

Wanda BARZYK*

PRZENIKANIE DOMIESZEK SREBRA DO SIECI NIESTECHIOMETRYCZNEGO SIARCZKU MIEDZIAWEGO I ICH WPŁYW NA KINETYKĘ SORPCJI KSANTOGENIANU

Przebadano przebieg pochłaniania jonów Ag^+ na ziarnach 60-75 μm syntetycznego siarczku miedziawego, $Cu_{1.86}S$. W ziarnach tych wykryto metodą dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego fazy z układu Cu-Ag-S. Przy użyciu mikrosondy elektronowej stwierdzono niejednorodny rozkład srebra przy powierzchni siarczku. Przebadano kinetykę pochłaniania ksantogenianu, EtXK, z roztworów o pH 9.5 i o kontrolowanym natlenieniu, na ziarnach czystego siarczku miedziawego oraz na identycznych próbkach, do których wstępnie wprowadzono odpowiednio ok. 0.1 lub też 2 % wag.-wag. srebra. Obecność domieszek srebra w siarczku obniżała znacząco szybkość korozyjnego wiązania ksantogenianu. Efekt ten przypisano podwyższeniu energii aktywacji dla etapu warunkującego proces, t.j. dla utleniania siarczku lub dla redukcji tlenu na jego powierzchni.

1. Wstęp

W ostatnich latach na czoło najważniejszych problemów przemysłowej przeróbki rud wysuwa się konieczność polepszania odzysku domieszkowych metali towarzyszących. Sporządzony w IMN w Gliwicach [Bortel i wsp., 1985] bilans zawartości tych metali w rudach miedziowych oraz w koncentratkach i szlamach, otrzymywanych w kilku zakładach przerobczych (Lubin, Polkowice, Rudna, Konrad), wskazuje, że spośród metali domieszkowych z największą wydajnością odzyskiwane są srebro i złoto. (I tak np. średnie uzyski tych metali w wymienionych zakładach przerobczych, w latach

*Instytut Katalizy i Fizykochemii Powierzchni PAN 30-239 Kraków

1982-83, wynosiły odpowiednio ok. 84 % i ok. 70 % , przy średnim uzysku miedzi ok. 89 %. Dotąd jednak nie udało się zapobiec przechodzeniu znacznej ilości srebra i złota do szlamów poflotacyjnych, z których dalszy odzysk jest znacznie utrudniony. Równocześnie w różnych zakładach przerobczych otrzymuje się znacząco różne uzyski srebra, a w szczególności złota, przy czym różnice te przekraczają ponad 30 % wartość średnią dla wszystkich zakładów.

Powyższe obserwacje pozwalają sądzić, że w przyszłości możliwe będzie doprowadzenie do lepszego odzyskiwania srebra i złota, a także innych metali towarzyszących, drogą optymalizowania warunków flotacji przy uwzględnianiu różnic składu poszczególnych partii rudy. Za najistotniejsze z powyższego punktu widzenia własności rudy należy uznać rodzaj skały płonnej oraz postać występowania metali towarzyszących (np. jako metal rodzimy, forma siarczkowa, tlenkowa, postać wtrąceń izomorficznych i.t.p.). Dostosowywanie warunków flotacji do składu rudy może być jednak podejmowane dopiero w oparciu o dostateczną znajomość fizykochemii powierzchni wzbogacanych minerałów oraz o znajomość wpływu domieszek poszczególnych metali na własności minerałów głównych. Tymczasem obecna wiedza na temat fizykochemii siarczków posiada szereg luk i nie jest w pełni usystematyzowana, a znajomość wpływu metali domieszkowych jest bardzo ograniczona. Stosunkowo najwięcej informacji można znaleźć w literaturze na temat procesów aktywowania pewnych minerałów siarczkowych jonami pewnych metali (Crundwell, 1988). Dotąd jednak, nawet dla najlepiej przebadanego pod tym kątem układu: ZnS/Cu^{2+} , brak jest w literaturze pełnej zgodności w tłumaczeniu mechanizmu aktywacji siarczków jonami metali domieszkowych (Ralston i wsp., 1981).

Z drugiej strony wiadomo, że powszechnym problemem badań nad własnościami powierzchni siarczków jest otrzymywanie znacząco różnych wyników w zależności od pochodzenia minerału, bądź w przypadku siarczków syntetycznych - od sposobu syntezy. Szereg przesłanek pozwala sądzić, że wspomniane różnice są w dużej mierze uwarunkowane różną zawartością metali domieszkowych w obszarze przypowierzchniowym siarczku. Jednak wobec złożoności układów : siarczek / tlen, ksantogenian, porównywanie wyników badań wykonywanych w różnych laboratoriach jest utrudnione. Dlatego też dla pełnego wyjaśnienia roli metali domieszkowych we flotacji konieczne jest przeprowadzenie systematycznych badań w możliwie ściśle zdefiniowanych układach : siarczek metalu / metal domieszkowy.

