

Janusz LEKKI

Instytut Chemii Nieorganicznej
i Metalurgii Pierwiastków Rzadkich
Politechnika Wrocławska

METODA WYZNACZANIA PUNKTU IZOELEKTRYCZNEGO MINERAŁÓW SIARCZKOWYCH

Wstęp

Pomiary elektroforetyczne znajdują coraz szersze zastosowanie do badania własności powierzchni minerałów siarczkowych. Najistotniejszą informacją otrzymaną z takich pomiarów jest wyznaczenie punktu izoelektrycznego (i.e.p.). W pracy Lekkiego podano metodę obliczania tej wartości oraz interpretację zmian potencjału dzeta [1]. Realy i Moignard [2] podsumowując dotychczasowe wyniki badań podaje zakresy i.e.p. obejmujące kilka jednostek pH (np. dla Cu_2S od 3 do 10, ZnS od 5 do 8,5). Podane wyniki zdają się zaprzeczać podanej metodzie obliczania punktu izoelektrycznego minerałów siarczkowych. Celem niniejszego opracowania jest wykazanie poprawności prezentowanej metody wyznaczania punktu izoelektrycznego przez porównanie rezultatów obliczeń z dostępnymi literaturowymi wynikami pomiarów potencjału dzeta. W pracy rozważa się galenę, chalkozyn i sfaleryt bo dla tych minerałów obserwuje się największe rozbieżności wyznaczanego i.e.p.

W pracy przyjęto następujące oznaczenia;

IEP - wartość pH w którym $[\text{MOH}^+] = [\text{M}(\text{OH})_3^-]$,

EP - wartość pH w którym $[\text{MOH}^+] = [\text{OH}^-]$,

IEP_{MS} - obliczona wartość punktu izoelektrycznego siarczku,

I, II - etap utleniania,

$\text{IEP}_{\text{MS I}}$, $\text{IEP}_{\text{MS II}}$ - oznacza IEP_{MS} na pierwszym lub drugim etapie utleniania,

$\psi_{\text{MS I}}^0$, $\psi_{\text{MS II}}^0$ - obliczony potencjał powierzchni minerału siarczkowego na pierwszym lub drugim etapie utleniania,

i.e.p. - wartość punktu izoelektrycznego na skali pH (wyznaczona metodami mierzącymi potencjał),

indeks A - oznacza wartości i.e.p. wyznaczone przez aproksymację wyników pomiarowych potencjału dzeta w alkalicznym pH

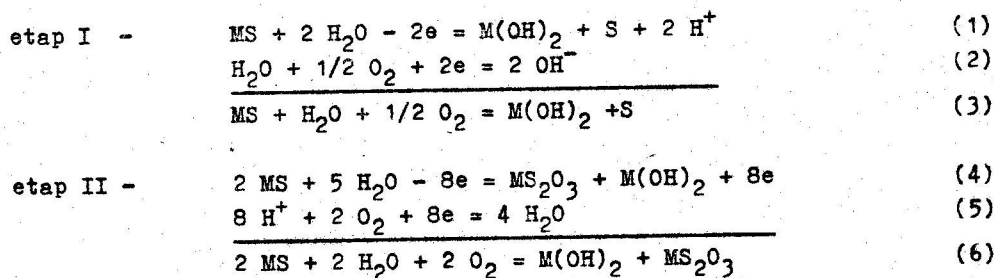
PR - punkt rewersyjny oznacza pH przy którym następuje

zmiana znaku potencjału dzeta w roztworze jonów metali
Na rysunkach numery prostych oznaczają równania podane w tekście.

2. Metoda obliczania IEP_{MS} i jej uzasadnienie

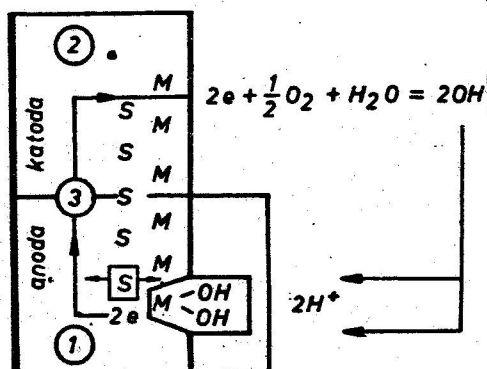
W pracy tej rozważa się reakcje utleniania minerałów siarczkowych zachodzące w roztworach słabo kwaśnych i alkalicznych. Zgodnie z badaniami Sato [3] oraz Venkatachalam i Makkikrjehana [4] można przyjąć, że minerały siarczkowe utleniają się do wodorotlenków wydzielając siarkę i ta reakcja decyduje o potencjale stacjonarnym minerałów siarczkowych. Eadington i Prosser [5] utrzymują, że głównym produktem utleniania jest siarka i zasadowy tiosiarczan ołowiu. Majima i Peters [6] uważają tiosiarczan za pierwotny produkt utleniania w roztworach obojętnych i zasadowych. Leja, Little i Poling stwierdzili obecność PbS₂O₃ w początkowym etapie utleniania galeny [7].

Na podstawie cytowanych danych literaturowych w pracy [1] przyjęto, że minerały siarczkowe utleniają się wieloetapowo zaś dla procesów mineralurgicznych istotne znaczenie posiadają dwa pierwsze etapy;

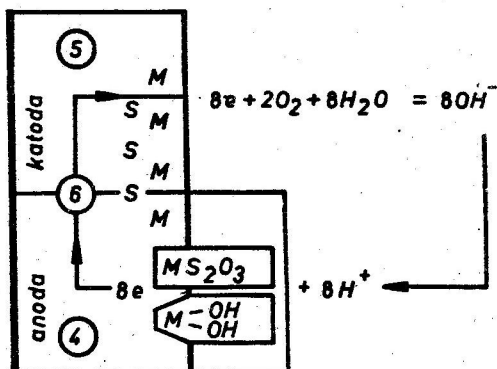


Na rys. 1 i 2 pokazano schemat zachodzących reakcji zaznaczając miejsca anodowe i katodowe powierzchni oraz reakcje 1, 2 i 4, 5 zachodzące na tych powierzchniach. Sumaryczne reakcje 3 i 6 pokazano na granicy miejsc anodowych i katodowych. Produkty reakcji tj. wodorotlenek metalu, siarka i tiosiarczan metalu obwiedziono ramką dla zaznaczenia, że są to odrębne fazy powierzchniowe. Dla zaznaczenia, że siarka może się rozpuścić w mineralu lub utleniać na powierzchni do jonów tiosiarczanowych - na rys. 1 narysowano strzałki.

