

Janusz Lekki

Instytut Przeróbki Kopalin  
Politechniki Śląskiej

## BADANIA GRANICY FAZ: CHALKOZYN - WODA

### 1. Wstęp

Potencjał ładunku zerowego odgrywa podstawową rolę w badaniach procesu flotacji. Dla minerałów tlenkowych pomiar tego potencjału został rozwiązany dzięki pracom Parksa i Ahmeda [1, 2]. Dla minerałów siarczkowych w celu wyznaczenia ZPC stosuje się metodę pomiaru potencjału dzeta, jednakże dla układu tego brak modelu pozwalającego na interpretację zmierzonych wartości. Z prac Ahmeda wynika, że metoda pomiaru potencjału dzeta pozwala wykazać równowagi powierzchni głównie z jonami  $H^+$  i  $OH^-$  [3]. W warunkach flotacyjnych, gdy ma się do czynienia z dużym zagęszczeniem zawiesin mineralnych w roztworze znajdują się również inne jony potencjałotwórcze. Wpływ tych jonów staje się widoczny w pomiarach potencjału elektrodowego. Jak podano [4] potencjały te ustalają się już po 10 minutach mieszania zawiesiny ziarn w której dokonuje się pomiaru, w klasycznej metodzie pomiaru w roztworach wodnych potencjały te ustalają się po 24 godzinach.

Jak wynika z prac Frumkina naboju zerowemu powierzchni odpowiada maksimum hydrofobowości ciała stałego [5]. Ten fakt wykorzystano do pomiarów ZPC metodą kąta skrajnego. Ponieważ metoda ta jest obciążona dużym błędem pomiarowym, postanowiono zastosować mikroflotację, w celu zbadania hydrofobowości naturalnej chalkozynu. Wyniki po-

równywano z pomiarami potencjału dzeta oraz danymi termodynamicznymi.

Opierając się na danych literaturowych oraz wynikach pomiarowych, przedstawiono hipotezę zachodzących zjawisk. W przedstawionej interpretacji danych, najistotniejszą rolę odgrywa założenie, że powierzchnię chalkozynu można traktować jako sumę mikropowierzchni utleniającej się siarki oraz mikropowierzchni utleniających się jonów miedzi, przy czym elektrochemiczne utlenianie się miedzi do wodorotlenku zachodzi w całym obszarze pH, następnymi reakcjami są reakcje chemiczne - rozpuszczania. Poczynione założenia są dużym uproszczeniem, jednak stwierdzona przydatność podanej hipotezy do interpretacji zjawisk wydaje się usprawiedliwiać takie postępowanie.

## 2. Sposób prowadzenia doświadczeń

### 2.1. Pomiar potencjału elektrodowego

Zastosowano równoczesny pomiar potencjału elektrodowego  $E$  oraz potencjału elektrody platynowej  $E_h$  w zawiesinie ziarn chalkozynu [4] w warunkach takich jakie istnieją podczas prowadzenia prób mikroflotacji, tzn. w 50 ml wody redestylowanej, zawierającej 2 g minerału o uziarnieniu 0,2-0,075 mm. Zawiesinę mieszano przy swobodnym dostępie powietrza dokonując odczytów  $E$  i  $E_h$  miliwoltomierzem o oporze wewnętrznym  $10^{12} \Omega$ .

### 2.2. Doświadczenia flotacyjne

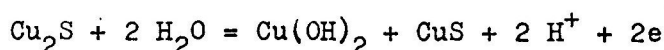
Próby te prowadzono w jednopęcherzykowym aparacie Hallimonda. Przepływ powietrza wynosił 1,5 l/min. Naważka minerału 2 g. We wszystkich próbach nie stosowano żadnych odczynników flotacyjnych, jedynie regulatory pH  $H_2SO_4$  i NaOH i dlatego czas flotacji wynosił 0,5 godz. Mierzono wielkość pH zawiesiny przed flotacją oraz po flotacji.

### 2.3. Pomiar potencjału dzeta

Pomiaru potencjału dzeta dokonywano metodą elektroforezy na dzetametrze własnej konstrukcji. Zawiesinę ziarn do pomiaru sporządzano przez ucieranie ziarn chalkozynu przez 20 minut w ucieraku agatowym. Dla przeliczenia szybkości elektroforetycznej stosowano wzór Smoluchowskiego.

