

Jerzy SZCZYPA
Władysław JANUSZ
Marta SZYMULA

Zakład Radiochemii i Zastosowań Radioizotopów
Instytut Chemii UMCS w Lublinie

ELEKTRYCZNE EFEKTY AKTYWACJI WĘGLANÓW CYNKU JONAMI SIARCZKOWYMI I MIEDZIOWYMI

Wstęp

Węglanowe minerały cynku - smitsonit, hydrocynkit stanowią mogące źródło pozyskiwania tego metalu. Bardzo często minerały te towarzyszą sfalerytom jako utlenione formy rudy cynkowo-siarczkowej. Z tego względu, celowa technologicznie jest kolektywna flotacja obu form mineralnych, siarczkowej i utlenionej za pomocą ksantogenianów. Na obecnym etapie rozwoju technologii wzbogacania, te utlenione minerały nie są pozyskiwane i pozostają w odpadach. Jakkolwiek czynione były próby kolektywnej flotacji tych minerałów łącznie z siarczkami cynku, drogą siarczowania i aktywacji jonami miedzi, to jednak do tej pory problem ten nie został rozwiązany od strony technologicznej. Główna trudność w prowadzeniu tego procesu leży w tym, że węglany cynku aktywują się bardzo ciężko. Badania nad tym problemem były prowadzone jednakże jedynie drogą prób flotacji. Problem aktywacji powierzchni nie był rozpatrywany od strony fizykochemicznej.

W procesach aktywacji ważną rolę odgrywa elektryczny stan powierzchni mineralnej, a w szczególności jej ładunek.

Ładunek elektryczny limituje procesy aktywacji i na odwrót, aktywacja minerału wywołuje zmiany jego ładunku powierzchniowego. Konsekwencją jest wpływ tego parametru elektrycznego powierzchni na sorpcyjne procesy zbieraczy flotacyjnych, a co za tym idzie, proces flotacji. Elektrochemiczna charakterystyka powierzchni minerału jest zatem istotnym parametrem badań z zakresu fizykochemii powierzchni.

Badania nad procesami aktywacji i formowanie się ładunku elektrycznego powierzchni prowadzono na dwóch węglanach cynku - obojętnym ZnCO_3 i zasadowym $\text{Zn}_5(\text{OH})_6(\text{CO}_3)_2$. Związki te występują w polskich rudach cynkowych w postaci drobnoizomorfizowanych utworów i w znacznym rozproszeniu. Stąd trudność w pozyskiwaniu odpowiednich okazów mineralogicznych

do badań fizykochemicznych.

Mając powyższe na uwadze, do badań użyto węglanów syntetycznych posiadających, jak wykazały badania strukturalne, postać hydrocynkitu i smitsonitu⁴⁾.

Analiza termodynamiczna wykazuje, że w roztworach wodnych, obojętny węglan cynku winien przechodzić w hydrocynkit⁵⁾. Na odwrót, prowadząc rekrystalizację hydrotermalną, można w pewnych warunkach otrzymać z hydrocynkitu smitsonit⁴⁾. Wynika stąd, że obie formy mineralne mogą w sobie wzajemnie przechodzić i dlatego wydaje się jasnym fakt występowania obu tych związków w złożach cynkowo-olowiowych.

Część doświadczalna

Badania procesów aktywacji i formowania się ładunku elektrycznego powierzchni smitsonitu i hydrocynkitu prowadzono poprzez pomiary adsorpcji jonów siarczkowych i miedziowych, a także miareczkowanie potencjometryczne odpowiednich osadów w środowisku wyżej wspomnianych jonów.

Należy podkreślić, że takie procesy aktywacji można rozpatrywać niezależnie. Droga do aktywacji powierzchni mineralnej może bowiem prowadzić poprzez upodobnienie węglanu cynku do powierzchni węglanu miedzi, lub też upodobnianie tych minerałów do siarczku cynku. Proces pierwszy w konsekwencji będzie analogiczny do aktywacji siarczkami malachitu, proces drugi prowadzi poprzez sfaleryt (ZnS) i jego aktywację jonami miedzi. Zamiennosc obu procesów może być bardzo istotnym parametrem dla wzbogacania.