Przyjmując, że o potencjale powierzchni minerałów siarczkowych decydują produkty reakcji korozji obecna na tej powierzchni, dla wyznaczenia punktu izoelektrycznego minerałów siarczkowych należy znać izoelektryczne punkty tych produktów. Dla wodorotlenków metali stwierdzono, że dla pierwotnych równowag i.e. $\text{P} \cdot \text{M(OH)}_2$ jest wyznaczone przez $\text{EP}_{\text{M(OH)}_2}$



Rys. 1. Schemat pierwszego etapu utleniania minerałów siarczkowych



Rys. 2. Schemat drugiego etapu utleniania minerałów siarczkowych

a w roztworach nasyconych przez $\text{IEP}_{\text{M}(\text{OH})_2}$. Zgodność tę stwierdził Parks [8] dla $\text{Be}(\text{OH})_2$, PbO , MgO , Al_2O_3 , Fe_2O_3 i TiO_2 zaś Yoon i Salman [9] dla CuO . Drzymała i Lekki [10] pokazali, że istnieje dobra zgodność korelacyjna pomiędzy $\text{EP}_{\text{M}(\text{OH})_2}$ a pracą wyjścia elektronu z metalu. Dane te pozwalają dla tlenków i wodorotlenków napisać; i.e.p. $\text{M}(\text{OH})_2 = \text{EP}_{\text{M}(\text{OH})_2}$.

Można przyjąć, że zmianę potencjału powierzchni ψ^0 względem pH można przybliżyć równaniem prostej lecz o nachyleniu mniejszym niż wynikałoby to z równania Nernsta. W oparciu o model par jonowych Healy i współpracownicy [11] wyliczyli zależności $\psi^0 = f(\text{pH})$ (rys. 6 w tej pracy) z której wynika, że do 4 jednostek ΔpH zależność ta jest liniowa posiadając nachylenie 0,059/3 (dla $I = 10^{-1}$ i $\Delta\text{pK} = 3$). Na podstawie tych danych potencjał powierzchni można przybliżyć równaniem;

$$\psi^0 = K \cdot 0,059 \text{ (i.e.p. - pH)} \quad (7)$$

Dla $K = 1/3$ potencjał powierzchni wodorotlenków metali wyrazi się równaniem;

$$\psi^0_{\text{M}(\text{OH})_2} = \frac{0,059}{3} (\text{EP}_{\text{M}(\text{OH})_2} - \text{pH}) \quad (8)$$

Potencjał powierzchni naturalnie hydrofobowej siarki nie zależy od pH pochodzi on prawdopodobnie z innych źródeł niż dysocjacja grup powierzchniowych. Na podstawie pomiarów dzetametrycznych przyjęto $\psi^0_{\text{S}} = -27\text{mV}$.

Dysponując tymi danymi można obliczyć potencjał powierzchni dla pierwszego etapu utleniania minerałów siarczkowych;

$$\psi_{MSI}^0 = \psi_{M(OH)_2, S}^0 = \frac{x}{x+y} \frac{0,059}{3} (EP_{M(OH)_2} - pH) - 0,027 \quad (9)$$

gdzie x, y - udziały molowe wodorotlenku i siarki wynikające z równania 3. Dla $\psi_{MSI}^0 = 0$ i $x = y = 1$ prosta przedstawiona równaniem 9 wyznacza na skali pH.

$$IEP_{MSI} = EP_{M(OH)_2} - 2,75 \quad (10)$$

Dla drugiego etapu utleniania produktami korozji są zgodnie z równaniem 6 tiosiarczany metalu i wodorotlenek metalu. Zależność potencjału powierzchni od pH dla tych produktów można przedstawić za pomocą równania 8 jako

$$\psi_{M(OH)_2}^0 = \frac{x}{x+y} \frac{0,059}{3} (EP_{M(OH)_2} - pH) \quad (11)$$

$$\psi_{MS_2O_3}^0 = \frac{y}{x+y} \frac{0,059}{3} (EP_{MS_2O_3} - pH) \quad (12)$$

Potencjał powierzchni minerału siarczkowego na drugim etapie utleniania wyrazi się wtedy równaniem;

$$\psi_{MSII}^0 = \psi_{MS_2O_3, M(OH)_2}^0 = \frac{0,059}{3} (IEP_{MSII} - pH) \quad (13)$$

Dla powierzchni minerału siarczkowego złożonej z wodorotlenku i tiosiarczany w stosunku 1;1. IEP_{MSII} można obliczyć jako średnią ważoną obu tych substancji zgodnie z równaniem

$$IEP_{MSII} = IEP_{MS_2O_3, M(OH)_2} = \frac{x}{x+y} EP_{M(OH)_2} + \frac{y}{x+y} IEP_{MS_2O_3} \quad (14)$$

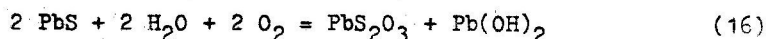
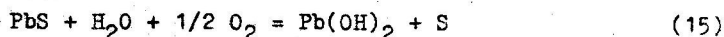
Gdzie x, y oznaczają udziały molowe wodorotlenku i tiosiarczany metalu na powierzchni minerału siarczkowego wynikające z równania 6 (co dla metalu dwuwartościowego daje $x = y = 1$).

3. Obliczanie IEP_{MS} oraz ψ_{MS}^0 dla galeny, chalkozynu i sfalerytu

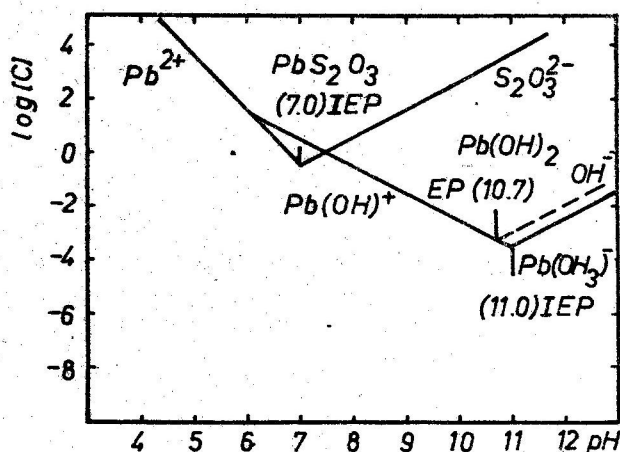
Dla porównania metody obliczeń z danymi eksperymentalnymi obliczono IEP oraz ψ^0 dla galeny, chalkozynu i sfalerytu. Obliczone zmiany ψ^0 porównano z danymi pomiarowymi na rysunkach 4, 5 oraz 6. Dla zade-

monstrowania toku obliczeń przykładowo dla galeny pokazano ich ilustrację na diagramie rozpuszczalności $\text{Pb}(\text{OH})_2$ wraz z PbS_2O_3 .