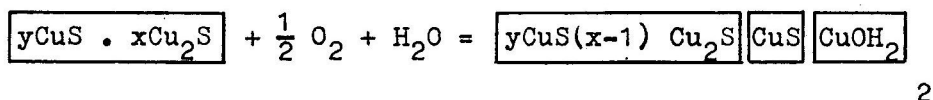
### 3. Wyniki oraz ich omówienie

Można uznać za wykazane [6, 7], że chalkozyn w roztworze alkalicznym pokrywa się warstwą wodorotlenku zgodnie z reakcją:

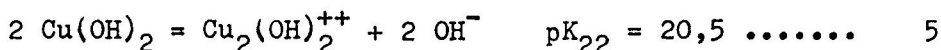


$$\text{Eh} = 0,802 - 0,059 \text{ pH} \dots\dots\dots 1$$

Wydzielony kowelin można identyfikować mikroskopowo [8]. W celu zaznaczenia, że stanowi on odrębną fazę stałą przyjęto następujący zapis:



Dla osiągnięcia równowagi z roztworem, wytworzony wodorotlenek będzie się rozpuszczał w myśl reakcji:

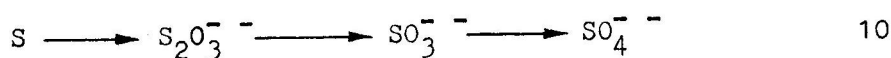




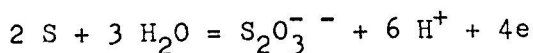
Jak uzasadniono kowelin dyfunduje w głąb chalkozynu [8]. Należy się spodziewać, że kiedy szybkość rozpuszczania  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  jest większa od szybkości dyfuzji  $\text{CuS}$  następuje obnażanie warstw kowelinu, który utlenia się wydzielając siarkę:



Sato [9] i Tiurin [10] wykazali, że w procesie utleniania siarczoków siarka utlenia się najpierw do swych produktów metastabilnych a później stabilnych:

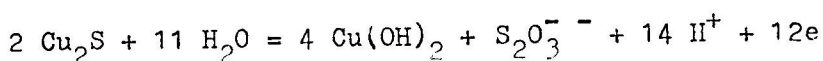


Prosnerowi udało się identyfikować jony  $\text{S}_2\text{O}_3^{--}$  jako pierwsze produkty utleniania galeny [11]. Stwierdzono również obecność tych jonów w trakcie utleniania chalkozynu [7]. Opierając się na powyższych danych możemy przyjąć, że wydzielona w reakcji 9 siarka będzie się utleniała wg następującej reakcji:



$$\text{Eh} = 0,465 - 0,0887 \text{ pH} + 0,01481 \text{ g } \text{S}_2\text{O}_3^{--} \dots \dots \dots 11$$

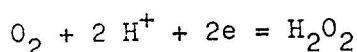
W czasie utleniania chalkozynu powinno zatem dojść do równowagi pomiędzy jonami utlenionej siarki i jonami utleniającej się miedzi. Istnieje zatem możliwość zachodzenia reakcji:



$$E_h = 0,710 + 0,049 \lg \text{S}_2\text{O}_3^{2-} - 0,0689 \text{ pH} \dots\dots\dots 12$$

