

J. Czarnecki, E. Stolarska,
Z. Szeglowski

WPLYW TLENU Z POWIETRZA
NA WARTOŚCI POTENCJAŁÓW LOKALNYCH
NA POWIERZCHNI NATURALNYCH SIARCZKÓW MIEDZI

Prowadzone przez Kamińskiego [1-3] pomiary potencjału elektrod galenowych umieszczonych wewnątrz laboratoryjnej maszynki flotacyjnej wykazały, że elektrody wykonane z różnych kawałków naturalnej galeny, w różnych warunkach doświadczalnych, dawały wyniki o wprawdzie tym samym charakterze, lecz o różnych wartościach liczbowych. Aby wyjaśnić rozrzut zmierzonych wartości rozpoczęto badania wpływu różnych czynników na potencjał elektrod mineralnych.

W doświadczeniach z elektrodą kolejno zanurzaną i wynurzaną z badanego roztworu [4], a także w warunkach przerywanego mieszania [5] wykazano wpływ szybkości transportu tlenu do powierzchni elektrody na wartość jej potencjału. Pomiary prądu płynącego w ogniwie złożonym z dwóch proszkowych elektrod galenowych zalanych 0,5 n roztworem KCl, zwierzanym galwanometrem, na krótkie okresy pomiaru, wykazały oscylacyjny charakter prądów, wynikający z periodycznych zmian potencjałów elektrod [6]. Badania te wskazywały na korozyjny charakter działania tlenu na powierzchnii minerału.

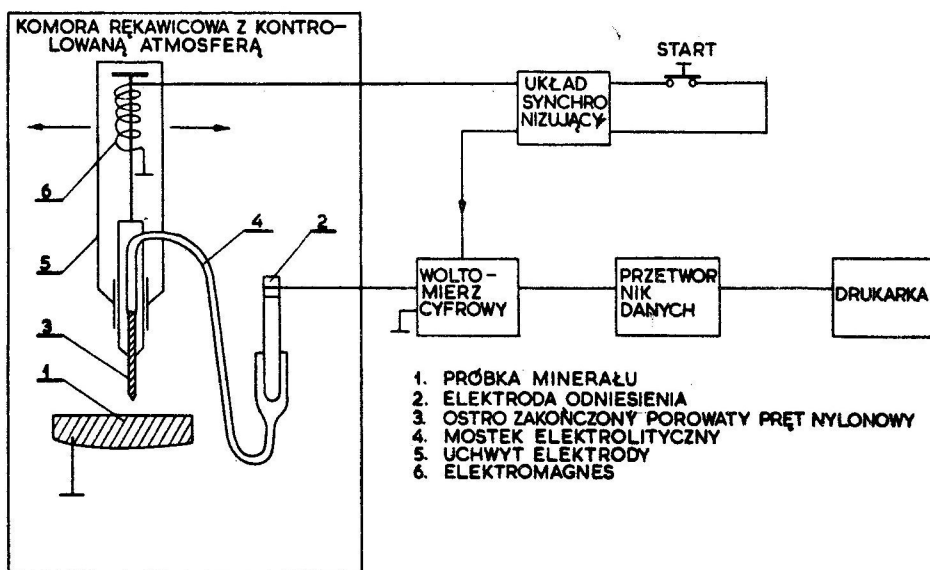
Pomiary potencjałów lokalnych na wyszlifowanej powierzchni galeny i pirytu [7] oraz porównanie otrzymanej "mapy" rozkładu potencjału z obrazem kolorowych plam wywołanych na powierzchni szlifu odpowiednim odczynnikiem red-ox wykazały obecność mikroogniw lokalnych na powierzchni

badanych minerałów. W tych samych pracach stwierdzono także charakterystyczny spadek potencjałów lokalnych pod wpływem zwilżenia powierzchni roztworem ksantogenianu potasu.

Niniejsza praca stanowi rozszerzenie wcześniejszych badań potencjałów lokalnych na niebadane dotąd tą metodą naturalne siarczki miedzi, jak również uzupełnienie prowadzonych w ośrodku krakowskim badań własności flotacyjnych [8] oraz możliwości elektrohydrometalurgicznego kugowania [9] naturalnych siarczków miedzi z Zagłębia Legnicko-Głogowskiego.