Dla galeny reakcje korozji 3 i 6 posiadają postać;



Dla obliczenia $\text{IEP}_{\text{PbS I}}$ oraz $\text{IEP}_{\text{PbS II}}$ należy znać $\text{EP}_{\text{Pb}(\text{OH})_2}$ oraz $\text{IEP}_{\text{PbS}_2\text{O}_3}$. Wyznaczenie tych wartości pokazuje diagram na rysunku 3.



Rys. 3. Diagram rozpuszczalności $\text{Pb}(\text{OH})_2$ oraz PbS_2O_3

Diagram ten sporządzono w oparciu o dane Garrelsa i Christa [12] (ΔG_f° - PbS_2O_3 i $\text{Pb}(\text{OH})_2$) oraz Naumova i Ryżenki [13] (ΔG_f° - form jonowych $\text{Pb}(\text{II})$). Jak pokazuje rys. 3 szukane wartości wynoszą; $\text{IEP}_{\text{PbS}_2\text{O}_3} = 7,0$ zaś $\text{EP}_{\text{Pb}(\text{OH})_2} = 10,7$. Podstawiając wartość EP do równania 10 otrzymuje się $\text{IEP}_{\text{PbS I}} = 7,95$. Po podstawieniu wartości EP do równania 9 otrzymuje się zależność potencjału powierzchni od pH dla pierwszego etapu utleniania;

$$\Psi_{\text{PbS I}}^0 = \frac{1}{2} \frac{0,059}{3} (7,95 - \text{pH}) \quad (17)$$

Dla znalezienia $\text{IEP}_{\text{PbS II}}$ wg równania 14 należy znać udziały obu składników tiosiarczuanu ołowiu i wodorotlenku ołowiu na powierzchni galeny. Stosunek stechiometryczny tych substancji zgodnie z równaniem 16 wynosi 1;1 stąd $x = y = 1$. Wyznaczenie $\text{IEP}_{\text{PbS}_2\text{O}_3}$ pokazuje rysunek 3. Podstawiając te dane do równania 14 otrzymuje się szukaną wartość IEP

dla drugiego etapu utleniania

$$\text{IEP}_{\text{PbS}}^{\text{II}} = 1/2 \cdot 7,0 + 1/2 \cdot 10,7 = 8,85$$

Zależność potencjału powierzchni wodorotlenku ołowiu i tiosiarczanu ołowiu jako składników powierzchni złożonej zgodnie z równaniem 11 i 12 można przedstawić jako;

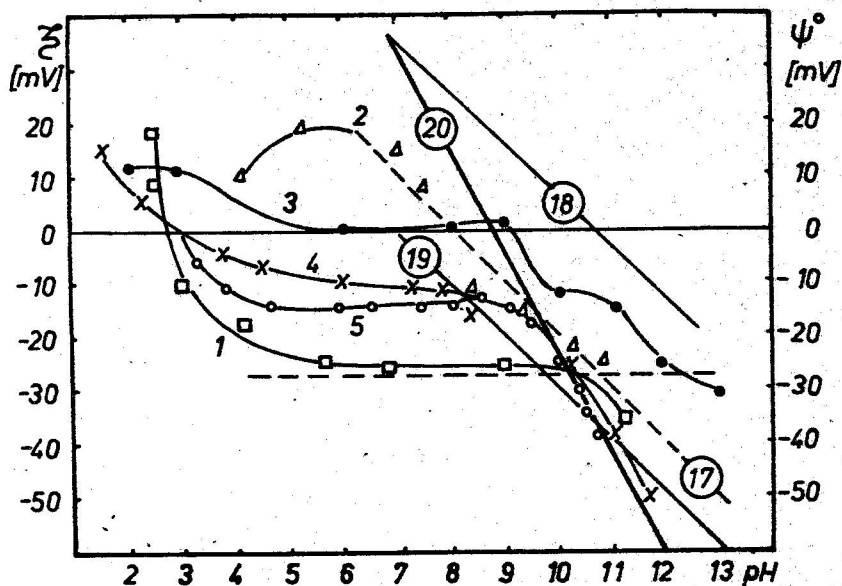
$$\psi_{\text{Pb}(\text{OH})_2}^0 = \frac{1}{2} \frac{0,059}{3} (10,7 - \text{pH}) \quad (18)$$

$$\psi_{\text{PbS}_2\text{O}_3}^0 = \frac{1}{2} \frac{0,059}{3} (7,0 - \text{pH}) \quad (19)$$

zaś potencjał powierzchni galeny zgodnie z równaniem 13 wyniesie;

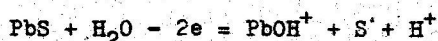
$$\psi_{\text{PbS}}^0 = \frac{0,059}{3} (8,85 - \text{pH}) \quad (20)$$

Zależności te w postaci prostych pokazano na rys. 4 wraz z danymi eksperymentalnymi zaczerpniętymi z literatury. Krzywa 1 pokazuje przebieg potencjału dzeta galeny przy całkowitym braku tlenu, krzywa 2 te same zależności przy dostępie tlenu (te dane wzięto z mającej się ukazać książki M.C. Fuerstenaua [14]). Wyniki otrzymane przez Ney'a [15] poka-



Rys. 4. Zależność potencjału powierzchni galeny od pH wraz z eksperymentalnymi wynikami pomiarów potencjału dzeta (wg [14, 15, 16, 1])

zuje krzywa 3, Yucesoy'a i Yarara [16] krzywa 4. Własne wyniki pomiarowe pokazuje krzywa 5 [1]. Obliczony potencjał powierzchni galeny względem pH dla pierwszego etapu utleniania (równanie 17) zaznaczono na rys. 4 prostą przerywaną. Jak pokazuje krzywa 1 na rys. 4 w nieobecności tlenu potencjał dzeta w szerokim zakresie pH bo od 5 do 10 odpowiada założonemu potencjałowi powierzchni siarki (Ψ_S^0). Zgodnie z badaniami Natarajana i Iwasaki'ego [17] przy maksymalnym odtlenieniu roztworów wodnych uzyskuje się potencjały redoks tych roztworów zbliżone do $E_h = 0,8 - 0,059 \text{ pH}$. Tym samym reakcja rozpuszczania galeny w tym zakresie pH