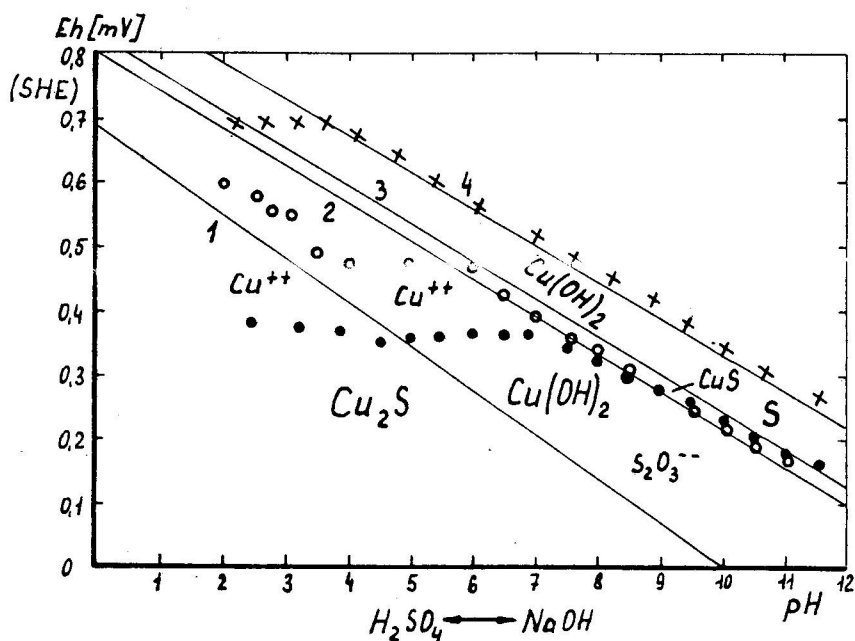
Potencjał elektrody chalkozynowej w napowietrzonych roztworach zawierających ziarna chalkozynu pokazano na rys.

1. Jak widać na tym rysunku punkty pomiarowe zajmują obszar pomiędzy potencjałami równowag reakcji 1 oraz 12, co świadczy o tym, że na powierzchni chalkozynu utworzy się wodorotlenek miedzi już po przekroczeniu pH 5. Zakwaszenie roztworów poniżej tej wielkości powoduje rozpuszczanie się chalkozynu. Na rys. 1 pokazano również potencjał elektrody Pt w roztworze wodnym oraz po wprowadzeniu ziarn chalkozynu do tego roztworu. Na elektrodzie Pt zachodzi reakcja:



$$E_h = 0,682 - 0,059 \text{ pH} + 0,0295 \lg \frac{p_{\text{O}_2}}{\text{H}_2\text{O}_2} \dots\dots\dots 13$$

Obniżenie się potencjału elektrody platynowej świadczy o zużyciu się tlenu w reakcjach utleniania powierzchni. Mierzone potencjały są potencjałami mieszanymi i dlatego reakcje 1 oraz 12 należy interpretować jako reakcję sumaryczną, zachodzącą z udziałem tlenu na miejscach anodowych i katodowych powierzchni chalkozynu. Produkty tych reakcji rozpuszczają się. Dlatego jako jony potencjałotwórcze (PDI) należy rozważać jony przechodzące do roztworu zgodnie z reakcjami 3 do 8 oraz tiosiarczany przechodzący do roztworu w myśl równania 11. Podejście takie pozwala traktować powierzchnię chalkozynu jako sumaryczną powierzchnię miejsc zajętych przez utleniającą się siarkę oraz utleniającą się jony miedzi.



Rys. 1. Potencjał elektrody Pt-Eh oraz potencjał elektrody chalkozynowej - E w napowietrzonej zawieszinie ziarn chalkozynu