Wyżej omówione względy poznawcze i praktyczne skłoniły nas do podjęcia badań nad wpływem obecności domieszek srebra (a w najbliższej przyszłości również złota) na istotne dla flotowalności siarczku własności, t.j. podatność na utlenianie i sorpcję ksantogenianu. W badaniach tych wykorzystujemy szereg uzyskanych przez nas wcześniej

informacji o uwarunkowaniach kinetyki sorpcji ksantogenianu na czystym niestechiometrycznym siarczku miedziawym [Adamczyk i wsp., 1980, Barzyk i wsp., 1981, Barzyk, 1986, Pomianowski i Barzyk, 1987, Barzyk i Pomianowski, 1988]. Celem obecnych badań jest wykonanie pomiarów porównawczych dla próbek siarczku miedziawego, różniących się - w porównaniu z próbkami przebadanymi poprzednio - jedynie obecnością srebra w zakresie od ok. 0.1 do 2 % wagowo-wagowych.

2. Materiały

W badaniach użyto ziarn 60-75 μm syntetycznego siarczku miedziawego o składzie $\text{Cu}_{1.86 \pm 0.02}\text{S}$, otrzymanego w sposób opisany wcześniej [Barzyk i wsp., 1981]. Próbkę ziarn przebadano wstępnie metodą dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego w aparacie DRON-5, stosując promieniowanie linii K α lampy miedziowej. Analizę fazową ziarn prowadzono w oparciu o dyfraktogramy wzorcowe faz niestechiometrycznego siarczku miedziawego, zawarte w pracach Pottera II i Evansa, 1976, oraz Evansa, 1979, a także o wzorce ASTM dla : srebra metalicznego (4-0783), argentytu (15-77, 4-07740), akantytu (14-72), faz stromajerytu (9-499, 12-156, 12-152), makinstrytu (19-406) i jalpaitu (21-13360). Fazę główną zsyntezowanego siarczku, $\text{Cu}_{1.86}\text{S}$, stanowił djurleit, obok którego wykryto również domieszki chalkozynu jednoskośnego oraz metastabilnych faz chalkozynu tetragonalnego i heksagonalnego. Użyte również w badaniach ziarna o składzie $\text{Cu}_{2.00}\text{S}$ otrzymano z ziarn wyjściowych $\text{Cu}_{1.86}\text{S}$ przez doprowadzenie ich do równowagi z metaliczną miedzią, według metody opisanej we wcześniejszych pracach [Nowak i wsp., 1984, Barzyk i wsp., 1987, 1988]. Ziarna $\text{Cu}_{2.00}\text{S}$ zawierały chalkozyn jednoskośny z niewielką domieszką wyżej wspomnianych faz metastabilnych.

Próbki siarczku miedziawego domieszkowanego srebrem otrzymywano przez wstępne kontaktowanie ziarn o składzie $\text{Cu}_{1.86}\text{S}$ lub $\text{Cu}_{2.00}\text{S}$ z rozcieńczonymi roztworami AgNO_3 w 0.1 N H_2SO_4 . Ten sposób doboru próbek umożliwia precyzyjne określanie wpływu obecności domieszek srebra na przebieg badanych procesów.

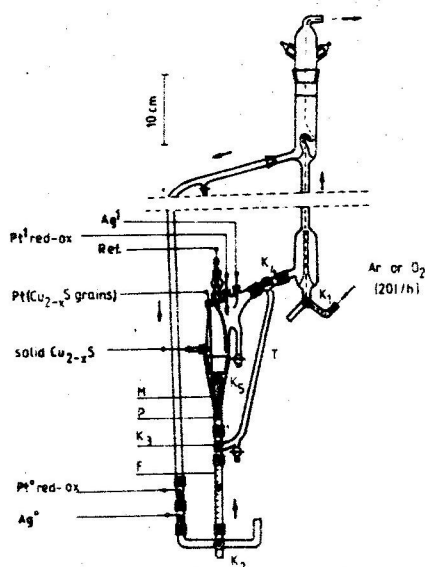
Strukturę powierzchni ziarn siarczku przebadano również pod mikroskopem elektronowym (Jeol JXA 50a). Otrzymano obrazy SEI (Secondary Electron Image) oraz widna EDS (Energy Dispersion Spectroscopy) promieniowania rentgenowskiego, emitowanego pod działaniem wiązki elektronów z objętościowych mikroobszarów przy powierzchni, których przekrój czynny od strony padania wiązki elektronów wynosił ok. 1 μm^2 , a głębokość penetracji mieściła się w granicach od 2 do 4 μm . Pomiar EDS przeprowadzano na wybranych ziarnach, typowych dla badanej próbki, w co

najmniej kilkunastu mikroobszarach powierzchni. Próbki do badań SEI i EDS nasypywano wprost na podkładkę pokrytą żywicą przewodzącą.

Wszystkie używane odczynniki (H_2SO_4 , CuSO_4 , Na_2SO_4 , H_3BO_3 , KNO_3) posiadały stopień czystości cz.d.a., bądź pochodziły z odważek analitycznych (AgNO_3 , NaOH). Etyloksantogenian potasu, EtXK, firmy Fluka był przekrystalizowany z czterochlorku węgla i strącony benzenem. Do sporządzania roztworów używano wody dwukrotnie destylowanej. Badania przeprowadzano w temperaturze pokojowej 19–25°C.