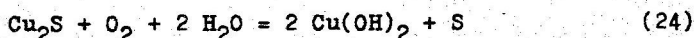
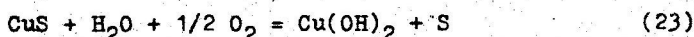
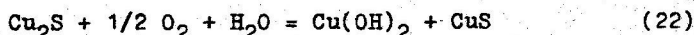
$$E_h = 0,539 + 0,0295 \log \text{PbOH}^+ - 0,059 \text{ pH} \quad (21)$$

może zachodzić pomimo odtlenienia roztworu. Otrzymaną zależność potencjału dzeta galeny w roztworze odtlenionym należy wyjaśnić przyjmując, że jony PbOH^+ przechodzą do roztworu zaś siarka pozostaje na powierzchni. Po wprowadzeniu tlenu do roztworu zachodząca reakcja korozji prowadzi do pojawienia się Pb(OH)_2 na powierzchni. Zgodnie z reakcją 15 stosunek utworzonego wodorotlenku ołowiu do siarki wynosi 1;1 co daje zależność Ψ_{PbS}^0 od pH podaną przez równanie 17 i pokazaną na rys. 4 jako prostą przerywaną. Można stwierdzić, że prosta ta przybliża dobrze dane eksperymentalne (krzywa 2 na tym rysunku). W warunkach kiedy galena jest mielona w napowietrzonych roztworach wodnych oraz zawieszoną ziarn utrzymuje się w kontakcie z powietrzem wyniki pomiarowe są zbliżone do Ψ_{PbS}^0 II (w zakresie alkalicznym) świadczą o tym dane pomiarowe na krzywych 4 i 5. Dla pomiarów Ney'a [15] (krzywa 3) przy pH powyżej 10 wyniki eksperymentalne zbliżają się do prostej $\Psi_{\text{Pb(OH)}_2}^0$ co świadczy o tym, że badana galena pokrywa się warstwą wodorotlenku ołowiu która zaczyna pasywować powierzchnię. Warstwa taka nie ulega rozpuszczeniu w roztworach kwaśnych tak, że pomiarowe wartości potencjału dzeta są dodatnie.

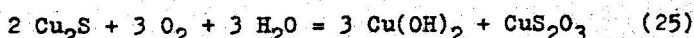
- Chalkozyn

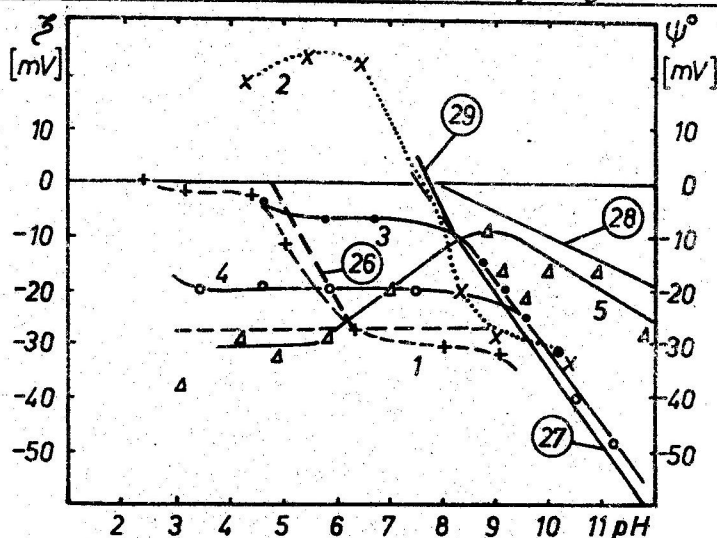
W przypadku chalkozynu sumaryczne reakcje korozji 3 i 6 wymagają wprowadzenia reakcji pośredniej tworzenia kowelinu.

Etap I -

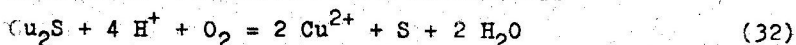
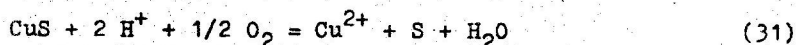
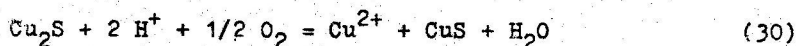


Etap II -





Rys. 5. Zależność potencjału powierzchni chalkozynu od pH wraz z eksperymentalnymi wynikami pomiarów potencjału dzeta (wg [19, 20, 21, 22])



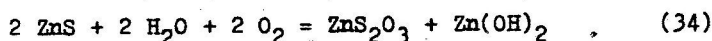
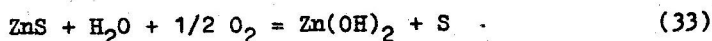
Sumaryczna reakcja 32 w zakresie alkalicznym daje reakcje 24. Obliczona wartość $\text{IEP}_{\text{Cu}_2\text{S}}^{\text{I}} = 4,8$ oraz równanie potencjału powierzchni (równanie 26) różni się od danych pomiarowych (krzywa 1) o 0,6 jednostki pH, jednak biorąc pod uwagę, że w takich warunkach utleniania mogą tworzyć się produkty reakcji aż do CuSO_4 dlatego zgodność tą należy uznać za dostateczną. Na rys. 5 krzywa 2 pokazuje wyniki pomiarowe Oestereichera i Mc Glashana [20]. Chalkozyn przed pomiarem był utleniany w roztworze o pH = 11 przez 24 godz. W czasie takiego utleniania autorzy stwierdzają obecność w roztworze jonów tiosiarczanowych a następnie siarczanowych. Na rys. 5 podano wyniki pomiarowe dla chalcocynu, który nie był poddawany obróbce (krzywa 3, wyniki pomiarowe Lekkiego i Laskowskiego [21]), krzywa 4 Oestereichera i Mc Glashana [20]. Zależność potencjału dzeta naturalnego chalcocynu który poddano przed pomiarem siarczowaniu pokazuje krzywa 5 [22].

Interpretacja zebranych wyników eksperymentalnych jest trudna ze względu na zbliżone wartości $\text{IEP}_{\text{CuS}_2\text{O}_3}$, $\text{EP}_{\text{Cu}(\text{OH})_2}$ oraz $\text{IEP}_{\text{Cu}_2\text{S}}^{\text{II}}$.