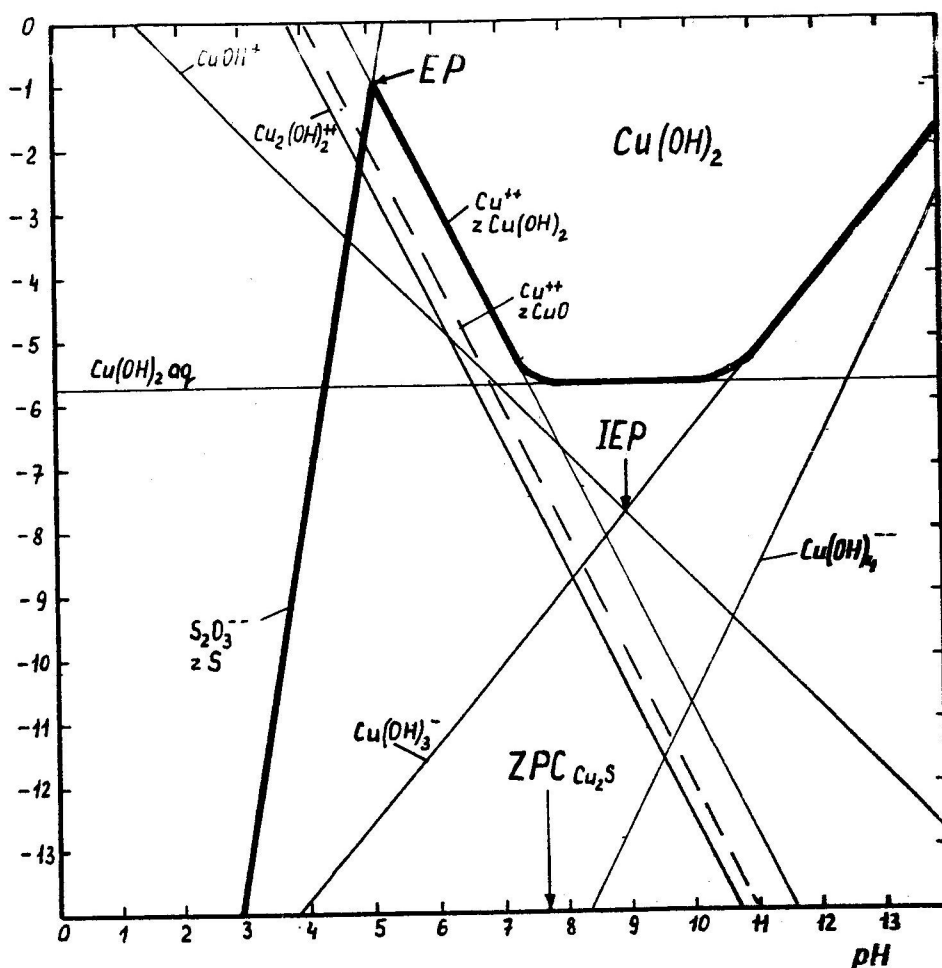
x - potencjał elektr. Pt w roztw. wodnym, o - potencjał elektr. Pt w zawieszinie ziarn  $\text{Cu}_2\text{S}$ , • - potencjał elektr. chalkozynowej w zawieszinie ziarn  $\text{Cu}_2\text{S}$

Prostą 1 oznaczono reakcją 12 dla  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-} = 10^{-5}$ , prostą 2 oznaczono reakcją 1, prostą 3 oznaczono reakcją:  $\text{Cu}_2\text{S} + 4 \text{H}_2\text{O} = 2 \text{Cu}(\text{OH})_2 + \text{S} + 4 \text{H}^+ + 4\text{e}$ ,  $E = 0,832 - 0,0591 \text{ pH}$ ,

prostą 4 oznaczono reakcją 13 dla  $\frac{\text{H}_2\text{O}_2}{\text{PO}_2} = 10^{-7}$

Według Parksa [1], "powierzchnie złożone (np. tlenki mieszane) w pierwszym przybliżeniu można traktować niezależnie i IEPs każdego typu miejsca odpowiada czystemu tlenkowi. Całkowity ładunek powierzchniowy przy pH pomiędzy dwoma IEPs jest algebraiczną sumą ujemnego ładunku na bardziej kwasowych miejscach i ładunku dodatniego na bardziej zasadowych. ZPC leży pomiędzy dwoma IEPs tego układu".

