego błędu kwadratowego. Wartościami tymi posłużono się przy obliczaniu stężenia Cu(I) na podstawie potencjału redox podczas badania szybkości korozji siarczku. Wartości prądu korozji przedstawione w funkcji pierwiastka z obrotowej prędkości dysku, dotyczące stężeń 10^{-4} i 10^{-3} M CuCl_2 (Rys. 2, 3)



Rys. 2. Zależność prądu korozji od pierwiastka prędkości katodowej dysku w roztworze o stężeniu CuCl_2 wynoszącym 10^{-4} M

Fig. 2 Dependence of the corrosion current on square root of the disc angular velocity in solution of CuCl_2 concentration 10^{-4} M.



Rys. 3. Zależność prądu korozji od pierwiastka prędkości katodowej dysku w roztworze o stężeniu CuCl_2 wynoszącym 10^{-3} M

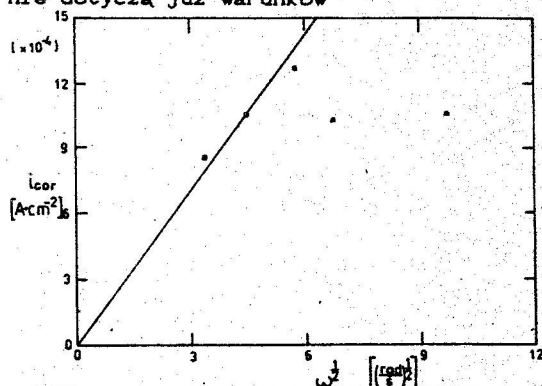
Fig. 3 Dependence of the corrosion current on square root of the disc angular velocity in solution of CuCl_2 concentration 10^{-3} M.

wykazują wzrost szybkości korozji z ω^{-1} . Zależność ta jest bliska liniowej, co wskazywałoby na dyfuzyjne (w fazie ciekłej) ograniczenie szybkości korozji. Przy wzroście stężenia utleniacza (CuCl_2) o rząd wielkości szybkość korozji wzrasta średnio (dla różnych szybkości dysku)

również o rząd wielkości co wskazuje na reakcję pierwszego rzędu względem CuCl_2 . Należy nadmienić, że wartości potencjału korozyjnego siarczku dla powyższych stężeń osiągały szybko wartość stacjonarną po każdorazowej zmianie prędkości obrotów dysku. Przy stężeniu 10^{-2}M CuCl_2 potencjał korozyjny wykazywał stały wzrost w czasie, co przy ustalonych warunkach hydrodynamicznych i przy malejącym potencjale redox roztworu na skutek stałego wzrostu stężenia Cu(I) , może być związane wyłącznie ze spadkiem aktywności miedzi w powierzchniowej warstwie siarczku. Oznacza, to że przy tych wartościach prądu korozji dyfuzja miedzi w fazie siarczkowej nie nadąża już za szybkością wyługowywania miedzi. Stąd też zarówno wartości prądu korozji (Rys. 4) jak i potencjału korozyjnego (Rys. 5) dla stężenia 10^{-2}M CuCl_2 nie dotyczą już warunków

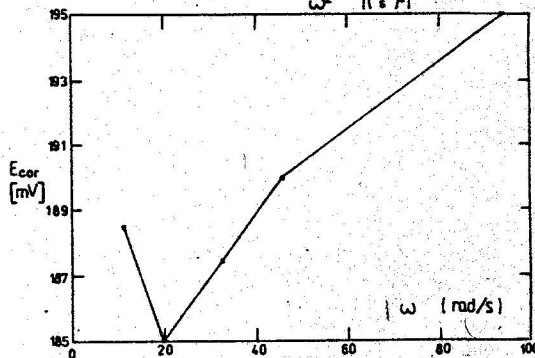
Rys. 4 Zależność prądu korozji od pierwiastka prędkości kątowej dysku w roztworze o stężeniu CuCl_2 wynoszącym 10^{-2}M .

Fig. 4 Dependence of the corrosion current on square root of the disc angular velocity in solution of CuCl_2 concentration 10^{-2}M .



Rys. 5 Zależność potencjału korozji od prędkości kątowej dysku w roztworze o stężeniu CuCl_2 wynoszącym 10^{-2}M .

Fig. 5 Dependence of the corrosion potential on the disc angular velocity in solution of CuCl_2 concentration 10^{-2}M .



quasistacjonarnych i to może być przyczyną zdecydowanie odmiennego charakteru tych krzywych w porównaniu z analogicznymi krzywymi dla stężeń niższych.

7. Podziękowanie

Praca została sfinansowana z funduszy Problemu CPBP 03-08.

8. Literatura

- Conway B.E., Angerstein-Kozłowska H., Sharp B.W.A., Criddle E.E.,
Anal.Chem., 54 (1973) 1331
- Fritz J.J., J. Phys. Chem., 84(1980) 2241
- Khan M.A., Schwing-Weill M.J., Inorg. Chem., 15 (9) (1976) 2202.
- Małyszko J., Rozprawa habilitacyjna, Wyższa Szkoła Rolniczo -
Pedagogiczna, Siedlce 1978.
- Nowak P., Barzyk W., Pomianowski A., J. Electrochem. Soc., 171(1984) 355.
- Parikh, R.S., Liddell K.C., Proc. Intern. Symp. on Electrochemistry in
Mineral and Metal Processing II, Pennington 1988, s. 325
- Tindall G.W., Bruckenstein S., Anal.Chem., 40, 1402 (1968)

ABSTRACT

P. Wandzilak, 1990. Kinetics of leaching of non-stoichiometric cuprous sulfide in complexing medium. Physicochemical Problems Mineral Processing, 22; 67-74 (polish text)

In the presence of chloride ions, a strong complexing agent for cuprous ions, the equilibrium of reaction $\text{Cu} + \text{Cu(II)} \rightarrow 2 \text{Cu(I)}$ is shifted to the right hand side. Formal potential of the system $\text{Cu(II)}/\text{Cu(I)}$ has been determined experimentally. Dependence of copper leaching rate from cuprous sulfide on disc rotation speed and concentration of depolarizer has been measured and mechanism of the reaction proposed.

СОДЕРЖАНИЕ

П.Вандзилек, 1990. Кинетика выщелачивания меди из сульфида меди в комплексирующей среде. Физикохимические вопросы обогащения, 22; 67-74.

В присутствии хлор-ионов, прочно комплексирующих ионы одновалентной меди, равновесие реакции $\text{Cu} + \text{Cu(II)} \rightarrow 2 \text{Cu(I)}$ смещено в направлении Cu(I) . В работе определено формальный окислительно-восстановительный потенциал системы $\text{Cu(II)}/\text{Cu(I)}$ и измерены зависимости скорости выщелачивания меди из сульфида меди от скорости вращения диска и концентрации деполаризатора. Предложено механизм реакции.