Pomiary potencjometryczne przeprowadzono w izolowanym od atmosfery naczynku teflonowym - przy użyciu pH-metru f-my Radiometer-PHM-64, pozwalającego na wyznaczanie zmian pH z dokładnością do 0,001 jednostki. Elektrolitami inertnymi były roztwory $KClO_4$ i KCl . Wielkość adsorpcji specyficznej jonów kontrolowano w trakcie miareczkowania potencjometrycznego hydrocynkitu lub smitsonitu metodami radiometrycznymi. Sposób postępowania polegał na umieszczeniu osadu odpowiedniego węglanu w roztworze elektrolitu zawierającego jon aktywujący. Prowadząc miareczkowanie kwasowo-zasadowe osadu, określano jednocześnie zmiany aktywności jonu sorbującego się specyficznie.

Elektryczne efekty sorpcji jonów aktywujących
na zasadowym węglanie cynku

Elektryczne właściwości granicy faz; zasadowy węglan cynku - roztwór $KClO_4$, były badane już wcześniej techniką miareczkowania potencjometrycznego i pomiarów "efektu suspensji"⁵⁾. Wyznaczone w cytowanej pracy wartości ładunków są jednak, naszym zdaniem zaniżone ze względu na nieprawidłowo oszacowaną konsumpcję jonów związaną z rozpuszczalnością osadów.

Miareczkowanie osadów stosunkowo łatwo rozpuszczalnych typu $ZnCO_3$, $Zn_5(CO)_6(CO_3)_2$ w wodzie, doprowadza nie tylko do oszacowania ilości jonów wodorowych związanych z rozpuszczalnością, ale także z ich adsorpcją. Jest to spowodowane tym, że stężenie jonów własnych osadu jest o dwa, trzy rzędy wyższe niż stężenie jonów wodorowych, czy wodorotlenowych. Bardziej racjonalnym postępowaniem jest eliminacja rozpuszczalności poprzez miareczkowanie wobec zmiennych powierzchni osadów.

Wyniki miareczkowań wg. wyżej omówionego sposobu postępowania zostały przedstawione na rys. 1 w postaci zależności gęstości ładunku powierzchniowego w funkcji pH.

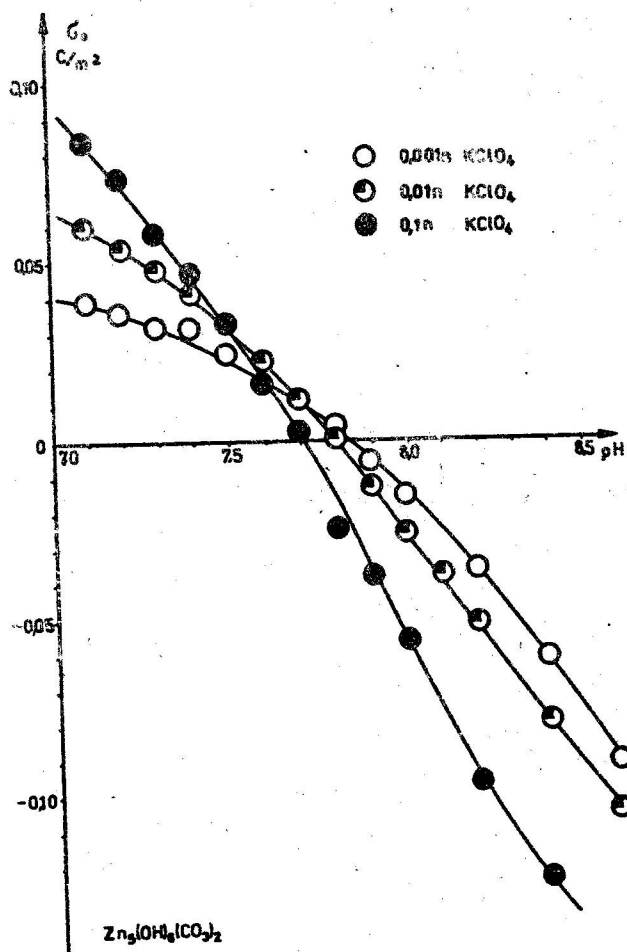
Uzyskane wielkości ładunków są porównywalne z wartościami otrzymanymi dla tlenków prostych, co można wyjaśnić przyjmując, że hydrocynkit jest solą o wysokim stopniu zasadowości. Stosunek hydroksylowych grup powierzchniowych do jonów Zn^{+2} jest w przypadku badanej soli podobny jak w ZnO ⁶⁾. Należy bowiem pamiętać, że obecne w hydrocynkicie grupy CO_3 nie odgrywają istotnej roli w kreowaniu ładunku powierzchniowego, co wynika z budowy krystalograficznej tej soli⁷⁾.