Z tego powodu potencjał powierzchni $\Psi_{\text{Cu}_2\text{S}}^0$ II jest określony jedynie w zakresie pH od 7,6 do 7,9. Poza tym zakresem pH jedynie zmiana nachylenia danych pomiarowych może świadczyć o tym, że powierzchnia jest złożona z tiosiarczanej i wodorotlenkowej gdyż potencjał powierzchni $\text{Cu}(\text{OH})_2$ względem pH powinien mieć nachylenie $\frac{0,059}{3}$ (zgodnie z równaniem 8) a jako składnik powierzchni złożonej (zgodnie ze stechiometrią równania 25) posiadać nachylenie $3/4 \frac{0,059}{3}$ (równanie 29). Chalkozyn utleniany przez 24 godz. w roztworze o pH 11 wykazuje przebieg potencjału dzeta o nachyleniu $\frac{0,059}{3}$ zaś i.e.p. = 7,6 (krzywa 2 rys. 5). Dlatego w myśl podanych przesłanek należy stwierdzić, że tak utleniona powierzchnia jest w pełni spasywowana wytrąconym wodorotlenkiem miedzi tracąc kontakt z podłożem. Za taką interpretacją przemawia też duża zgodność tej krzywej eksperymentalnej 2 z danymi pomiarami Yoon i Salmana [9] dla "świeżego" CuO oraz stwierdzenie przez Oestreichera i Mc Glashana, że we flotacji tak utleniony chalkozyn zachowuje się jak wodorotlenek [20]. Nachylenie danych pomiarowych pokazanych przez krzywą 3 i 4 pokazuje że powierzchnia chalkozynu nie poddanego obróbce zbliżona jest do powierzchni wodorotlenku który jest składnikiem powierzchni złożonej (równanie 24). Aproksymacja wyników pomiarowych potencjału dzeta daje i.e.p. = 7,7. Chalkozyn, który poddano siarczowaniu wykazuje potencjał dzeta zbliżony do powierzchni tiosiarczanej będącej składnikiem powierzchni złożonej (równanie 25). Aproksymacje wyników pomiarowych ζ daje i.e.p. = 7,7. Powierzchnie takie (krzywa 3, 4 i 5) nie są spasywowane i w roztworach kwaśnych po rozpuszczeniu produktów reakcji o potencjale dzeta decyduje wydzielająca się siarka.

Sfaleryt

Reakcje korozji sfalerytu można przedstawić równaniami;



Dla obliczenia $\text{IEP}_{\text{ZnS}}^{\text{I}}$ oraz $\text{IEP}_{\text{ZnS}}^{\text{II}}$ należy znać $\text{EP}_{\text{Zn}(\text{OH})_2}$ oraz $\text{IEP}_{\text{ZnS}_2\text{O}_3}$. W oparciu o dane Garrelsa i Christa [12], Naumova i Ryżenki [13] oraz oszacowaną wartość $\Delta G_{\text{ZnS}_2\text{O}_3}^0 = -581,9 \text{ kJ/mol}$ [1]; obliczone $\text{IEP}_{\text{ZnS}_2\text{O}_3} = 1,8$ i $\text{EP}_{\text{Zn}(\text{OH})_2} = 8,6$. Podstawiając wartość EP do równania 10 otrzymuje się dla pierwszego etapu utleniania $\text{IEP}_{\text{ZnS}}^{\text{I}} = 5,85$ zaś potencjał powierzchni ZnS dla pierwszego etapu utleniania wyrazi się równaniem

$$\Psi_{\text{ZnS}}^0 = 1/2 \frac{0,059}{3} (5,85 - \text{pH}) \quad (35)$$

Dla drugiego etapu ztlenniania zgodnie z równaniem 14 wyniesie;

$$\text{IEP}_{\text{ZnS}}^{\text{II}} = 1/2 \cdot 1,8 + 1/2 \cdot 8,6 = 5,2$$

Zależność potencjału powierzchni wodorotlenku cynku i tiosiarczanu cynku zgodnie z równaniem 11 i 12 można przedstawić jako;

$$\psi_{\text{Zn}(\text{OH})_2}^0 = 1/2 \frac{0,059}{3} (8,6 - \text{pH}) \quad (36)$$

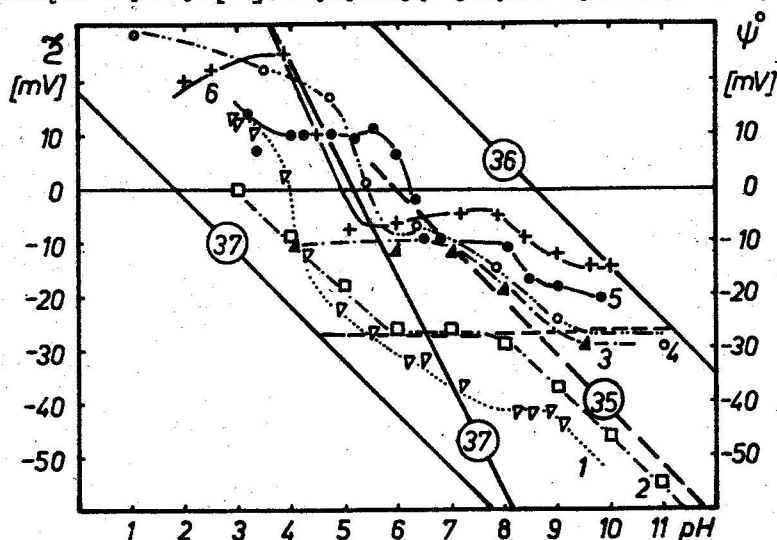
$$\psi_{\text{ZnS}_2\text{O}_3}^0 = 1/2 \frac{0,059}{3} (1,8 - \text{pH}) \quad (37)$$

Potencjał powierzchni sfalerytu na drugim etapie utleniania zgodnie z równaniem 13 wyniesie;

$$\psi_{\text{ZnS}}^{\text{II}} = \frac{0,059}{3} (5,2 - \text{pH}) \quad (38)$$

Zależność potencjału powierzchni od pH dla pierwszego etapu utleniania pokazano na rys. 6 w postaci prostej przerywanej zaś dla drugiego etapu w postaci prostych ciągłych. Na rys. tym pokazano też wyniki pomiarowe potencjału dzeta dostępne w literaturze [1, 14, 23, 24, 25, 26].

Z przedstawionych danych eksperymentalnych jedynie krzywa 4 pokazuje pomiary wykonane w specjalnych warunkach t.j. przy całkowitym braku tlenu (dane te wzięto z pracy [14]). Dysponując jedynie rysunkami z tej pracy



Rys. 6. Zależność potencjału powierzchni sfalerytu od pH wraz z eksperymentalnymi wynikami pomiarów potencjału dzeta (wg [1,14,23,24,25,26])

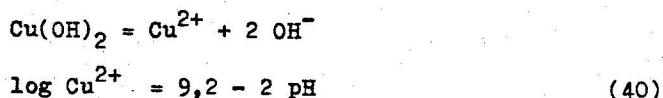
nie można było podać autora pomiarów). Biorąc pod uwagę, że potencjał normalny reakcji 30 wynosi 0,628 V a reakcji 31 - 0,528 V to reakcje te powinny zachodzić nawet przy całkowitym odtlenieniu roztworu. Porównanie danych eksperymentalnych z obliczonym przebiegiem potencjału powierzchni sfalerytu na pierwszym etapie utleniania pokazuje, że zakresie alkalicznym krzywe 1, 2, 3 oraz 4 zbliżają się do prostej (równanie 35). Aproksymacja wyników pomiarowych po stronie alkalicznych pH daje i.e.p. zbliżone do IEP_{ZnS-I} w granicach 0,5 jednostki pH. Wyniki pomiarowe pokazane przez krzywe 4, 5 oraz 6 przy wartościach pH poniżej 7 zbliżają się do prostej wyznaczającej potencjał powierzchni sfalerytu na drugim etapie utleniania wyznaczają one i.e.p. - 4,9, 5,4 oraz 6,2 podczas kiedy wyznaczona wartość $IEP_{ZnS-II} = 5,2$.