Aparatura i materiały

Do pomiarów potencjałów lokalnych używano aparaturę pokazaną na rys. 1. Porowaty, ostro zakończony pręt nylonowy



Rys. 1. Aparatura do pomiarów potencjałów lokalnych na powierzchni szlifów mineralnych

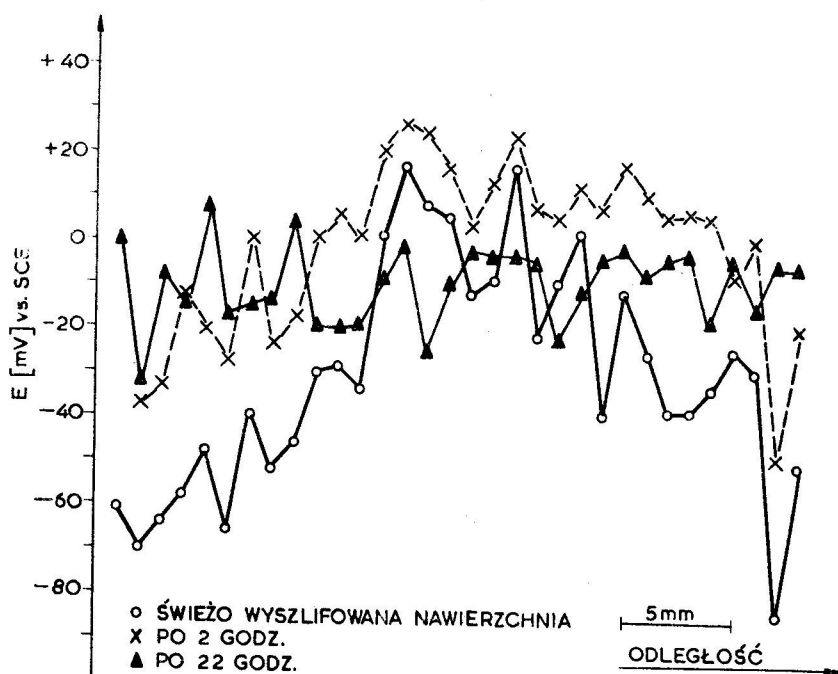
wy, połączony rurką gumową stanowiącą klucz elektrolityczny z nasyconą elektrodą kalomelową był dociskany do powierzchni minerału przy pomocy elektromagnesu. Specjalny układ załączał magnes na okres ok. 4 sek., a w 2 sek. po jego zadziałaniu generowany był impuls szpilkowy wyzwalający woltomierz cyfrowy, połączony z elektrodą kalomelową. Wynik pomiaru drukowany był za pomocą połączonej z woltomierzem drukarki. Elektroda pomiarowa wraz z elektromagnesem zamontowana była na precyzyjnej śrubie mikrometrycznej umożliwiającej przesuwanie elektrody w kierunku poziomym, co pozwalało na wykonywanie wielu serii pomiarów wzdłuż przypadkowej linii na powierzchni minerału, przy czym po wykonaniu takiej serii pomiarów można było następną serię powtórzyć w dokładnie tych samych punktach powierzchni. Próbkę minerału wraz z uchwytem i elektrodą pomiarową umieszczona była wewnątrz komory rękawicowej przeznaczonej do prac z materiałami radioaktywnymi, co po uszczelnieniu komory umożliwiało pomiary w kontrolowanej atmosferze. Pomiary wykonywano w komorze wypełnionej powietrzem lub azotem technicznym.