Wyznaczone rzeczywiste stałe jonizacji grup powierzchniowych hydrocynkitu metodą podwójnej ekstrapolacji⁸⁾ dla odpowiednich reakcji wynoszą;



Symbol - S, w powyższych równaniach oznacza powierzchnię. Może to być jon Zn^{+2} lub węgiel z grupy CO_3^{2-} .

Tak więc mamy w tym przypadku do czynienia z dwoma rodzajami centrów aktywnych - węglanowym i cynkowym. Jednakże ze względu na niski stopień jonizowania tych grup powierzchniowych, sięgający kilkunastu procent ogólnej ilości grup na powierzchni, przyjęto w wyliczeniach, że na jeden kation cynku w hydrocynkicie $Zn(OH)_{1,2}(CO_3)_{0,4}$ przypada jeden ładunek elementarny. Oznacza to przyjęcie, że reakcja powierzchniowa przebiega jedynie na grupach cynkanowych. Różnica między rzeczywistą zasadową i kwasową stałą dysocjacji grup powierzchniowych mieści się w

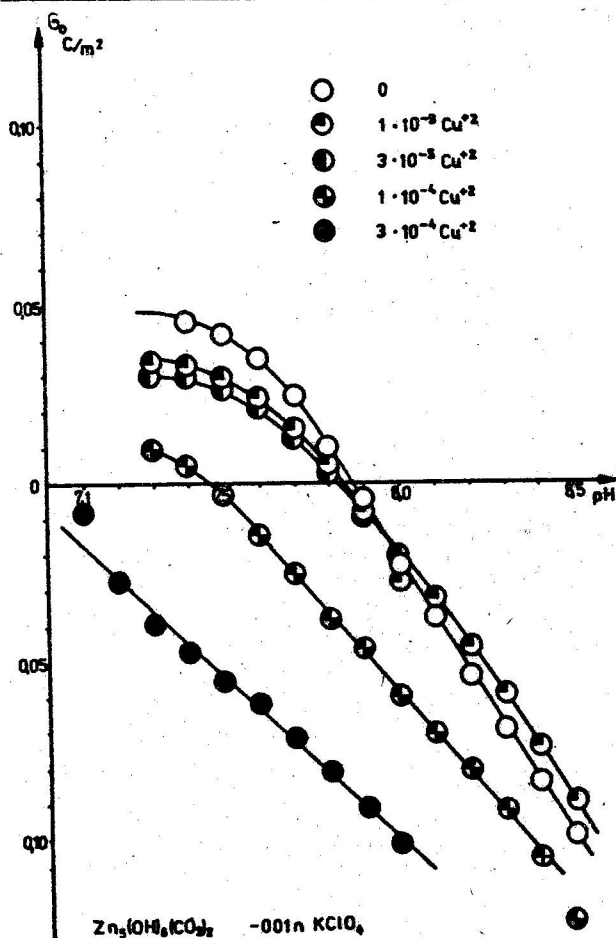


Rys. 1. Zależność gęstości ładunku powierzchniowego $Zn_5(OH)_6(CO_3)_2$ od pH w roztworze KClO₄

granicach błędu pomiaru. Jest ona o wiele mniejsza niż ma to miejsce w przypadku tlenku i wynosi $\Delta pK \approx 0$. Wartość ta wskazuje, że wg. teorii "Site Binding" potencjał powierzchniowy może być opisany równaniem Nernsta¹⁰⁾. Wyznaczone różniczkowe pojemności wewnętrznej warstwy pwe metodą podaną przez Schindlera⁹⁾ wynoszą dla badanego układu $124 \mu F/cm^2$ dla ładunków dodatnich powierzchni i $227 \mu F/cm^2$ dla wartości ujemnych. Takie wartości pojemności są charakterystyczne dla układów tlenkowych. Wyliczone na podstawie tych wartości odległości IHP (inner Helmholtz Plane - wew. pł. Helmholtza) od powierzchni osadu (przy założeniu, że

Rysunek 3 - przedstawia wpływ sorpcji jonów Cu^{+2} na zmiany ładunku powierzchniowego i położenie punktu pzc hydrocynkitu. Wpływ ten staje się widoczny już po przekroczeniu 10 procentowego pokrycia przeliczalną monowarstwą jonów Cu^{+2} . Położenie punktu pzc przesuwają się w kierunku kwaśnym, co wskazuje na wymianę jonów Cu^{+2} z powierzchniowymi jonami H^+ . Wyliczone na podstawie danych zawartych na rys. 3, stałe dysocjacji grup powierzchniowych wartości różniczkowej pojemności warstwy wewnętrznej, oraz odległości pomiędzy IHP, a powierzchnią osadu zamieszczono w tabeli I.