i.e.p. minerałów siarczkowych w roztworach jonów metali

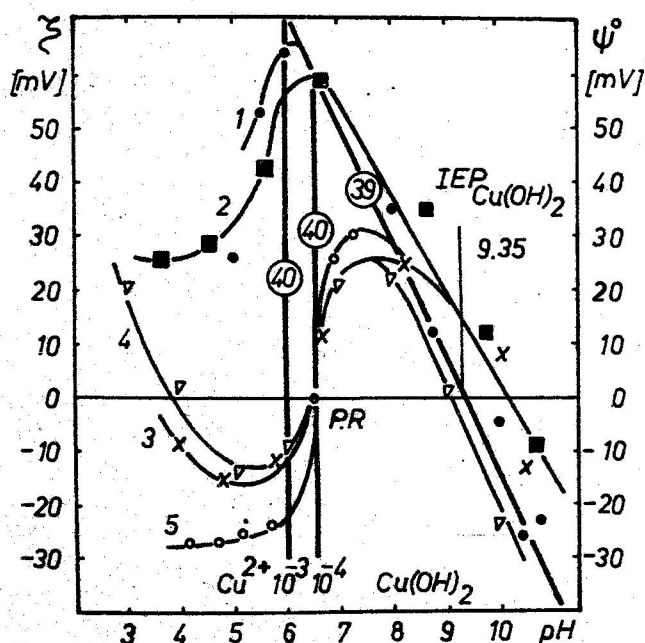
Healy [26] wykazał, że aktywacja SiO_2 oraz ZnS jonami metali polega na wytrącaniu wodorotlenków metali na powierzchni tych minerałów. Modyfikacja powierzchni minerałów siarczkowych polegająca na trawieniu zawiesiny ziarn w roztworach kwaśnych powoduje pojawienie się jonów metalu w roztworze. Alkalizacja takiej zawiesiny powoduje wytrącanie się wodorotlenku metalu na minerale siarczkowym. Dla wykazania, że proces taki zachodzi w roztworze jonów miedzi na chalkozynie i sfalerycie, w oparciu o równanie 7 obliczono przebieg potencjału powierzchni $Cu(OH)_2$ w roztworze nasyconym. Jak podano wcześniej w roztworze takim i.e.p. $Cu(OH)_2 = IEP_{Cu(OH)_2} = 9,35$ dlatego potencjał powierzchni wyrazi się równaniem;

$$\varphi_{Cu(OH)_2}^0 = \frac{0,059}{3} (IEP_{Cu(OH)_2} - pH) = \frac{0,059}{3} (9,35 - pH) \quad (39)$$

Wartość pH powyżej której pojawia się w roztworze wodorotlenek miedzi można obliczyć jako pH równowagowe reakcji;



Prostą pokazującą przebieg potencjału powierzchni $Cu(OH)_2$ który pozostaje w równowadze z roztworem naniesiono na rys. 7. Prostymi pionowymi zaznaczając pH równowagowe reakcji 40. Na rysunku tym pokazano też wyniki pomiarowe potencjału dzeta (krzywe 1-5). Krzywa 1 pokazuje zależność potencjału dzeta od pH dla wodorotlenku miedzi. Krzywa 2 potencjał



Rys. 7. Zależność potencjału powierzchni $\text{Cu}(\text{OH})_2$ od pH wraz z eksperymentalnymi wynikami pomiarów potencjału dzeta $\text{Cu}(\text{OH})_2$, Cu_2S oraz ZnS w roztworze Cu^{2+} (wg [20, 27, 24])

dzeta chalkozynu, który przetrzymywano w roztworze H_2SO_4 o $\text{pH} = 3,4$ zaś krzywa 3 podobnie modyfikowany chalkozyn w roztworze o $\text{pH} = 6,7$ (te dane pomiarowe wzięto z pracy Oestreicher'a i Mc Glasham'a [20]). Krzywe 4 i 5 pokazują zmiany potencjału dzeta sfalerytu w roztworach CuSO_4 o stężeniu 10^{-4} oraz $2 \cdot 10^{-4} \text{ kmol/m}^3$. Te dane pomiarowe zaczerpnięto z prac [27, 24].

Porównanie danych eksperymentalnych (krzywe 1-5) z obliczonym równowagowym pH reakcji 40 oraz zależnością potencjału powierzchni wykazuje, że we wszystkich pomiarach mierzona wartość i.e.p. jest zbliżona do $\text{IEP}_{\text{Cu}(\text{OH})_2} = 9,35$ zaś zmiana znaku potencjału dzeta tzw. punkt rewersyjny istnieje przy pH wynikającym z równania 40.

Przedstawione wyniki pomiarowe są świadectwem, że niezależnie od tego czy do roztworu wprowadzono jony Cu^{2+} (krzywe 1, 4, 5) czy zostały one wytworzone przez rozpuszczenie chalkozynu (krzywe 2 i 3) przy alkalizacji roztworu na powierzchni wytrącony zostaje $\text{Cu}(\text{OH})_2$. Wytrącenie wodorotlenku powoduje pasywację powierzchni przez izolowanie minerału siarczkowego stanowiącego podłoże. Dla otrzymania pokrycia powierzchni minerałów siarczkowych wodorotlenkiem niezbędne jest uzyskanie odpowiednio wysokiego stężenia M^{2+} . Stężenie to zależy od ilości kwasu czyli

pH roztworu trawiącego oraz ilości minerału siarczkowego czyli zage-
szczenia zawiesiny ziarn. Można więc operując tymi parametrami otrzymać
stany pośrednie powierzchni i takie efekty pomiarowe stwierdzili Moig-
nard, Dixon i Healy [27] podczas trawienia ZnS i NiS.

4. Dyskusja

Dla elektrod polaryzowalnych (metal-roztwór wodny) których poten-
cjał można dowolnie zmieniać, potencjał zerowego ładunku definiuje się
jako "rzeczywisty" kiedy odpowiada on maksimum krzywej elektrokapilarnej
na elektrodzie nieutlenionej i gdy nie ma specyficznej adsorpcji.