Pomiarów potencjału dokonywano na świeżo oczyszczonej powierzchni płytek mineralnych wyciętych z naturalnych siarczków miedzi, wypreparowanych z warstwy łupkowej rudy miedzi z kopalni Lubin. Minerały siarczkowe występują tu między innymi w postaci płaskich żył o grubości ok. 3 mm i znacznej powierzchni. Po wypreparowaniu z łupków i obcięciu płytkę mineralną starannie oszlifowywano, a przed każdym pomiarem oczyszczano wg sposobu opisanego przez Lasta i Cooka. Płytkę gotowano kolejno w 2% roztworze NaOH i 10% NaCl, dokładnie płukano w wodzie i szlifowano na matowym szkle zwilżonym wodą destylowaną, ponownie spłukiwano, osuszano bibułą i mocowano w uchwycie. Bezpośrednio przed pomiarem powierzchnię płytki przecierano watą zwilżoną w alkoholu etylowym. Przed i po wykonaniu serii

pomiarów potencjałów elektrody pomiarowej sprawdzano względem wzorcowej nasyconej elektrody kalomelowej.

Wyniki pomiarów

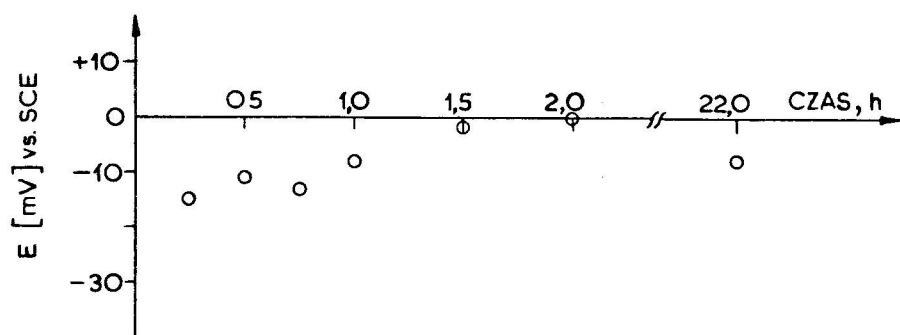
Na powierzchni naturalnego siarczku miedzi oczyszczonej w wyżej opisany sposób dokonywano pomiarów potencjałów lokalnych wzdłuż przypadkowo wybranej linii w punktach oddległych co 1 mm. Pierwszą serię pomiarów wykonano w atmosferze powietrza stosując jako elektrolit wypełniający kapilarę i klucz elektrolityczny 0,1 M roztwór KCl.



Rys. 2. Wartości potencjałów lokalnych na naturalnym siarczku miedzi w atmosferze powietrza, z 0,1 N KCl jako elektrolitem wypełniającym elektrodę pomiarową

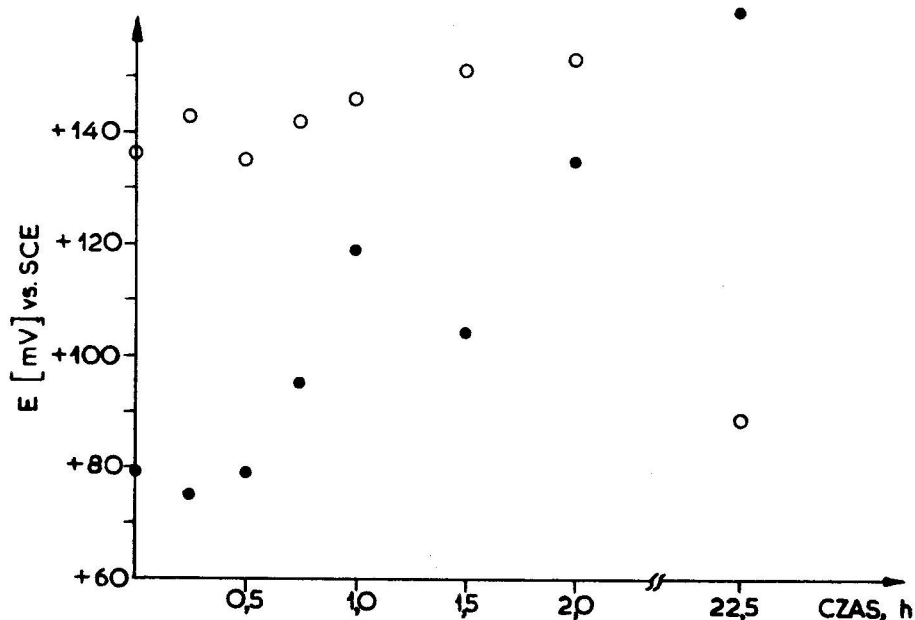
Elektrodą odniesienia była nasycona elektroda kalomelowa. Pomiarów powtarzano w dokładnie tych samych punktach co 15 minut przez pierwsze 2 godz., a następnie po upływie ok. 1 doby. Powierzchnia minerału przyjmowała potencjał ujemny względem nasyconej elektrody kalomelowej. Na świeżo wyszlifowanej powierzchni średnia wartość potencjału wynosiła -30 mV vs. SCE. W miarę upływu czasu potencjał ten stawał się bardziej dodatni i po 2 godz. średnia wartość potencjału wynosiła 0 mV względem SCE.