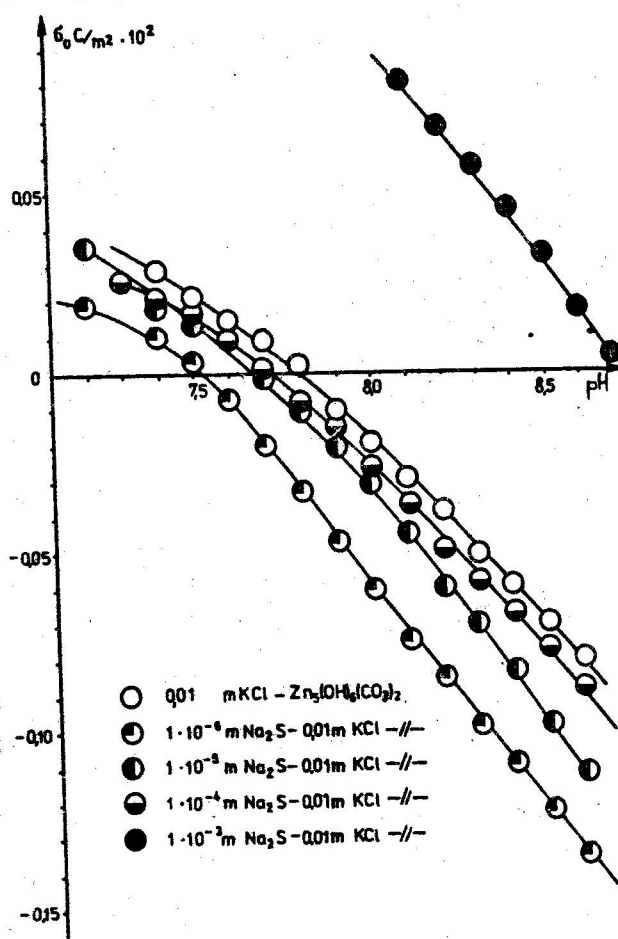
Z tabeli wynika, że ze wzrostem stopnia pokrycia powierzchni jonami miedzi, maleje pojemność różniczkowa warstwy wewnętrznej, oraz rośnie odległości pomiędzy płaszczyznami.



Rys. 3. Zależność gęstości ładunku powierzchniowego $\text{Zn}_5(\text{OH})_6(\text{CO}_3)_2$ od pH w 0,01 KClO_4 dla różnych stężeń początkowych miedzi

Tabela 1

Stężenie początkowe Cu^{2+}	0	$1 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-4}$
% monowarstwy	0	2,739	8,22	27,39	8,22
pK_1^{int}	$7,910 \pm 0,09$	7,862	$7,844 \pm 0,9$	7,528	-
pK_2^{int}	$7,891 \pm 0,1$	$7,833 \pm 0,14$	$7,84 \pm 0,14$	$7,463 \pm 0,27$	$6,936 \pm 0,27$
$C_1 [\mu\text{F}/\text{cm}^2]$	254,7	171,924	172,84	66,53	-
$C_2 [\mu\text{F}/\text{cm}^2]$	318,37	255,40	254,32	211,2	160,66
$a_1 \text{ \AA}$	0,20	0,30	0,30	0,77	-
$a_2 \text{ \AA}$	0,16	0,20	0,20	0,24	0,32

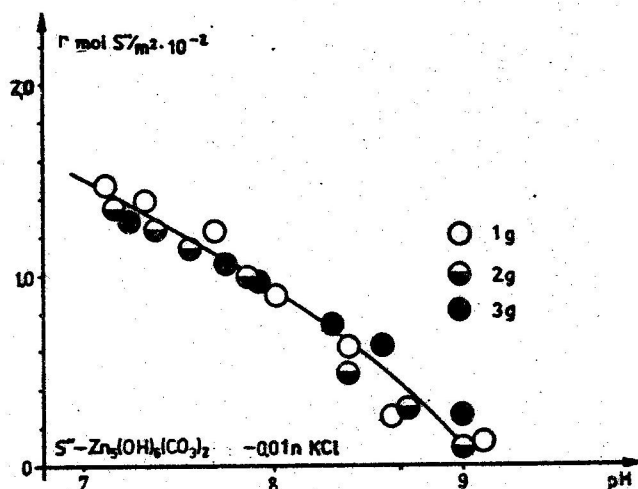


Rys. 4. Zależność gęstości ładunku powierzchniowego $\text{Zn}_5(\text{OH})_6(\text{CO}_3)_2$ od pH w 0,01 n KCl dla różnych stężeń początkowych jonów siarczkowych.