Dla elektrod odwracalnych, o potencjale których decydują jony
własne, potencjał ładunku zerowego wyznacza się na skali jonów potencja-
łotwórczych. Dla układu modelowego jakim jest AgJ, zerowy ładunek po-
wierzchni (p.z.c.) lub punkt izoelektryczny (i.e.p.) przedstawia się na
skali pAg lub pJ. Dla minerałów siarczkowych (MS) tę wielkość należałoby
wyznaczyć np. elektroforetycznie na skali pM lub pS wtedy byłby to
"rzeczywisty" punkt izoelektryczny. Tak wyznaczony punkt izoelektryczny
nie posiada praktycznego znaczenia ponieważ w procesach mineralurgicz-
nych odsłaniana świeża powierzchnia reaguje z tlenem tworząc produkty
korozji dla których jonami potencjałotwórczymi są jony H^+ oraz OH^- , dla-
tego punkt izoelektryczny należy wyznaczyć na skali pH.

Powierzchnia minerału siarczkowego posiadając miejsca o różnej
aktywności utlenia się z różną szybkością dlatego na jej powierzchni
mogą być obecne produkty utleniania siarki. tzn. $S^0 \rightarrow S_2O_3^{2-} \rightarrow SO_3^{2-} \rightarrow$
 $\rightarrow S_mO_6^{2-} \rightarrow SO_4^{2-}$ oraz $M(OH)_2 \rightarrow MS_2O_3 \rightarrow MSO_4$. Każdy z tych produktów
wpływa na położenie punktu izoelektrycznego na skali pH. Należy więc
zdecydować na jakim etapie utlenienia wyznaczony punkt izoelektryczny
charakteryzuje powierzchnię minerałów siarczkowych. W tej pracy przyjęto,
że są to dwa etapy (pokazane na rys. 1 oraz 2). Takie założenie jest
dopuszczalne gdyż wielu badaczy eksperymentalnie stwierdziło występowanie
założonych w pierwszym i drugim etapie utleniania produktów korozji.

Przyjęcie, że minerał znajduje się na pierwszym lub drugim etapie
utleniania odpowiada stanowi powierzchni jaki istnieje podczas prowadze-
nia procesów mineralurgicznych gdzie po odsłonięciu powierzchni styka
się ona z napowietrzonym roztworem wodnym przez okres czasu od kilku do
kilkunastu minut.

Dla maksymalnego zbliżenia warunków pomiarowych do takiego stanu
należy wprowadzić dodatkowy warunek. Warunkiem tym jest zastrzeżenie,
że powierzchnia badanego minerału nie poddawana była uprzednio obróbce
chemicznej. Zastrzeżenie to wynika z faktu, że ługowanie prowadzi zawsze

do pojawienia się produktów utlenienia powierzchni oraz zmiany składu chemicznego minerału siarczkowego a nawet do zmiany jego postaci mineralogicznej (np. $\text{Cu}_2\text{S} \rightarrow \text{CuS}$). Nawet po usunięciu produktów utlenienia z powierzchni mineralnej powierzchnia ta nie odpowiada już swym składem chemicznym pierwotnej powierzchni siarczkowej. Na tak przygotowanych powierzchniach wyznaczony punkt izoelektryczny nie charakteryzuje więc minerału siarczkowego.

W oparciu o te dane, izoelektryczny punkt minerałów siarczkowych należałoby zdefiniować jako wartość pH, przy której potencjał powierzchni równa się zero a powierzchnia minerałów siarczkowych nie była poddana uprzednio trawieniu i zachodzi na niej proces korozji.

Taka definicja punktu izoelektrycznego pozwala przyjąć, że o potencjale powierzchni decydują produkty reakcji korozji obecne na tej powierzchni i stosując zasadę addytywności obliczyć IEP powierzchni złożonej z tych produktów zgodnie ze stochiometrią sumarycznej reakcji korozji.

Zebrane literaturowe wyniki pomiarowe pozwalają stwierdzić, że minerały siarczkowe, których powierzchnia nie była poddana obróbce chemicznej wykazują zgodność i.e.p. z obliczoną wartością IEP dla drugiego etapu utleniania - $\text{IEP}_{\text{MS II}}$. W przypadku sfalerytu udaje się zaobserwować również wyniki pomiarowe świadczące o tym, że minerał znajduje się w pierwszym etapie utleniania (kiedy i.e.p. jest zbliżone do $\text{IEP}_{\text{ZnS I}}$). Zgodności tej dla innych minerałów siarczkowych nie stwierdzono. Fakt ten można wyjaśnić tym, że sfaleryt w odróżnieniu od innych minerałów siarczkowych utlenia się i rozpuszcza bardzo powoli. Listova i Bandarenko [27] wyjaśniają to powolnym utlenianiem siarki wydzielonej w pierwszym etapie utleniania i nagromadzeniem się jej na miejscach anodowych co może prowadzić do zahamowania korozji sfalerytu. Wartości pomiarowe i.e.p. galeny i chalkozynu jedynie wtedy zbliżają się do $\text{IEP}_{\text{MS I}}$ kiedy minerał poddawany był obróbce powierzchni (dla PbS było to wprowadzenie tlenu do roztworu odtlenionego dla Cu_2S ługowanie powierzchni roztworem o $\text{pH} = 3$). Dla podsumowania w tabeli zebrano wyniki pomiarowe i.e.p. galeny, chalkozynu i sfalerytu (powierzchni których nie poddawano obróbce chemicznej) oraz obliczone IEP_{MS} .

Dla interpretacji wyników pomiarowych i.e.p. otrzymanych po intensywnym ługowaniu powierzchni należy wziąć pod uwagę rezultaty badań nad tym procesem z których wynika, że w roztworach słabo kwaśnych czy alkalicznych podstawowe przemiany zachodzą w samym mineralu przez rozpuszczenie siarki. Drogą chemicznego ługowania powierzchni nie doprowadza się więc w żadnym wypadku do odnowienia powierzchni otrzymując powierzchnie wzbogacone w siarkę lub nawet pokryte całkowicie siarką. Przetrzymywanie zawiesiny ziarn w roztworach kwaśnych prowadzi w przypadku Cu_2S do utwo-

Tabela 1.

Zależność pomiędzy obliczonymi wielkościami IEP_{MS} a wyznaczonymi eksperymentalnie i.e.p. minerałów siarczkowych nie poddawanych obróbce powierzchni

Minerał	$IEP_{MS I}$	$IEP_{MS II}$	i.e.p.
PbS		8,85	8,9 _A 8,9 _A 9,2
Cu ₂ S		7,7	7,8 _A 7,7 _A
ZnS	5,85		5,5 _A 5,2 _A 4,7 _A
		5,2	4,9 6,2 5,5

rzenia powierzchni kowelinowej roztwór zaś wzbogaca się w Cu^{2+} . Alkalinizacja takiej zawiesiny prowadzi do wytrącenia się $Cu(OH)_2$ na powierzchni kowelinowej izolując minerał.