3. Aparatura i metodyka badań

Pomiary pochłaniania jonów Ag^+ na próbkach rozdrobnionego siarczku miedziawego, a także pomiary kinetyki sorpcji ksantogenianu, wykonano w aparaturze cyrkulacyjnej, przedstawionej na rys.1. Aparatura ta, będąca modyfikacją wcześniejszych modeli [Pomianowski i Leja, 1964, Pomianowski i wsp., 1975, Barzyk i Pomianowski, 1976], pozwala na wymuszanie cyrkulacji roztworu przez próbkę ziarn siarczku, M, umieszczoną w części aparatu będącej zmodyfikowaną rurką Hallimonda. Cyrkulacja roztworu wymuszana jest przepływem strumienia (ok. 20 l/godz.) dowolnego gazu przez część boczną, pełniącą rolę pompki ssącej. Konstrukcja ta pozwala



Rys.1. Schemat aparatu cyrkulacyjnego.

Fig. 1. Schematic diagram of the circulation apparatus.

na utrzymywanie stałego stopnia wysycenia roztworu cyrkulującego gazem używanym do wymuszania cyrkulacji. Stosując np. strumień argonu, wstępnie oczyszczonego ze śladów tlenu, lub też strumień samego tlenu, wykonywano pomiary w roztworach o minimalnej bądź też maksymalnej zawartości tlenu rozpuszczonego w roztworze.

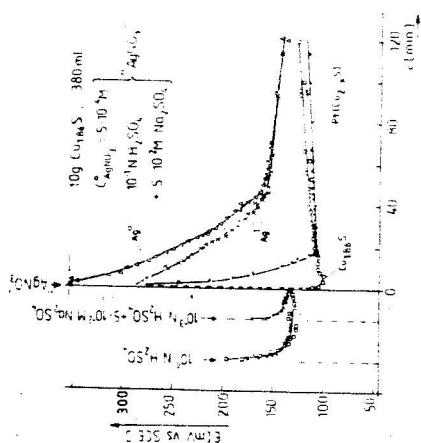
W aparacie umieszczano zestaw odpowiednich elektrod zaznaczonych na rys.1. W części mieszczącej próbkę ziarn znajdowała się stożkowa elektroda platynowa, która podczas cyrkulacji roztworu była praktycznie całkowicie zanurzona w warstwie ziarn - sfluidyzowanej przepływem roztworu. Elektrode tę nazywamy ziarnową i oznaczamy jako $Pt(Cu_{2-x}S)_x$. Ponad warstwą ziarn (w położeniu uniemożliwiającym bezpośredni kontakt z nimi) umieszczano również litą elektrodę z siarczku o składzie identycznym ze składem ziarn. Wprowadzano również elektrody platynowe red.-oks., usytuowane w strumieniu roztworu bezpośrednio przed wejściem (Pt^0) i po wyjściu z warstwy ziarn (Pt^1). W analogicznych położeniach umieszczano również elektrody srebrowe (odpowiednio Ag^0 i Ag^1), stosowane do potencjometrycznego oznaczania stężeń jonów Ag^+ w czasie ich pochłaniania na ziarnach siarczku. Elektrode odniesienia (Ref.) stanowiła elektroda siarczanowo-rtęciowa, wmontowana w kapilarę Lugina wypełnioną 1 M KNO_3 . (Wartości potencjału podajemy jednak zawsze w przeliczeniu względem nasyconej elektrody kalomelowej, NEK).

Należy tu podkreślić, że warunkiem sensownego przeprowadzenia badań nad reaktywnością powierzchniową siarczków jest zastosowanie odpowiedniej metodyki standaryzacji próbek w celu uzyskania powierzchni o możliwie największym stopniu czystości, o powtarzalnych właściwościach, a także o możliwie ustalonej wielkości. Próbki ziarn bezpośrednio przed właściwym pomiarem były wstępnie odmywane z produktów powierzchniowego utlenienia w strumieniu odtlenionego roztworu 0.1 N H_2SO_4 przez 30 min., po czym jeszcze standaryzowane w strumieniu odtlenionego roztworu podstawowego (10^{-2} M bufor boranowy o pH 9.5), również przez 30 min. (Roztwory przemywające wprowadzano przez krany K_2 i K_3 , a wyprowadzano przez kran K_5). Pierwszy kontakt świeżo odmytej próbki z roztworem reagenta (Ag^+ lub EtX^-) realizowano przez połączenie objętości (200 ml) odtlenionego roztworu podstawowego (zamkniętego wraz z próbka między kranami K_3 i K_4) z objętością (130 lub 180 ml) odtlenionego roztworu reagenta, wprowadzonego wcześniej do pozostałej części aparatu i poddanego wstępnie cyrkulacji w obiegu bocznym (poprzez część D).

4. Wyniki i ich omówienie

4.1. Przebieg pochłaniania jonów Ag^+ na siarczku miedziowym

Typowe przebiegi potencjału zestawu stosowanych elektrod w czasie cyrkulacji roztworu AgNO_3 przez próbkę ziarn $\text{Cu}_{1.86}\text{S}$ przedstawiono na rys. 2. Szybki spadek potencjału elektrod srebrowych (Ag^0 i Ag^1) w czasie tego doświadczenia świadczy o zużywaniu jonów Ag^+ w procesie zachodzącym przy powierzchni siarczku. W stosowanych warunkach temperatury i przepływu, już po ok. 30 min. potencjał tych elektrod osiągał wartości poniżej 200 mV wzgl. NEK, co odpowiada niemierzalnym potencjometrycznie stężeniom jonów Ag^+ (poniżej $5 \cdot 10^{-6}$ M). Warto zwrócić uwagę, że wartości potencjału elektrody Ag^0 odpowiadają uśrednionym stężeniom jonów Ag^+ w objętości aparatu, natomiast potencjał elektrody Ag^1 - stężeniom w strumieniu bezpośrednio po przejściu przez warstwę ziarn. Zatem różnice potencjału elektrod Ag^0 i Ag^1 - przy stałej szybkości cyrkulacji roztworu (70 ± 10 ml/min.) - odpowiadają obniżeniu stężenia jonów Ag^+ w strumieniu roztworu w obrębie sfluidyzowanej warstwy ziarn.