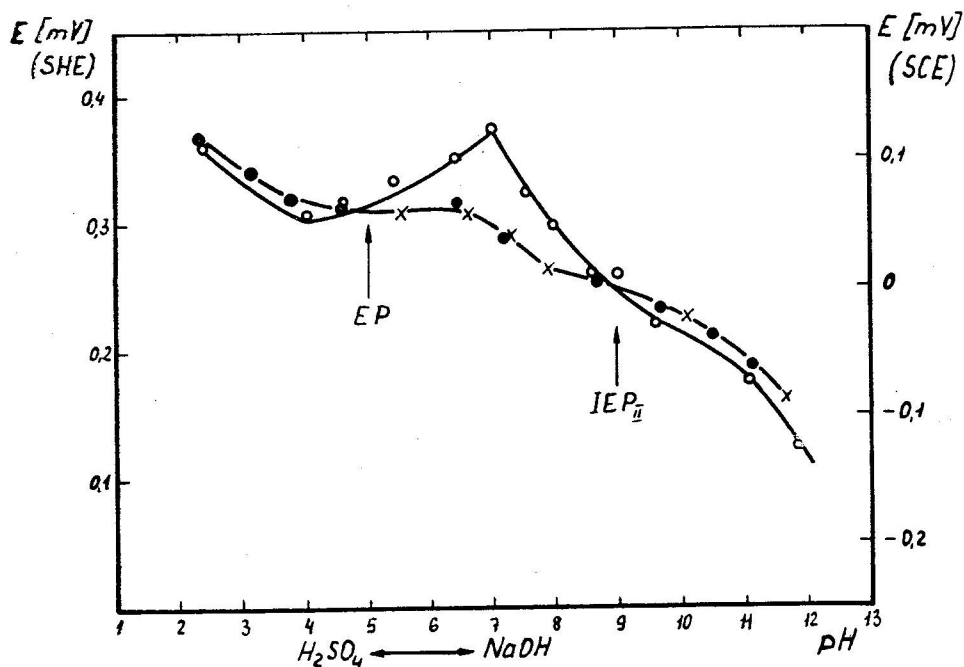
W celu weryfikacji danych pomiarowych obliczono zmianę stężenia jonów  $S_2O_3^{--}$  wg równania 11. Zależność tę naniesiono na diagram rozpuszczalności wodorotlenku miedzi rys. 2.



Rys. 2. Diagram rozpuszczalności wodorotlenku miedzi oraz zmiana stężenia jonów tiosiarczanowych powstających z wydzielonej siarki elementarnej

Jak wynika z rys. 2 punkt izoelektryczny IEP dla  $Cu(OH)_2$  znajduje się przy  $pH = 9$ . Należy zaznaczyć, że

wyliczona wielkość IEP zależy od wartości stałej równowagi reakcji 3. Obliczona wielkość IEP z danych literaturowych zmienia się od 8,9 do 10,1. W tej pracy wszystkie wartości pK podano za Yoonem i Salmanem [12], standardowe wolne energie tworzenia wzięto do pozostałych obliczeń z Garrelsa [13].

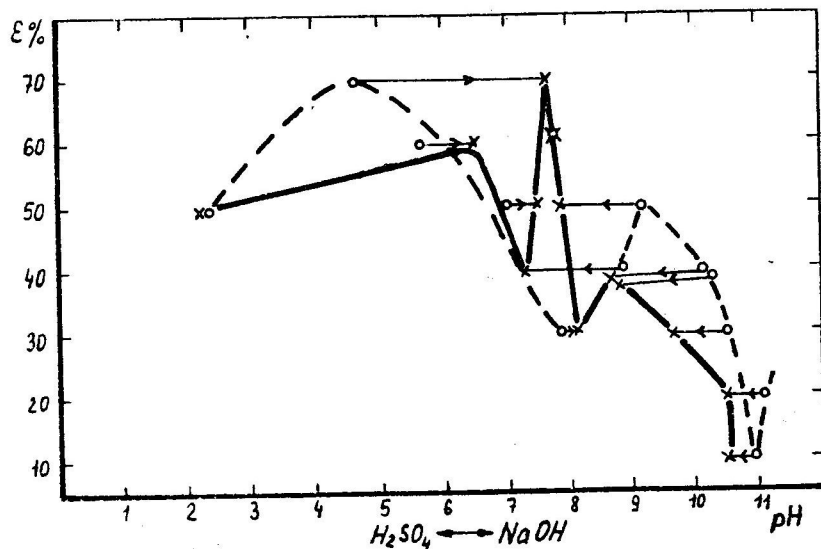


Rys. 3. Potencjał elektrody chalkozynowej w roztworze KCl  
 • - potencjał elektrodowy w roztw. KCl o stężeniu 10<sup>-1</sup> M  
 x - potencjał elektrodowy w roztw. KCl o stężeniu 10<sup>-2</sup> M  
 o - potencjał elektrodowy w roztw. KCl o stężeniu 10<sup>-3</sup> M

Ze sporządzonego diagramu widać, że przy pH 5 dochodzi do zrównoważenia stężeń jonów tiosiarczanowych z jonami Cu<sup>++</sup> jest to więc punkt równoważny EP. Stosując zasadę addytywności należy przyjąć, że na dwa miejsca powierzchni zajęte przez miedź przypada jedno miejsce zajęte przez siarkę, obliczenie ZPC daje się wartość pH = 7,6.