Rys. 2 przedstawia typowe wyniki. Linie łączące poszczególne punkty wykresu nie posiadają żadnego sensu fizycznego, czynią jednak rysunek bardziej czytelnym. Rys. 3 przedstawia średnie wartości potencjałów w funkcji czasu.



Rys. 3. Średnie wartości potencjałów lokalnych mierzonych w powietrzu, z użyciem $0,1$ N KCl, w funkcji czasu

Analogiczne pomiary wykonano stosując $0,01$ M roztwór CuSO_4 jako elektrolit. Minerał przybierał w tym przypadku dodatni potencjał względem nasyconej elektrody kalomelowej. Na świeżo wyszlifowanej powierzchni średnia wartość potencjału wynosiła $+140$ mV vs. SCE, a po 2 godz. wzrosła do ok. $+150$ mV vs. SCE. Wyniki tych pomiarów przedstawione są na rys. 4 i 5.

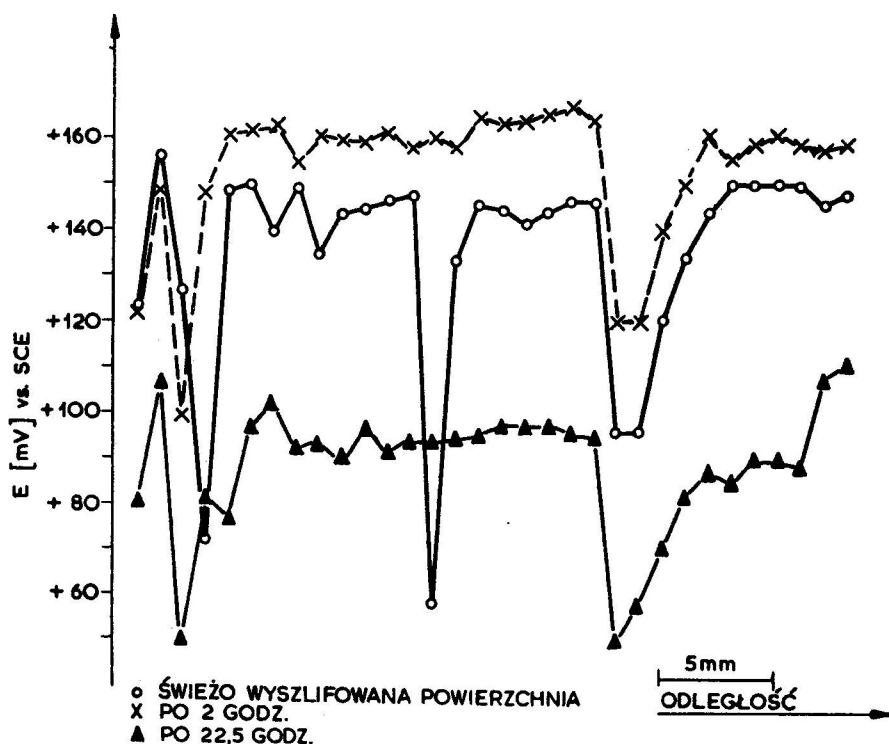


Rys. 4. Średnie wartości potencjałów lokalnych mierzonych w powietrzu z użyciem 0,01 M CuSO_4 , w funkcji czasu

Analogiczne pomiary zostały wykonane wewnątrz uszczelnionej komory rękawicowej o objętości około 350 litrów. W celu usunięcia z wnętrza komory powietrza przepłukiwano ją azotem technicznym, a w czasie pomiarów wewnątrz komory utrzymywano niewielkie nadciśnienie dzięki ciągłemu przepływowi azotu przez jej wnętrze. Wszystkie czynności związane z przygotowaniem próbki do pomiaru wykonywano wewnątrz komory.