Rys. 2. Przebiegi potencjału elektrod: - Ag^0 i Ag^1 , litej siarczkowej - $\text{Cu}_{1.86}\text{S}$, oraz ziarnowej - $\text{Pt}(\text{Cu}_{2-x}\text{S})$, w czasie pochłaniania jonów Ag^+ na ziarnach $\text{Cu}_{1.86}\text{S}$.

Rys. 2. Variation of potential of the electrodes: silver - Ag^0 and Ag^1 , solid copper sulphide - $\text{Cu}_{1.86}\text{S}$, and grain copper sulphide - $\text{Pt}(\text{Cu}_{2-x}\text{S})$, during abstraction of Ag^+ ions by $\text{Cu}_{1.86}\text{S}$ grains.

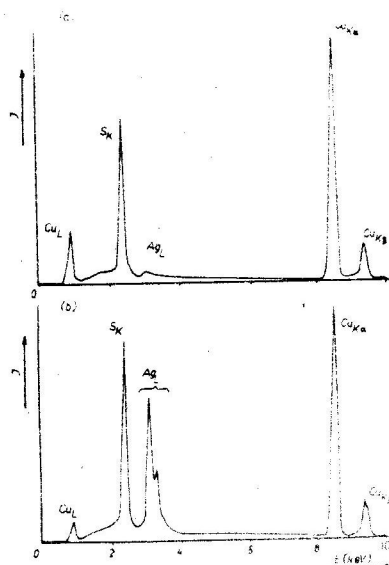
Badania dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego wykazały, że przy powierzchni siarczku kontaktowanego z jonami Ag^+ powstają fazy z układu Cu-Ag-S . W dyfraktogramach ziarn $\text{Cu}_{1.86}\text{S}$ kontaktowanych wstępnie z roztworami o stężeniu równym lub większym od $5 \cdot 10^{-4}$ M AgNO_3 , wykrywano - na tle układu refleksów charakterystycznych dla ziarn wyjściowych - refleksy γ -stromajerytu oraz innej, niezidentyfikowanej dotąd fazy, oznaczanej jako NFA. Natomiast w dyfraktogramach ziarn poddanych działaniu roztworów o niższym jeszcze stężeniu AgNO_3 , ok. $1 \cdot 10^{-4}$ M,

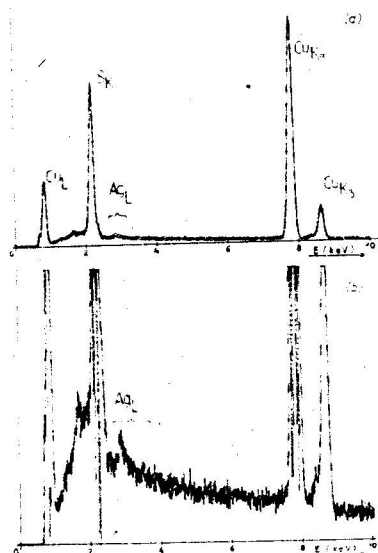
obserwowano pojawianie się tylko refleksów przypisanych fazie NFA.

Na rysunku 3 pokazano typowe widma EDS dla ziarn $\text{Cu}_{1.86}\text{S}$, które w doświadczeniu zilustrowanym na rys. 2, pochłonięty 0.03 mol Ag/mol siarczku, t.j. zawierały średnio 2 % wag.-wag. srebra. Widma te ("a" i "b") zarejestrowano odpowiednio w mikroobszarach powierzchni odległych o ok. 5 μm . Różne intensywności linii A_L w tych widmach wskazują na ponad 10-krotne różnice zawartości srebra w sąsiednich mikroobszarach przypowierzchniowej sieci siarczku. Analogiczne widma, w których intensywności linii A_L zmieniały się w zakresie zbliżonym do różnic obserwowanych na rys. 3 a i b, otrzymano w kilkudziesięciu przebadanych mikroobszarach powierzchni na wybranych ziarnach badanej próbki. Rysunek 4 pokazuje natomiast typowe widmo EDS rejestrowane w każdym z przebadanych kilkudziesięciu mikroobszarów powierzchni na ziarnach $\text{Cu}_{1.86}\text{S}$, które po pochłonięciu 0.009 mol jonów Ag^+/mol siarczku z roztworu o stężeniu początkowym $1.5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, zawierały średnio 0.6 % wag.-wag. srebra. Przy tak niskiej zawartości metalu domieszkowego, bliskiej dolnej granicy oznaczalności stosowaną metodą (0.5 %), nie było możliwe przy użyciu dostępnej aparatury prześledzenie różnic jego zawartości przy powierzchni siarczku. Niejednorodny rozkład srebra może być wynikiem różnej - w różnych mikroobszarach powierzchni - szybkości osadzania srebra, bądź też różnej szybkości oddyfundowywania jego atomów z powierzchni w głąb sieci krystalicznej siarczku.