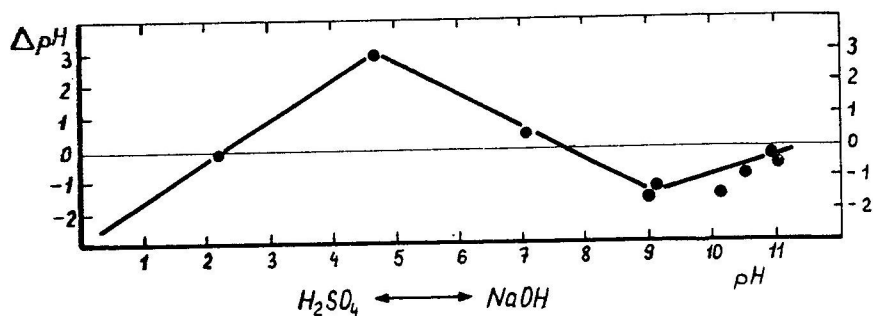


W warunkach równowagi pomiędzy powierzchnią i roztworem należy się spodziewać podobieństwa pomiędzy IEP roztworu a IEPs ciała stałego jak również podobieństwa pomiędzy EP roztworu a EPs ciała stałego. Zmiana rozpuszczalności wodorotlenku powinna więc prowadzić do zmiany potencjału elektrody chalkozynowej poza punktami izoelektrycznymi. Wiadomo, że każdy jon, który kompleksuje  $\text{Cu}^{++}$  zmieni rozpuszczalność  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ . Wykonano pomiary potencjałów elektrodowych chalkozynu w roztworach  $\text{KCl}$  :  $10^{-1}$ ,  $10^{-2}$ ,  $10^{-3}$  M. Morris i Short [14] podali stałą  $\text{CuCl}^+ = 10^{0,98}$ , stężenia  $\text{KCl} \sim 10^{-1}$  powinny więc wpłynąć na zmianę potencjału elektrodowego. Jak pokazano na rys. 3 potencjał elektrody chalkozynowej obniżył się w roztworach  $\text{KCl}$  o stężeniu  $10^{-2}$  i  $10^{-1}$  M, wykazując niezmienność w punkcie IEPs i EPs. Dobrą zgodność punktów IEP i EP uzyskuje się również z wynikami flotacji chalkozynu w roztworze wodnym rys. 4. Maksymalne wychody otrzy-



Rys. 4. Zależność wyniesienia chalkozynu naturalnego od pH początkowego i końcowego zawiesiny ziarn po 0,5 godzinnej flotacji

muje się przy pH początkowym 4,5 oraz 9,5. Przedstawienie tych samych wychodów w zależności od pH końcowego wykazuje ostry "pik" wychodu przy pH końcowym 7,6, która to wielkość jest zgodna z wyliczoną wartością ZPC. Zmiany pH po flotacji naniesiono na wykres ilustrujący te zmiany w zależności od pH początkowego - rys. 5. (Na rysunku podane są jedynie wielkości  $\Delta pH$  większe od zmian w ślepej próbce - bez ziarn chalkozynu).



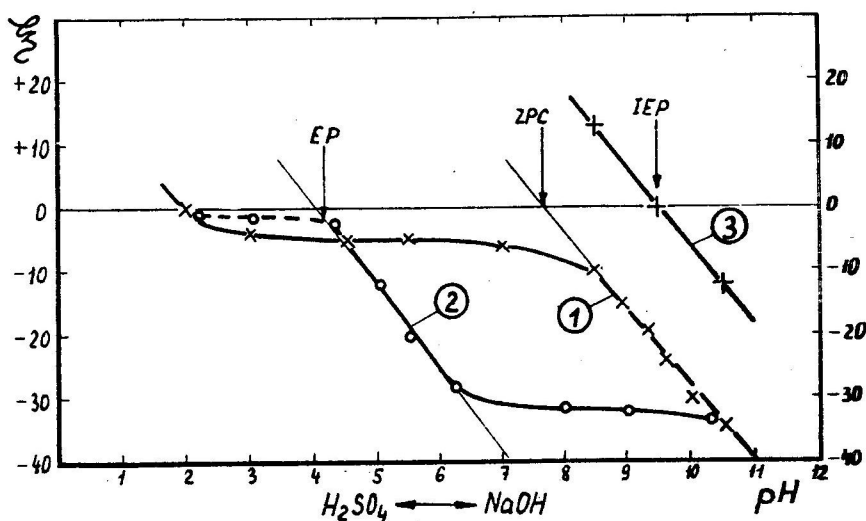
Rys. 5. Zależność  $\Delta pH$  od pH początkowego po 0,5 godzinnym mieszanym powietrzem zawiesiny ziarn chalkozynu