Wykresy na rys. 6 i 7 ilustrują wyniki pomiarów analogicznych do tych, które wykonano w atmosferze powietrza, przy użyciu roztworu KCl jako elektrolitu wypełniającego elektrodę pomiarową.

Na świeżo oczyszczonej powierzchni minerału średnia wartość potencjału w atmosferze azotu wynosiła -120 mV vsSCE.

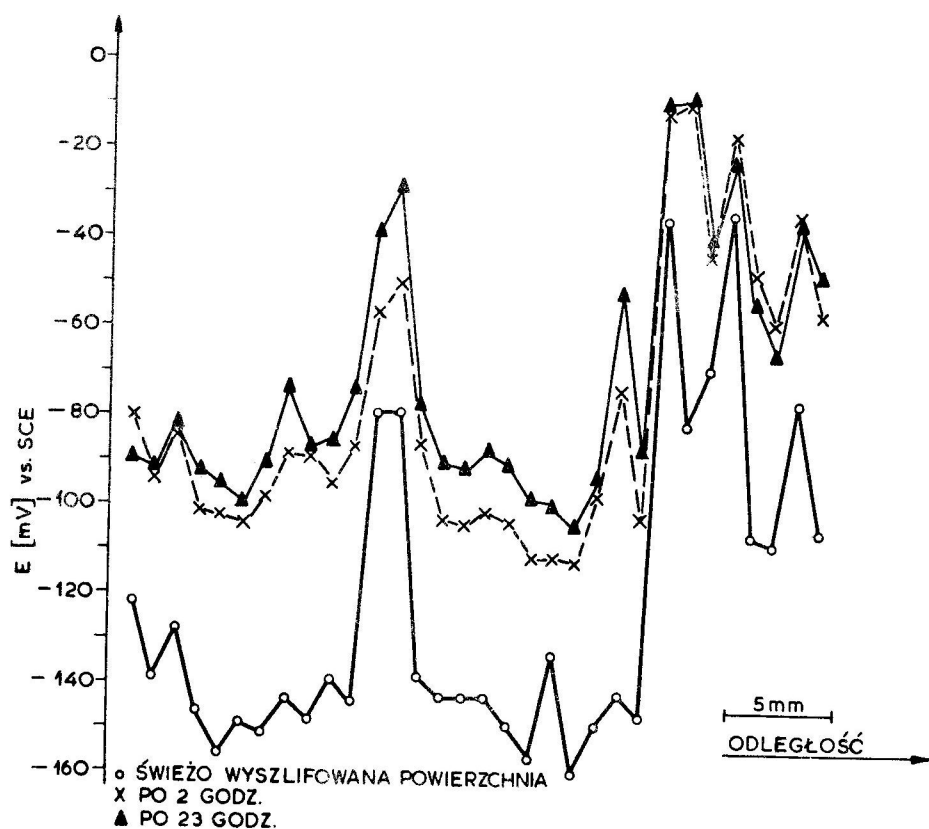


Rys. 5. Wartości potencjałów lokalnych. Atmosfera: powietrze, elektrolit: 0,01 M CuSO_4