TABELA II

Stężenie	10^{-2} KCl	$1 \cdot 10^{-6}$ S	$1 \cdot 10^{-5}$ S	$1 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-3}$
% mono-warstwy	0	0,26	2,8	31	2,32
pK_{int}^1	$7,823 \pm 0,15$	$7,563 \pm 0,09$	$7,615 \pm 0,1$	$7,714 \pm 0,08$	$8,748 \pm 0,8$
pK_{int}^2	$7,794 \pm 0,17$	$7,549 \pm 0,19$	$7,606 \pm 0,09$	$7,735 \pm 0,17$	$8,728 \pm 0,08$
C_1 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$	1,25	112,7	150,4	201,3	262,78
C_2 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$	1,849	263,4	205,16	205,13	341,45
$d_1/\text{\AA}$	0,40	0,46	0,342	0,255	0,20
$d_2/\text{\AA}$	0,28	0,19	0,25	0,25	0,15

Wpływ specyficznej sorpcji jonów S^{-2} na ładunek powierzchniowy osadu przedstawia rys. 4, zaś tabela II charakterystyczne wielkości stałych dysocjacji grup powierzchniowych i odległości pomiędzy IHP a powierzchnią osadu.



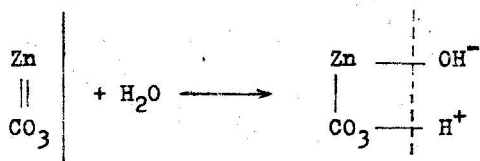
Rys. 5. Wpływ pH na Gęstość adsorpcji siarczku roztworu o stężeniu początkowym 10^{-5} mol/l na $Zn_5(OH)_6/CO_3/2$ w 0,01 n KCl

Rysunek 5 przedstawia przykładowo, zależność gęstości powierzchniowej jonów siarczkowych od pH aktywacji w roztworze KCl. Zależność sorpcji jonów siarczkowych od pH wskazuje na wymienny charakter tego procesu. Jon S^{-2} może tu ulegać wymianie z powierzchniowymi jonami OH^{-} lub CO_3^{-2} . Podczas tego procesu obserwuje się zmniejszenie odległości pomiędzy IHP a powierzchnią osadu, co świadczy, że wymianie z jonami S^{-2} ulegają grupy $-CO_3$.

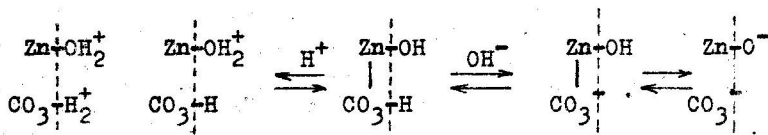
Podczas tego procesu nie obserwuje się wyraźnych zmian w położeniu punktu pzc, co jest dodatkowym potwierdzeniem przyjęcia takiego mechanizmu wymiany. Dopiero przy znacznych stężeniach jonów S^{-2} następuje wyraźne przesunięcie położenia punktu pzc w kierunku wyższych wartości pH (pH_{pzc} równa się 8,7). Zjawisko to związane jest z wymianą grup $-OH$ powierzchni osadu wobec wyczerpywania się niewielkich ilości grup $-CO_3$.

Elektryczne efekty sorpcji jonów aktywujących
na powierzchni obojętnego węglanu cynku.

Jak wspomniano we wstępie niniejszej pracy, obojętny węglan cynku jest w roztworze wodnym termodynamicznie niestabilny i winien przechodzić w zasadowy węglan cynku. Stąd początkowo własności ZnCO_3 utożsamiano z właściwościami węglanu zasadowego. Jednakże, jak wskazały badania, na powierzchni ZnCO_3 nie wykryto obecności najtrwalszej formy węglanowej jaką jest hydrocynkit. Węglan cynku jako sól słabego kwasu i słabej zasady powinien ulegać hydrolizie. Można tu wymienić następującą reakcję:



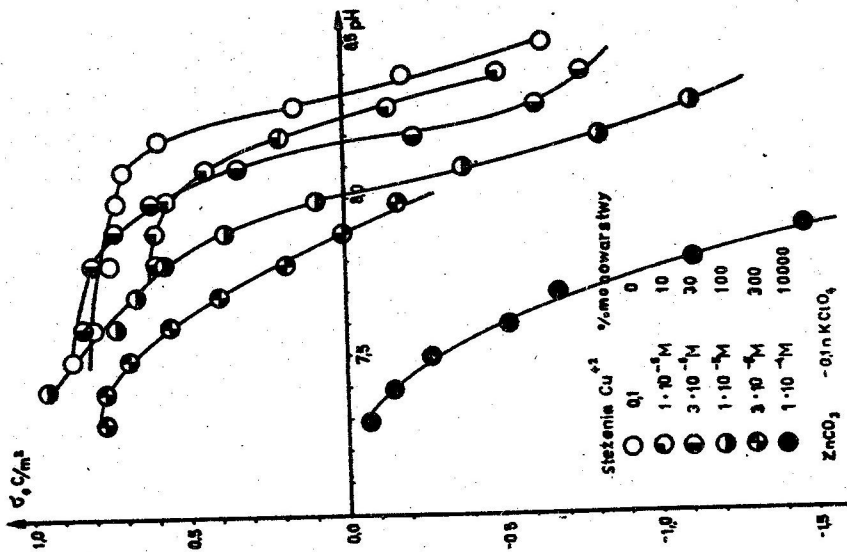
W jej wyniku powstają dwa rodzaje centrów zdolnych do przyłączenia lub odszczepiania jonów H^+ .



Z parametrów sieci krystalograficznej smitsonitu, oraz wymiarów jonowych wynika, że na jego powierzchni, w oparciu o powyższe reakcje, może być zgromadzony maksymalny ładunek równy $2,44 \text{ C/m}^2$. Jego wartość przewyższa odpowiednie wartości ładunków przyjętych dla powierzchni tlenków (ok. $1,2 \text{ C/m}^2$). Tak wysokie wartości ładunków były szacowane dla innych węglanów np. dla układu kalcyt - roztwór elektrolitu 11, 12/.

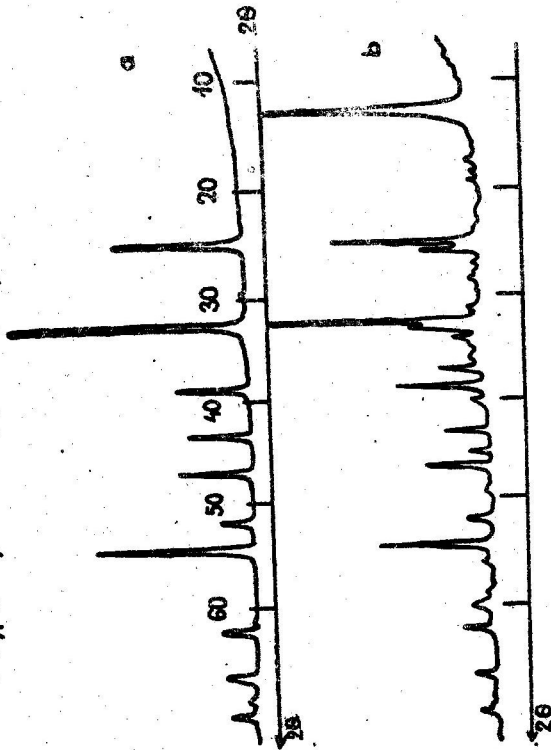
Przebieg zmian zobrazowanych na rys. 6 jest bardziej wyraźny niż to ma miejsce w przypadku hydrocynkitu, jakkolwiek sekwencja tych zmian jest analogiczna. Także w tym przypadku, specyficzna sorpcja jonów Cu^{+2} na powierzchni smitsonitu powoduje przesunięcie położenia pzc na skali jonów wodorowych. Wyliczenie rzeczywistych stałych dysocjacji grup powierzchniowych metodą ekstrapolacji liniowej jest w tym przypadku niemożliwe z tego powodu, że odpowiednie wartości ładunków, bliskie pzc, przekraczają 10 procentowe wartości ładunku maksymalnego.

Większe zmiany wywołane dodatkiem jonów Cu^{+2} są spowodowane mniejszą powierzchnią właściwą osadu obojętnego węglanu cynku. Przy wysokich stężeniach jonów Cu^{+2} , jak to wykazały badania rentgenograficzne, na powierzchni smitsonitu wytwarza się nowa faza (rys.7).