Jak widać z podanej zależności,  $\Delta pH = 0$  w wyznaczonym punkcie ZPC. Przy wyższych wielkościach pH początkowego następuje zakwaszenie roztworu przy niższych alkalinizacja. Wynik ten jest zgodny z pomiarem efektu suspenzyjnego chalkozynu, wykonanym w ramach tej pracy.

W oparciu o przedstawioną hipotezę, fakty te można interpretować następująco. Na zasadowej stronie ZPC, do roztworu przechodzi kwas siarkowy jako końcowy produkt utleniania siarki (reakcja 10). Kiedy wielkość pH początkowego zrówna się z IEPs wodorotlenku miedzi zakwaszenie roztworu jest największe (najmniejsza rozpuszczalność  $Cu(OH)_2$ ). Po przekroczeniu tej wielkości pH ujemnie naładowane miejsca powierzchniowe  $Cu(OH)_3^-$  adsorbują jony  $H^+$  i dlatego zakwaszenie roztworu zmniejsza się. Po stro-

nie kwaśnej ZPC następuje alkalizacja roztworu wskutek rozpuszczania się wodorotlenku miedzi i znowu efekt ten jest największy przy pH początkowym odpowiadającym punktowi EP dla pary jonów  $S_2O_3^{2-}$  i  $Cu^{++}$ . Desorbowane ilości jonów  $OH^-$  i  $H^+$  są zgodne ze stechiometrycznym składem chalkozynu.

Pomiary potencjału dzeta chalkozynu rys. 6 wykazały, że wielkość potencjału dzeta jest ujemna w całym zakresie pH (rys. 6, krzywa 1). Po przemyciu ziarn chalkozynu roztworem kwasu siarkowego o pH = 3 mierzone potencjały stają się jeszcze niższe, jednak potencjały te można interpolować uzyskując zero przy pH = 4 (krzywa 2, rys. 6).



Rys. 6. Zależność potencjału dzeta chalkozynu i wodorotlenku miedzi od pH

1 - potencjał dzeta chalkozynu, 2 - potencjał dzeta chalkozynu przemytego roztworem wodnym kwasu siarkowego o pH = 3, 3 - potencjał dzeta wodorotlenku miedzi

Zależności przedstawione na rys. 6 przez krzywą 3 przedstawiają potencjał dzeta strąconego wodorotlenku miedzi. Jak widać z podanej zależności ZPC wodorotlenku = 9,5.

Przyczyn ujemnego potencjału dzeta chalkozynu należy więc poszukiwać w geometrycznej budowie powierzchni. Jeżeli założenie Parksa [1] o niezależnym traktowaniu czystych tlenków wchodzących w skład tlenku złożonego było jedynie umowne, to w przypadku powierzchni siarczków niejednorodność powierzchni była wykazywana niejednokrotnie w pracach szkoły Maksima [15], posiada więc sens fizyczny. Miejsca o różnym ładunku powierzchni oddziałują na siebie tworząc mikroogniwa [16].