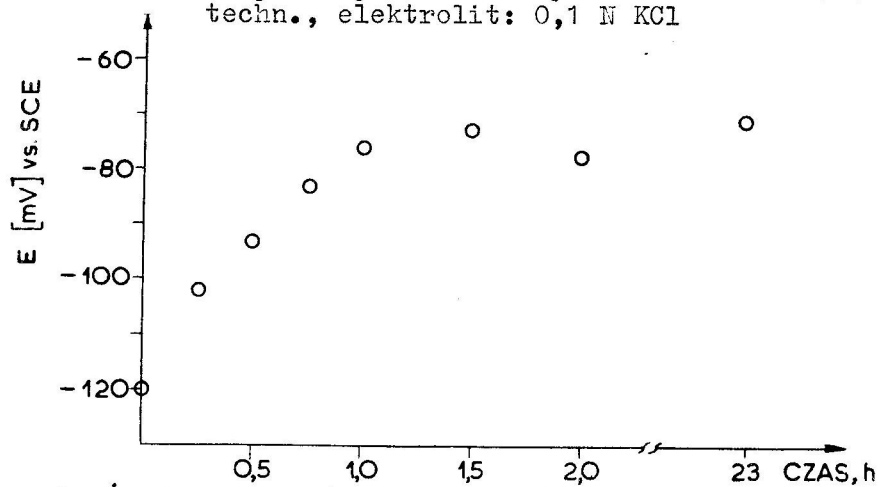
W miarę upływu czasu potencjał wzrastał i po 2 godz. średnia jego wartość wynosiła - 80 mV vs. SCE.

Stosując roztwór CuSO_4 jako elektrolit, uzyskano na świeżo wyszlifowanej powierzchni minerału w atmosferze azotu średnią wartość potencjału + 90 mV vs. SCE, a po 2 godz. potencjał wzrósł do średniej wartości + 100 mV. Wyniki tych pomiarów ilustrują wykresy na rys. 8 i 9.

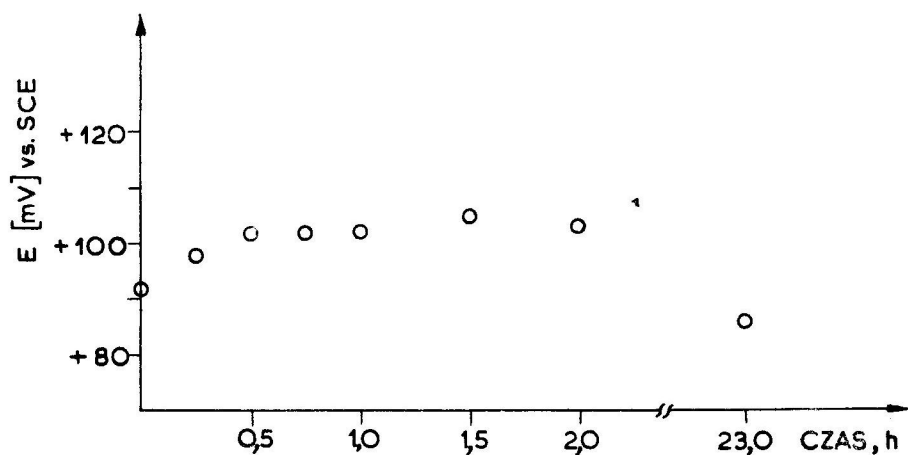
Średnie wartości potencjałów uzyskane na pow. naturalnego siarczku miedzi w atmosferze azotu są niższe niż w atmosferze powietrza zarówno przy zastosowaniu obu wypełniających elektrodę pomiarową elektrolitów.