Rys. 3. Widma fluorescencji rentgenowskiej, EDS, zarejestrowane w różnych mikroobszarach powierzchni ziarn $\text{Cu}_{1.86}\text{S}$, zawierających średnio 2 % wag.-wag. srebra. Widmo "a"-typowe dla mikroobszarów o najniższej zawartości srebra na powierzchni badanej próbki, "b"- dla najwyższej zawartości.

Fig. 3. Different microprobe X-ray fluorescence spectra, EDS, taken on $\text{Cu}_{1.86}\text{S}$ grain containing 2 % silver (by whole weight of the sample). Spectrum "a"- typical of microregions of the lowest content of silver at the surface, "b"- of the greatest content.



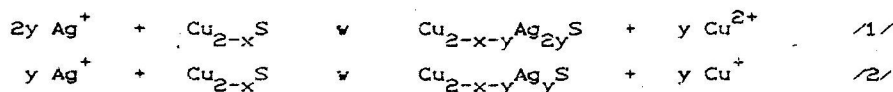


Rys. 4. Widma fluorescencji rentgenowskiej, EDS, charakterystyczne dla całej powierzchni ziarn $\text{Cu}_{1.88}\text{S}$ zawierających średnio 0.6 % wag.-wag. srebra. (Widma "a" i "b" wykonano w tym samym punkcie powierzchni przy dwóch różnych czułościach aparatury).

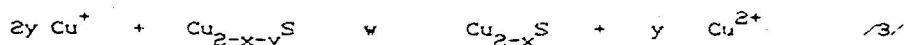
Fig. 4. Microprobe X-ray fluorescence spectra, EDS, characteristic of the whole surface of the $\text{Cu}_{1.88}\text{S}$ grains containing 0.6 % silver (by whole weight of the sample). Spectra "a" and "b" have been registered at two different sensitivities of the apparatus.

Uzyskane przez nas wyniki badań nad oddziaływaniem jonów Ag^+ z ziarnami Cu_{2-x}S można podsumować następująco:

1/ Jony Ag^+ przy powierzchni siarczku miedziawego ulegają zredukowaniu i wdyfundowaniu w jego sieć krystaliczną. Proces ten może przebiegać według jednej z dwóch możliwych reakcji wymiany:

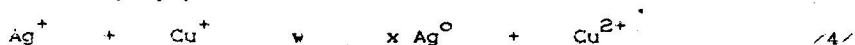


(Przybliżone wartości ΔG dla reakcji /1/ i /2/, obliczone na podstawie istniejących dotąd danych termodynamicznych, nie uwzględniających wielkości odstępstwa siarczku od składu ściśle stechiometrycznego, wynoszą odpowiednio : -12.43 i -1.88 kcal/mol [Nowak i Pomianowski, 1986]). Ustalenie, która z powyższych reakcji dominuje w badanym procesie, jest utrudnione na skutek nie dającego się wykluczyć udziału reakcji dysproporcjonowania jonów Cu^+ i Cu^{2+} , która w obecności siarczku miedziawego przebiega w myśl równania:



2./ Wstępne kontaktowanie siarczku miedziawego z roztworem prowadzi do rozpuszczenia pewnej ilości jonów Cu^+ , które z kolei ulegają reakcji dysproporcjonowania - /3/. Stąd po wprowadzeniu jonów Ag^+ do roztworu

wstępnie kontaktowanego z siarczkiem, pewna ich ilość (równoważna ilości jonów Cu^+ obecnych w roztworze) ulega szybkiej reakcji w objętości roztworu lub też przy powierzchni siarczku:



$$(\Delta G = -14,9 \text{ kcal/mol}).$$

Należy tu podkreślić, że w celu precyzyjnego pomiaru kinetyki procesu określonego równaniami /1/ i /2/, konieczne jest wyeliminowanie etapów doświadczenia, prowadzących do wstępnego wysycania roztworu przez siarczki jonami miedzi.