Powierzchnie te niezależnie od rodzaju podłoża zachowując się jak $Cu(OH)_2$ i mierzone i.e.p. są zbliżone do $IEP_{Cu(OH)_2}$. Modyfikacja powierzchni przez utlenianie chalkozynu w roztworach² alkalicznych prowadzi do otrzymania na tych powierzchniach wodorotlenku. Zakwaszenie takiej zawiesiny prowadzi do uzyskania równowagi "pierwotnej" i wtedy i.e.p. zbliża się do wartości $pH = EP_{Cu(OH)_2}$.

Modyfikacja sfalerytu przez przetrzymywanie minerału w roztworach kwaśnych prowadzi do otrzymania powierzchni siarkowej gdyż dla tego minerału siarka może istnieć bez dalszego utlenienia [27], roztwór zaś wzbogaca się Zn^{2+} . Alkalinizacja zawiesiny prowadzi do wytrącenia $Zn(OH)_2$. Przy małym zagęszczeniu zawiesiny ziarn ilość Zn^{2+} jest zbyt mała dla całkowitego pokrycia powierzchni i wtedy mierzone wartości i.e.p. zawarte są w przedziale pH od i.e.p. = $IEP_{Zn(OH)_2 x, S_y}$ do i.e.p. = $EP_{Zn(OH)_2}$.

Takie same zależności otrzymuje się modyfikując ZnS w roztworach

o różnym pH. Poddana w taki sposób obróbce powierzchnia nie jest powierzchnią ZnS a powierzchnią siarki z wytrąconym na niej Zn(OH)_2 . Dlatego tabela 1, nie zawiera wyników pomiarowych i.e.p. minerałów siarcz-
kowych modyfikowanych w podany sposób, gdyż nie charakteryzują one mi-
nerału ale powierzchnię spreparowaną tak, że traci ona kontakt z pod-
łożem którym jest minerał siarczkowy.

Dla minerałów siarczkowych nie poddawanych obróbce porównanie z
obliczonymi wartościami IEP_{MS} zebranych wyników pomiarowych pokazane w
tabeli 1 jest świadectwem, że metoda wyznaczania punktu izoelektrycznego
minerałów siarczkowych jest poprawna i pozwala przewidzieć wartości po-
miarowe i.e.p.

LITERATURA

1. J. Lekki, Prace Naukowe Inst. Chem. Nieorg. i Met. Pierw. Rzadkich Politechniki Wrocławskiej. Nr 41, Monografie 16, Wrocław 1979, s. 112.
2. T.W. Healy, M.S. Moignard, w Flotation - A.M. Gaudin Memorial Volume 1, wyd. M.C. Fuerstenau, AIME, Now York, Rozdz. 9, 1976.
3. M. Sato, Economic Geology, t. 55, 1960, s. 1202-1243.
4. S. Venkatachalam, R. Mallikrjuhan, Trans. Inst. Min. Metall., Sec. C., t. 79C, 1970, s. 181-188.
5. P. Eadinton, A.P. Prosser, Trans. Inst. Min. Metall., Sec. C. 78C, 1969, s. 74-82.
6. H. Majima, E. Peters, w Proc. 8th Int. Mineral Processing Congress, (Leningrad 1968), Institut Mechanobr, Leningrad 1969, s. 5-21.
7. J. Leja, L.H. Little, G.W. Poling, Trans. Inst. Min. Metall., 72, (1962-63) s. 407-423.
8. G.A. Parks, Chem. Rev., t. 65, 1965, 2, s. 177-179.
9. R.H. Yoon, T. Saman, Can., Met., Quarterly, t. 10, 1971 nr 3, s. 171-177.
10. J. Drzymała, J. Lekki, Prace Naukowe Inst. Chem. Nieorg. i Met. Pierw. Rzadkich Politechniki Wrocławskiej Nr 40, Studia i Materiały Nr 16, s. 1-112.
11. T.W. Healy, D.E. Yates, L.R. White, D. Chan., J. Electroanal. Chem. 80 (1977), s. 57-66.
12. R.M. Garrels, Ch.I. Christ., Solutions Minerals and Equilibria, Haper Row, New York 1965.
13. G.B. Naumov, B.N. Ryżenko, I.L. Chodakovskij, Spravocnik termody-
namiceskich velicyn, Atomizdat, Moskva 1971.
14. M.C. Fuerstenau, Handbook of Mineral Processing (będzie publikowane
w roku 1980).

15. P. Ney, Zeta-Potential und Flotierbarkeit von Mineralen, Springer-Verlag, Wien - New York 1973.
16. A. Yucescy, B. Yazar, Trans. IMM, 83 (1974), 196.
17. K.A. Natarajan, J. Iwasaki, Trans SME/AIME, 252 (1972), s. 437.
18. Z. Grzebieluch, J. Lekki, W. Wasilewski, Prace Inst. Hutnictwa 20(1968).
19. J. Lekki, Fizykochemiczne Problemy Przeróbki Kopalin, Seminarium XIII Zeszyt 7, Gliwice 1973, s. 93-106.
20. C.A. Oestreicher, D.W. Mc Glasham, Surface Oxidation of Chalcocite (referat wygłoszony na AIME Annual Meeting), Streszczenie; Mining Engineering, t. 23, 1971, nr 12, s. 75.
21. J. Lekki, J. Laskowski, Trans. Inst. Min. Metall., Sec. C. t. 80C, 1971, s. 174-180.
22. J. Alvarez, S. Castro, w "Avances en Flotacion" t. 3, Univesidad de Concepcion 1977, s. 31.
23. M.C. Puertenau, K.L. Clifford, M.C. Kuhn, Int. J. Miner. Proc. 1, (1974) 307.
24. R.T. Hukki, A. Polomaki, E. Orivuori, Soumen Kemistilehti, 25B, (1952), s. 42.
25. D. Saltic, S. Pustric, D. Djakovic, Proceedings, 11th International Mineral Congress, Cagliari, Italy, 1975.
26. T.W. Healy, The Aus. IMM Conference, Western Australia (1973) s.477.
27. M.S. Moignard, D.R. Dixon, T.W. Healy, Proc Aus. I.M.M., 263, (1977) s. 31-38.

A METHOD OF ISO-ELECTRIC POINT (i.e.p.) ESTIMATION FOR SULPHIDE MINERALS

A method of the sulphide minerals iso-electric point (i.e.p.) estimation and the interpretation of zeta potential as a function of pH have been presented. Assuming the corrosion on the surface of sulphides leading to the formation of the metal hydroxide and thiosulphate the IEP_{MS} have been calculated. A good agreement with the experimental i.e.p. values have been found.