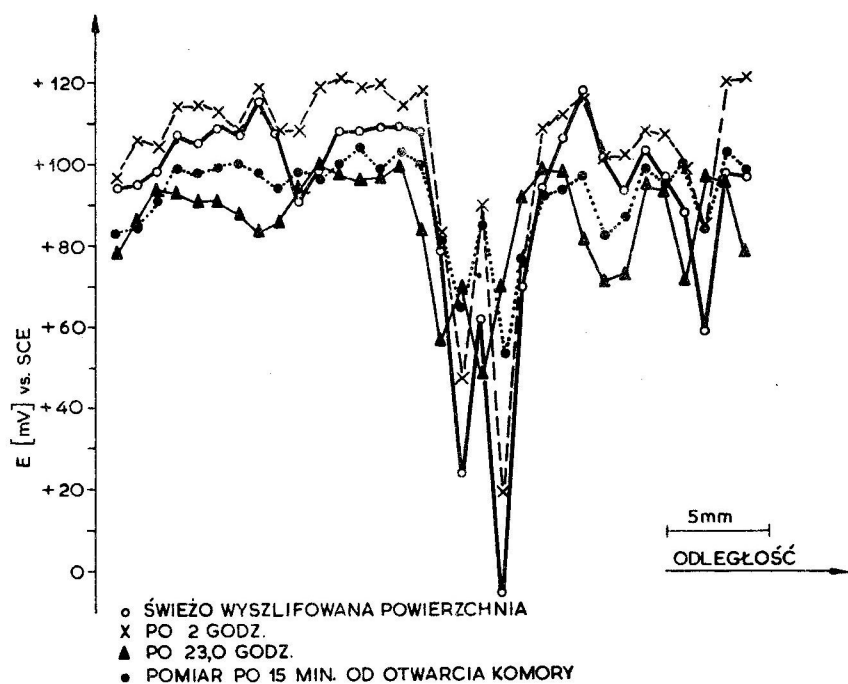
Rys. 6. Wartości potencjałów lokalnych. Atmosfera: azot techn., elektrolit: 0,1 N KCl



Rys. 7. Średnie wartości potencjałów lokalnych mierzonych w azocie, z użyciem 0,1 N KCl, w funkcji czasu



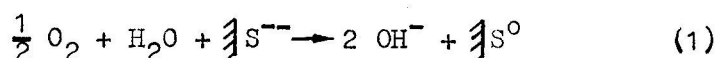
Rys. 8. Średnie wartości potencjałów lokalnych mierzonych w powietrzu, z użyciem 0,01 M CuSO_4 , w funkcji czasu



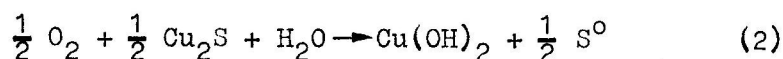
Rys. 9. Wartości potencjałów lokalnych. Atmosfera: azot, elektrolit 0,01 M CuSO_4 . (Po upływie jednej doby otwarto dostęp powietrza do komory)

Wnioski i dyskusja

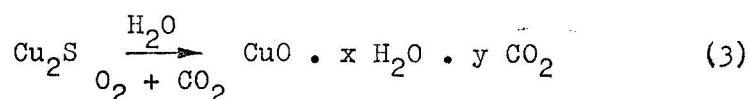
Zakładamy, że na powierzchni minerału zachodzi następująca elektrochemiczna reakcja utleniania siarczku:



co jest równoważne powstawaniu uwodnionych tlenków miedzi:



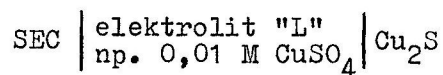
W warunkach wietrzenia minerałów siarczkowych na powietrzu odpowiada to reakcji tworzenia uwodnionych tlenków i węglanów



Należy zaznaczyć, że zgodnie z powyższym założeniem potencjały lokalne mierzone na powierzchni naturalnego siarczku miedzi nie są potencjałami równowagowymi, lecz mają charakter potencjałów mieszanych [10].

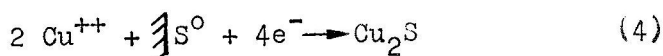
Z przyjętego schematu wynika, że reakcja redukcji tlenu na powierzchni minerału siarczkowego prowadzi do zwiększenia ilości defektów na powierzchni minerału w postaci nadmiarowych atomów siarki.

W rzeczywistości mierząc potencjały lokalne prowadzi się pomiar siły elektromotorycznej ogniwa typu:



gdzie "L" jest elektrolitem wypełniającym kapilarę i klucz elektrolityczny.

Można przyjąć, że w tym ostatnim ogniwie na elektrodzie siarczkowej zachodzi następująca reakcja:



Potencjał tej elektrody będzie dany zależnością

$$\varphi = \varphi_0 + \frac{RT}{2F} \ln(a_{\text{Cu}^{++}} \cdot a_{\text{S}^0}^{1/2}) \quad (5)$$

Z zależności (5) wynika, że wzrost aktywności zarówno jonów Cu^{++} w elektrolicie "L" jak i nadmiarowej siarki na powierzchni minerału powinien powodować wzrost mierzonej wartości potencjału lokalnego.