Warto jeszcze porównać przebiegi potencjału elektrody ziarnowej $\text{Pt}(\text{Cu}_{2-x}\text{S})$, oraz litej elektrody $\text{Cu}_{1,86}\text{S}$, zilustrowane na rys. 2. W etapie przemiany ziarn potencjał obu tych elektrod przyjmował zbliżone wartości ($\pm 5 \text{ mV}$). Największe różnice ujawniły się natomiast bezpośrednio po wprowadzeniu jonów Ag^+ . Potencjał litej elektrody $\text{Cu}_{1,86}\text{S}$ ulegał wówczas skokowemu obniżeniu o ok. 30 mV , po czym obserwowano nieznaczny wzrost tego potencjału z szybkością ok. 1 mV/godz. Wzrost ten miał miejsce zarówno w etapie pochłaniania jonów Ag^+ w zakresie stężeń mierzalnych potencjometrycznie, jak też w czasie dalszego kontaktowania ziarn z roztworem praktycznie nie zawierającym już jonów Ag^+ . W odróżnieniu od potencjału litej elektrody $\text{Cu}_{1,86}\text{S}$, potencjał $\text{Pt}(\text{Cu}_{2-x}\text{S})$ bezpośrednio po wprowadzeniu jonów Ag^+ wzrastał skokowo (o wielkość zależną od warunków doświadczenia), po czym szybko spadał aż do osiągnięcia wartości bliskiej potencjałowi litej elektrody $\text{Cu}_{1,86}\text{S}$, co następowało praktycznie już po przereagowaniu całej ilości jonów Ag^+ z roztworu. Znaczne różnice potencjału litej elektrody $\text{Cu}_{1,86}\text{S}$ i elektrody $\text{Pt}(\text{Cu}_{2-x}\text{S})$ w początkowym okresie pochłaniania jonów Ag^+ należy tłumaczyć mieszanym charakterem potencjału $\text{Pt}(\text{Cu}_{2-x}\text{S})$, który dopiero w momencie dochodzenia ziarn Cu_{2-x}S do równowagi z roztworem osiągał wartość identyczną, lub bardzo bliską, potencjałowi siarczku. Wyraźne maksimum potencjału $\text{Pt}(\text{Cu}_{2-x}\text{S})$, obserwowane w pierwszym okresie bardzo szybkiego pochłaniania jonów Ag^+ , należy wiązać z zaburzeniem równowagowych stężeń jonów Cu^+ i Cu^{2+} w roztworze na skutek przebiegu reakcji wymiany /1/ wzgl. /2/, przy równoczesnym przebiegu reakcji /3/.

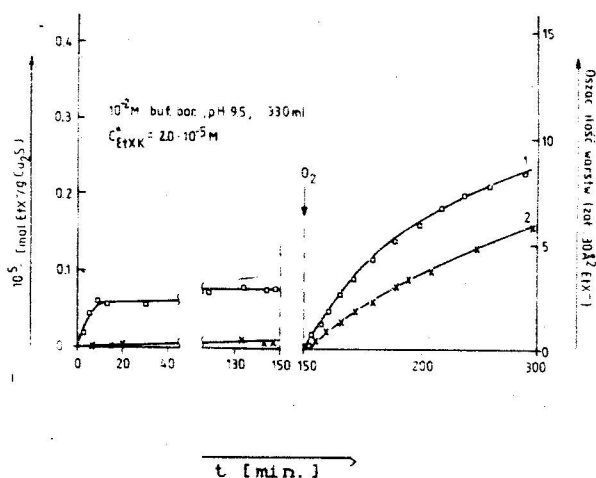
Skokowe obniżenie potencjału litej elektrody $\text{Cu}_{1,86}\text{S}$ w pierwszym momencie kontaktowania z jonami Ag^+ należy traktować jako sumę: /1/ spadku potencjału w wyniku wprowadzania srebra do sieci siarczku (t.j. metalu o niższym potencjale w porównaniu z miedzią), oraz /2/ wzrostu potencjału związanego z ubytkiem miedzi wymienianej na srebro w przypowierzchniowej sieci siarczku. W przypadku ziarn $\text{Cu}_{1,86}\text{S}$ można pominąć całkowicie wzrost potencjału związany z ubytkiem miedzi (który w omawianym doświadczeniu nie przekraczał $\Delta x = 0,03$). Składowa /2/ może

natomiast dominować w przypadku siarczku o składzie bardzo bliskim ściśle stechiometrycznemu – $\text{Cu}_{2.00}\text{S}$, w pobliżu którego nawet nieznaczne zmiany składu wywołują bardzo silne zmiany potencjału (ok. 100 mV w zakresie $\Delta x = 0.01$). Powolny wzrost potencjału $\text{Pt}(\text{Cu}_{2-x}\text{S})$ oraz litej elektrody $\text{Cu}_{1.86}\text{S}$, widoczny w końcowym etapie przebiegu pochłaniania jonów Ag^+ , jak i po jego zakończeniu, można tłumaczyć stopniowym obniżaniem stężenia srebra przy powierzchni, wskutek jego wdyfundowywania w głąb sieci krystalicznej siarczku.

4.2. Przebiegi pochłaniania ksantogenianu na ziarnach

Cu_{2-x}S domieszkowanych srebrem

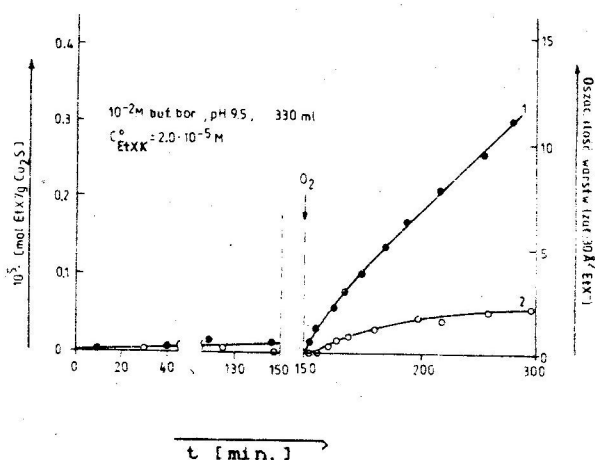
Na rys. 5 porównano przebiegi pochłaniania ksantogenianu na ziarnach $\text{Cu}_{1.86}\text{S}$ nie zawierających srebra (krzywa 1) oraz na identycznych ziarnach wstępnie przemytych przez 10 min. w strumieniu odtlenionego roztworu $2 \cdot 10^{-5} \text{ M AgNO}_3 + 10^{-1} \text{ N H}_2\text{SO}_4$ (krzywa 2).