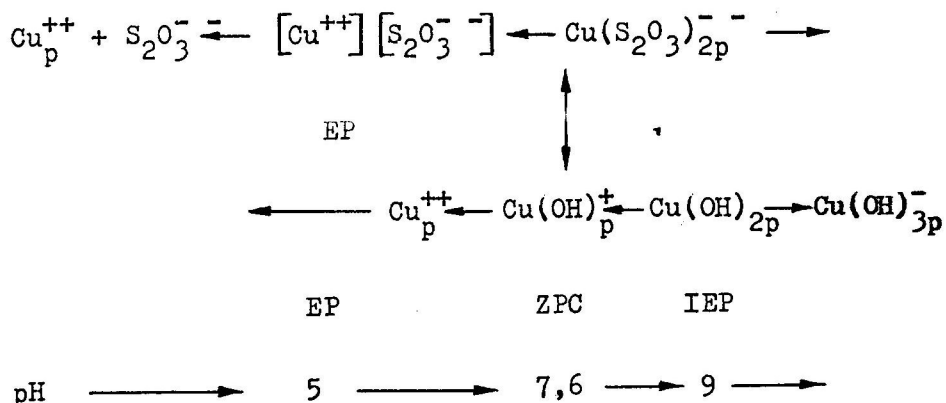
Zgodnie więc z przyjętym w tej pracy założeniami, powierzchnię chalkozynu w pobliżu ZPC można traktować jako składającą się z jonów powierzchniowych  $\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^-$  oraz jonów  $\text{Cu}^{++}$  i  $\text{Cu}(\text{OH})^+$ . Ponieważ kompleks tiosiarczanowy posiada duży wymiar geometryczny, przesunie on płaszczyznę poślizgu w stronę roztworu i w ten sposób mierzona wielkość potencjału dzeta nie odpowiada wielkości ładunku powierzchniowego.

O słuszności takiego rozumowania przemawia fakt, że w swych wielkościach skrajnych - gdy powierzchnia nabiera zdecydowanego charakteru, tzn. staje się "wodorotlenkowa" lub "tiosiarczanowa" pomiar potencjału dzeta odpowiada wielkościom obliczonym. W stanie pośrednim grupy powierzchniowe  $\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^-$  decydują więc o potencjale dzeta przez swój wymiar geometryczny.

#### 4. Wnioski

1. Powierzchnię chalkozynu w napowietrzonych roztworach wodnych można traktować jako powierzchnię składającą się z dwu rodzajów miejsc, a mianowicie miejsc, w których utlenia się siarka oraz miejsc, w których utleniają się jony miedzi. Miejscem utleniającej się siarki odpowiada punkt równowagowy EPs przy  $\text{pH} = 5$ . Miejscem powstającego wodorotlenku miedzi odpowiada punkt izoelektryczny IEPs przy  $\text{pH} = 9$ . Algebraiczna suma miejsc dodatnich i ujemnych powierzchni wyznacza wielkość ZPC chalkozynu przy

pH = 7,6. Powstanie ładunku powierzchniowego można przedstawić schematycznie:



2. W celu interpretacji potencjału dzeta należy przyjąć, że następuje specyficzna adsorpcja jonów tiosiarczanych.

#### LITERATURA

1. Parks G.A.: Chemical Review 65, 177, 1965.
2. Ahmed S.M., Maksimow D.: Can. J. Chem. 44, 1663, 2769, 1966.
3. Ahmed S.M.: Phys. Chem. 73, 3546. 1969.
4. Lekki J.: 23rd Meeting C.I.T.C.E. Stockholm, 1972.
5. Frumkin A.N., Bagockij W.S., Jofa Z.A., Kabanow B.N.: Kinetika elektrodnych processow. Moskwa 1952 Izd. Mos. Uniw.
6. Lekki J., Laskowski J.: 22nd Meeting C.I.T.C.E., Dubrownik 1971.

7. Ostereicher C.A., Mc Glashan D.W.: Mining Engineering, Dec. 1971.
8. Grzebieluch Z., Lekki J., Wasilewski W.: Prace Inst. Hutnictwa Nr 20, 1968.
9. Sato M.: Economic Geology, 55, 1202, 1960.
10. Tiurin N.G.: Geologia rudnych miestorożdienij 52, 1963.
11. Eadington P., Prosser A.P.: Trans. Inst. Min. Metall. Sect. C, 78, 74, 1969.
12. Yoon R.H., Salman T.: Canadian Metallurgical Quarterly, 10, 171, 1971.
13. Garrels R.M., Christ Ch.L.: Solutions, Minerals and Equilibria, New York 1965.
14. Morris D.F.C., Short E.L.: J. Chem. Soc., 2672, 1962.
15. Plaksin I.N., Shafeev R.Sh.: Trans. Inst. Min. Metall 72, 715, 1963.
16. Szegłowski Z.: Roczniki Chemii 46, 1397, 1972.