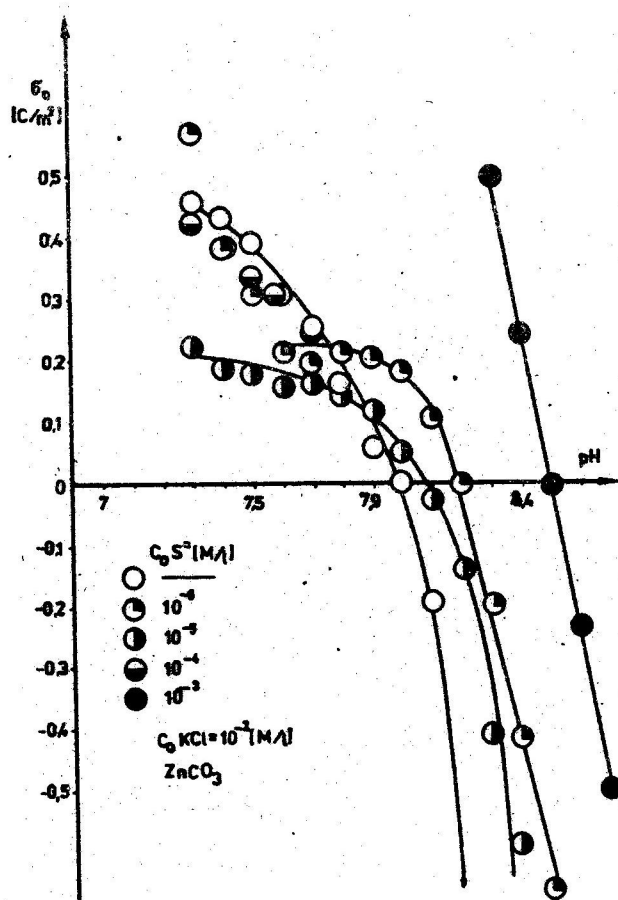


Rys. 6. Zależność gęstości ładunku początkowego ZnCO_3 od pH w 0,1 n KClO_4 wobec różnych stężeń początkowych miedzi

a dyfraktoqram ZnCO_3
b dyfraktoqram ZnCO_3 po aktywacji Cu^{+2}



Rys. 7. Dyfraktoqramy węglanu cynku



Rys. 8. Zależność gęstości ładunku powierzchniowego ZnCO_3 od pH w 0,01 n KCl dla różnych stężeń początkowych jonów siarczkowych.

Elektryczne efekty sorpcji jonów siarczkowych przedstawiono na rys. 8 jako zależność zmian ładunku powierzchniowego w funkcji pH, dla różnych stężeń siarczku w roztworze KCl jako elektrolicie nośnym. W zakresie stężeń od $1 \cdot 10^{-6}$ – $1 \cdot 10^{-4}$ mol/l jonów S^{2-} obserwuje się nieznaczne przesunięcie położenia pzc, a także niewielki wpływ tych jonów na wielkość ładunków powierzchniowych. Podobnie jak w przypadku hydrocytytu, wyliczone rzeczywiste stałe dysocjacji grup powierzchniowych, oraz różniczkowe pojemności warstwy wewnętrznej pwe przedstawiono w tab. III. Jak to wynika z tabeli, wartości rzeczywistych stałych dysocjacji są takie same, co wskazuje na możliwość zastosowania do wyliczeń potencjałów powierzchniowych tego układu równania Nersta. Ponieważ jednak, jak to

Tabela III

Stężenie początkowe S	0	10^{-6}	10^{-5}	10^{-4}	10^{-3}
pK_1^{int}	7,95	8,280	8,080	8,147	-
pK_2^{int}	8,00	8,200	8,079	8,145	-
$C_1 \mu F/cm^2$	3800	2096	1685	3059	-
$C_2 \mu F/cm^2$	28654	28654	39980	33062	-

wynika z tabeli, pojemności różniczkowe obszaru wewnętrznego pwe są bardzo wysokie, może to świadczyć o umieszczeniu płaszczyzny IHP w płaszczyźnie jonów potencjałotwórczych. Wskazywałoby to na ułożenie obu jonów bezpośrednio na powierzchni ciała stałego lub przenikaniu aktywującego jonu S^{-2} w głąb ciała stałego.

Zależność wielkości sorpcji jonów S^{-2} od pH dla smitsonitu wykazuje analogiczny przebieg jak w przypadku hydrocynkitu, a silne przesunięcie położenia punktu pzc obserwowane przy wysokich stężeniach siarczków, wskazuje na wymianę powierzchniowych grup -OH węglanu cynku na jony siarczkowe.