Rys. 5. Przebiegi pochłaniania ksantogenianu na czystych powierzchniowo ziarnach $\text{Cu}_{1.86}\text{S}$ (krzywa 1) oraz na próbce identycznych ziarn, do których wstę nie wprowadzono średnio mniej niż 0.1% wag.-wag. srebra (krzywa 2).

Fig. 5. Xanthate abstraction by clean $\text{Cu}_{1.86}\text{S}$ grains (curve 1) and by sample of identical grains into which initially less than 0.1 % silver (by weight) has been introduced (curve 2).

Maksymalna ilość srebra, w rowadzonego do wnętrza siarczku w tym etapie doświadczenia nie przekraczała 0.1 %. Porównanie krzywych na rys. 5 wskazuje, że nawet tak krótkie, wstępne kontaktowanie z silnie rozcieńczonym roztworem AgNO_3 doprowadziło do znaczącego obniżenia podatności siarczku na sorpcję ksantogenu. Zmiany te ujawniły się zarówno w beztlenowym etapie kontaktowania ziarn z roztworem EtXK, jak i po rozpoczęciu wysycania roztworu tlenem.



Rys. 6. Przebiegi pochłaniania ksantogenu na czystych powierzchniowo ziarnach $\text{Cu}_{2.00}\text{S}$ (krzywa 1), oraz na próbce identycznych ziarn, do których wstępnie wprowadzono średnio 2 % wag.-wag. srebra (krzywa 2).

Fig. 6. Xanthate abstraction by clean $\text{Cu}_{2.00}\text{S}$ grains (curve 1) and by sample of the grains into which initially 2 % silver (by weight) has been introduced (curve 2).

Na rys. 6 porównano przebiegi pochłaniania ksantogenu na czystych ziarnach $\text{Cu}_{2.00}\text{S}$ (krzywa 1) oraz na próbce otrzymanej przez wprowadzenie do identycznych ziarn około 0.03 mola Ag / mol siarczku, co stanowi 2 % wag.-wag. (krzywa 2). Również ta próbka, w porównaniu z czystymi ziarnami $\text{Cu}_{2.00}\text{S}$, charakteryzowała się znacznie niższą szybkością pochłaniania ksantogenu w procesie korozyjnym, uwarunkowanym obecnością tlenu rozpuszczonego w roztworze. Mierzalny przebieg wiązania kolektora na tych ziarnach obserwowano dopiero po ok. 10 min. wysycania roztworu tlenem, podczas gdy na pozostałych próbkach przebieg tego

procesu rozpoczynał się bezpośrednio po wprowadzeniu tlenu do roztworu (por. rys. 5 i 6). Ponadto szybkość pochłaniania ksantogenianu na omawianej próbce spadała praktycznie do zera po ok. 2 godz. wysycania roztworu tlenem (Rys. 6), podczas gdy ziarna nie zawierające srebra wiązały ksantogenian tak długo dokąd w roztworze obecny był tlen. W momencie zahamowania procesu korozyjnego na omawianej próbce, wielkość sorpcji odpowiadała szacunkowo ok. 2 warstwom sorpcyjnym, podczas gdy ziarna bez zawartości srebra mogły związać z roztworu natlenionego ponad kilkadziesiąt szacunkowych warstw sorpcyjnych kolektora [Barzyk, 1986].

Silne zmiany reaktywności powierzchniowej siarczku pod wpływem wstępnego kontaktowania z jonami Ag^+ należy przypisać zmianom składu stechiometrycznego powierzchni w wyniku wymiany miedzi na srebro w sieci krystalicznej siarczku. W efekcie tych zmian wzrasta energia aktywacji dla etapu warunkującego korozyjne wiązanie ksantogenianu, t.j. dla utleniania siarczku lub też redukcji tlenu na jego powierzchni.

Porównując przebiegi pochłaniania ksantogenianu w beztlenowym etapie (0-150 min.) omawianych doświadczeń można zauważyć, że tylko ziarna wyjściowe $Cu_{1.86}S$ wiązały w początkowym okresie ($t < 10$ min.) kontaktowania z odtlenionym roztworem $EtXK$ mierzalną ilość jonów EtX^- , odpowiadającą utworzeniu ok. dwóch szacunkowych warstw sorpcyjnych. Zdolność ziarn $Cu_{1.86}S$ wstępnie odmytych rozcieńczonym H_2SO_4 (w przebadanym zakresie stężeń H_2SO_4 od 10^{-3} do 1.0 N) do "begtlenowej" sorpcji ksantogenianu przedyskutowano szerzej we wcześniejszych pracach [Barzyk, 1986, Pomianowski i Barzyk, 1987]. Ten rodzaj sorpcji przypisano przereagowaniu ksantogenianu ze śladowymi produktami powierzchniowego utlenienia siarczku, nieodmywalnymi rozcieńczonym H_2SO_4 . Szereg przesłanek, wskazuje, że produktem tym, odpowiadającym za wiązanie około dwóch warstw sorpcyjnych ksantogenianu z roztworu odtlenionego, jest monowarstwa Cu_2O lub CuO . Fakt nie zaobserwowania mierzalnej "begtlenowej" sorpcji ksantogenianu na ziarnach o składzie $Cu_{2.00}S$ należy wiązać z metodyką otrzymywania tych ziarn, polegającą na wyredukowaniu siarczku $Cu_{1.86}S$ metaliczną miedzią w kwaśnym roztworze $CuSO_4$. W tych warunkach wyredukowaniu musiały ulec również śladowe produkty utlenienia, znajdujące się prawdopodobnie w mikroporach siarczku w postaci wżerów.