Warto zaznaczyć, że jonami potencjałotwórczymi dla elektrod zarówno CuS , jak i Cu_2S są jony Cu^{++} a nie Cu^+ , a potencjał siarczku istotnie rośnie z logarytmem stężenia jonów miedziowych [11]. Średnie wartości zmierzonych potencjałów lokalnych na powierzchni naturalnego siarczku miedzi wykazują zależności zgodne z przyjętym schematem.

Wartości te zebrano w poniższej tabeli:

Atmosfera	Elektrolit	Średnia wartość potencjału na świeżo wyszlifowanej powierzchni rs SEC
Powietrze	0,1 M KCl	- 30 mV
Powietrze	0,01 M CuSO_4	+ 135 mV
Azot	0,1 M KCl	- 120 mV
Azot	0,01 M CuSO_4	+ 92 mV

Z przytoczonych tutaj danych wynika, że zgodnie z modelem zarówno w atmosferze powietrza jak i azotu przy zastosowaniu 0,01 M roztworu CuSO_4 średnia wartość potencjału jest wyższa niż przy zastosowaniu 0,1 M roztworu KCl jako elektrolitu.

Drugim wnioskiem wynikającym z modelu jest wzrost potencjału pod wpływem utleniania powierzchni. Utlenienie prowadzi bowiem, zgodnie z reakcją (1) do wzrostu aktywności nadmiarowej siarki S^0 na powierzchni szlif, co wg równania (5) powinno powodować wzrost potencjału.

Średnie wartości potencjałów zmierzonych w atmosferze azotu przy stosowaniu zarówno jednego jak i drugiego elektrolitu są niższe niż odpowiadające im wartości zmierzone w powietrzu.

Średnie wartości potencjałów zmierzonych w powietrzu wykazują wyraźny wzrost w czasie (rys. 3 i 4) co także jest zgodne z założonym schematem.

Do pomiarów stosowano azot techniczny zawierający pewne niewielkie ilości tlenu, czym można tłumaczyć zaobserwowany wzrost średnich wartości potencjału w czasie także w atmosferze azotu.

W doświadczeniu przeprowadzonym w atmosferze azotu przy zastosowaniu 0,01 M roztworu CuSO_4 jako elektrolitu pomiar dokonany po 23 godz. wykazywał spadek średniej wartości potencjału w stosunku do wartości obserwowanej na świeżo wyszlifowanej powierzchni. Można to wytłumaczyć faktem, że w wyniku kolejnych pomiarów na odpowiednie punkty powierzchni nanoszono ciągle nowe niewielkie ilości siarczanu miedzi i lokalne stężenie jonów Cu^{++} mogło być dostatecznie duże do tego, aby zachodziła reakcja (4), co obniża aktywność S^0 na powierzchni.

LITERATURA

1. Kamieński B., Z. physik. Chem. 158A, 441 (1932).
2. Kamieński B., Nature 129, 59 (1932).
3. Kamieński B., Pomianowski A., Bull. Acad. Pol. Sci., Cl III, 11, 81 (1954), ibid 11, 85 (1954), ibid 11, 91 (1954).
4. Pomianowski A., informacja prywatna.
5. Czubak-Pawlikowska J., Roczniki Chem. 35, 285 (1961).
6. Szegłowski Z., Roczniki Chem., 34, 1809 (1960).
7. Szegłowski Z., Original Lectures III-rd Intern. Congr. of Surface Activity Cologne 1960, s. 110. Verlag der Univ. Mainz GmbH.
8. Kowal A., Pomianowski A., J. Electroanal. Chem., w druku.
9. Hepel T., Pomianowski A., Zeszyty Nauk. UJ, Prace Chem. 16, 61 (1971).
10. Pomianowski A., Czarnecki J., J. Coll. Interface Sci., w druku.
11. Amlie R.F., Honer H.N. i Ruetschi P., J. Electrochem. Soc., 112, 1073 (1965).