Podsumowanie

Przeprowadzone badania nad formowaniem się ładunku elektrycznego powierzchni hydrocynkitu i smitsonitu oraz wpływu jonów aktywujących, na zmiany ładunku i położenie punktu pzc można zreasumować następująco;

1. Elektrochemiczne zachowanie się zasadowego węglanu cynku jest analogiczne do tlenków prostych. Na obojętnym węglanie cynku wielkości obserwowanych ładunków są o wiele większe, co wskazuje, że nie można obu tych związków charakteryzować własnościami jedynie hydrocynkitu. Przeprowadzona analiza uzyskanych wyników pozwala na wyjaśnienie mechanizmu formowania się ładunku elektrycznego na tych granicach faz.
2. Specyficzna sorpcja jonów miedzi na obu osadach zmienia zarówno położenie punktu pzc jak i wielkości formowanych ładunków. Analogicznie wpływa na te parametry pwe jon siarczkowy, jednakże przesunięcie punktu pzc są odwrotne.
3. Sorpcja specyficzna jonów miedziowych i siarczkowych zmienia pojemność różniczkową wewnętrznego obszaru pwe. Jest to wynikiem zastępowania jonu potasowego i wodorowego zhydrolizowanym, o większym pro-

- mieniu, jonem miedzi. Analogicznie, lecz w odwrotnej sekwencji zmienia się pojemność wewnętrznego obszaru pwe w wyniku specyficznej sorpcji jonu SH^- , jako wynik zastąpienia jonów CO_3^{-2} lub ClO_4^- o większych promieniach, jonem SH^- posiadającym mniejszy promień jonowy.
4. Przeprowadzone badania elektrochemiczne można związać z procesami aktywacji smitsonitu i hydrocynkitu.

LITERATURA

1. Ray M., Quinze années de flottation des calamines, Rev. Ind. Minérale 47, (2), 105-20, 1965
2. Ray M., Sitia G., Raffinot P., Formanek V., Flotation of oxidized ores Trans. Am. Inst. Mining Met. Publ. 37688 in Mining Eng. 6, No 4, 416-20, 1954.
3. Yomada M., Shoji K., Onoda T., Shimoiizaka J., Flotation on zinc carbonate, Japan Kokai 7623, 403 (UB03B).
4. Neczaj-Hrusewicz J., Janusz W., Szczypa J., Some remarks on preparation of zinc carbonate, Gazz. Chem. Ital. 107, 461-466, 1977.
5. Neczaj-Hrusewicz J., Praca doktorska, UMCS Lublin 1975.
6. Blok L., De Bruyn Pl., The Ionic Double layer at the ZnO solution Interface, J. Coll. Inter. Sci 32, 527-538, 1970.
7. Ghose S., The crystal structure of hydrocykite $\text{Zn}_2(\text{OH})_6(\text{CO}_3)_2$, Acta Cryst. 17, 1051-1963, 1964.
8. James R.O., Davis J.A., Leckie J.O., Computer Simulation of the conductometric and potentiometric titrations of the surface groups on ionizable latexes, J. Colloid Interface Sci. 65, (2), 331-344, 1978.
9. Schindler P.W., Gamsjäger H., Acid - base reactions of TiO_2 - water interface and the point of zero charge of TiO_2 suspensions Kolloid Z u.z. Polymere 250, 759-763, 1972.
10. Wiese G.R., James R.O., Vates E., Lealy T.W., Electrochemistry of the Colloid Water Interface, Int. Rev. of Sci. Phys. Chem. Se. Two vol. 6 Butterworth Ltd. 1976.
11. Szczypa J., Równowagi układu kalcyt - roztwory elektrolitu, Roczniki Chemii 45, 1913, 1971.
12. Szczypa J., Monies A., Sprycha R., Some remarks on flocculation of calcium carbonate in aqueous suspensions with nonionic flocculant and electrical surface charge on flocculated particles, Coll. Polym. Sci. 254, 606-607, 1976.

ELECTRICAL EFFECTS OF ZINC CARBONATE ACTIVATION
WITH SULFIDE AND COPPER IONS

Mechanism of creation of surface electric charge as well as pzc of zinc carbonates of crystal structure smithsonite and hydrozincite was studied, as influenced by activation with sulphide and copper ions.

Electrochemical behaviour of the compounds suggests that properties of hydrozincite can not be regarded as representative for the two compounds. It has been found that specific adsorption of copper and sulphide ions onto the surface of the carbonates influences on the pzc, magnitude of surface electric charge and differential capacity of internal region of the double layer.

The electrochemical studies on activation of the carbonates can be related to floatability of smithsonite and hydrozincite.