5. LITERATURA

1. ASTM (Powder Diffraction File published by Joint Committee on powder diffraction standards, 1601 Park Lane, Swarthmore).

2. Adamczyk, Z., Barzyk, W., Czarnecki, J., Pomianowski, A., 1980. Int. J. Miner. Process., 7: 57-77.
3. Barzyk, W., Małysa, K., Pomianowski, A., 1981. *ibid*, 8 : 17-29.
4. Barzyk, W., Pomianowski, A., 1978. Physicochemical Problems of Mineral Processing, No.10 :111-117.
5. Barzyk, W., 1986. "Wpływ modyfikacji powierzchni minerału na aktywność powierzchniową i flotacyjną ksantogenianu", Praca doktorska, I. K. i F. P. PAN w Krakowie.
6. Barzyk, W., Wandzilak, P., Pomianowski A., 1987. Proc. of the International Congress on Metallic Corrosion, Madras, 7-11 November 1987.
7. Barzyk, W., Pomianowski, A., 1988. Materials Science Forum, vol.25-26: 569-572.
8. Barzyk, W., Nowak, P., Pomianowski, A., 1988. *ibid*, p.p.565-568.
9. Bortel, R., Kubacz, N., Grzebieluch, Z., 1985. Materiały z III Sympozjum "Stan i Perspektywy Rozwoju Przetwórci Rud Miedzi w Polsce", Wisła, kwiecień 1985, p.p. 75-81.
10. Crundwell, F., K., 1988. Hydrometallurgy, 21:155-190.
11. Evans, H. T., 1979. Zeitschrift fur Kristallographie, vol.150:299-320
12. Nowak, P., Barzyk, W., Pomianowski, A., 1984. J. Electroanal. Chem., 171 : 355-358.
13. Nowak, P., Pomianowski, A., 1986. Sprawozdanie I.K. i F.P. PAN z prac w problemie CPBR 2.2.
14. Pomianowski, A., Leja, J., 1964. Trans. AIME, 229 : 307-312.
15. Pomianowski, A., Szczypa, J., Poling, G.W., Leja, J., 1975. Proc. of the 11th IMPC, Cagliari, p.p.639-653 (Paper No 23).
16. Pomianowski, A., Barzyk, W., 1987. Bull. Pol. Ac.: Chem.: 35(9-10):461-470.

17. Potter II, R. W., Evans H. T., Jr., 1978. U.S. Geol. Survey Jour. Research, 4: 205-212.
18. Ralston, J., Alabaster, P., Healy, T.W., 1981. Int. J. Miner. Process., 7: 279-310.

Panu Prof. dr.hab. Andrzejowi Pomianowskiemu dziękuję za cenne uwagi w trakcie opracowywania wyników doświadczalnych oraz przygotowywania tekstu niniejszej pracy.

Badania te zostały wykonane w ramach CPBR 2.2.

ABSTRACT

- W. Barzyk, 1989. Penetration of silver admixtures into the nonstoichiometric copper sulphide and their influence on xanthate sorption kinetics. Physicochem. Probl. Miner. Process., 21; 141-155 (polish text).

The abstraction of Ag^+ ions on 60-75 μm grains of synthetic copper sulphide, $Cu_{1.86}S$, was investigated. Using X-ray diffraction method the phases of Cu-Ag-S system were detected at the surface of the grains initially contacted with Ag^+ ions. The microprobe X-ray fluorescence analysis (EDS) showed the heterogenous distribution of silver at the surface.

The kinetics of sorption of xanthate ($EtXK$) from solutions of pH 9.5 at controlled atmosphere was measured on clean $Cu_{2-x}S$ grains and identical samples into which the different admixtures of silver (less than 0.1 or 2 % by weight) have been introduced. The admixtures markedly lowered the rate of corrosion binding of xanthate. The effect was attributed to the increasing of activation energy of the rate determining step of the process, i.e. sulphide surface oxidation or oxygen reduction on the surface.

СОДЕРЖАНИЕ

- В.Барзык, 1989. Проникание примесей серебра в решетку нестехиометрического сульфида меди и их влияние на кинетику сорбции ксантогената. Физикохимические вопросы обогащения, 21; 141-155.

Исследовано поглощение ионов серебра на зернах, 60-75 μm , синтетического сульфида меди. Методом дифракции рентгеновского излучения обнаружено на поверхности зерен предварительно контактированных с ионами серебра - фазы из системы Cu-Ag-S. Электронным микроскопом раскрыто неоднородное распределение серебра на поверхности.

Измерена кинетика сорбции ксантогената на чистых зернах сульфида меди, также на образцах этих зерен, в которые предварительно введены

разные количества серебра ниже чем 0.1 или 2.5 по весу. Эти примеси значительно снижали скорость связывания плавотената в коррозионном процессе в присутствии кислорода. Этот эффект объяснен приростом энергии активации для этана, лимитирующего скорость процесса, т.е. для поверхностного окисления сульфида или для редукции кислорода на его поверхности.