

# PODSTAWOWE POMIARY W MINERALURGII

opracował Jan Drzymała

Inżynier zajmujący się górnictwem, przeróbką kopalin czy też ochroną środowiska powinien umieć w przybliżony, ale i szybki, sposób ustalić podstawowe właściwości różnych elementów środowiska przyrodniczego jak kwasowość (czyli tak zwany czynnik pH), warunki utleniająco-redukujące (czynnik Eh), zasolenie wód, czy też zawartość części stałych w zawiesinach wodnych. Celem ćwiczenia jest zapoznanie się z tymi właśnie właściwościami.

## Gęstość

Gęstość (masa właściwa) jest to stosunek masy ciała do jego objętości. Wyróżnia się gęstość bezwzględną i gęstość względną. Gęstość bezwzględną opisuje zależność:

$$\rho = m/V \quad (1)$$

gdzie:

$\rho$  - gęstość w  $\text{g/cm}^3$  lub w  $\text{Mg/m}^3$

$m$  - masa w g lub Mg

$V$  - objętość w jednostce objętości ( $\text{cm}^3$  lub  $\text{m}^3$ ).

Ponieważ objętość zależy od temperatury, gęstość również zależy do temperatury. Gęstość podaje się najczęściej dla temperatury pokojowej równej  $20^\circ\text{C}$ . W zasadzie gęstości wszystkich ciał są dokładnie określone, a ich wartości można znaleźć w wielu poradnikach inżynierskich czy też wydawnictwach naukowo-technicznych.

Gęstość względna jest stosunkiem gęstości ciała do gęstości wody w  $4^\circ\text{C}$  (woda ma gęstość  $1.00 \text{ g/cm}^3$ ). Gęstość względna jest wielkością bezwymiarową. W tabeli 1 podano gęstości różnych pospolitych substancji.

**Tabela 1.** Gęstości pospolitych substancji (w  $\text{g/cm}^3$ )

Asfalt	1.1-1.5	Magnetyt	4.9-5.2
Cukier	1.59	Masło	0.86-0.87
Diament	3.01-3.52	Piryt	4.95-5.1
Dolomit	2.84	Rtęć	13.59
Galena	7.3-7.6	Szkło	2.4-2.8
Korek	0.22-0.26	Węgiel	1.2-1.8
Kwarc	2.65	Złoto	19.31

Dokładny pomiar gęstości substancji odbywa się w urządzeniach zwanych piknometrami, a sam pomiar wykonuje się zgodnie z odpowiednimi normami. Do pomiaru gęstości można również zastosować nowoczesne urządzenia wykorzystujące bardzo precyzyjne przyrządy elektroniczne do rejestracji bardzo małych mas i objętości. Do nich należy zaliczyć gęstościomierze helowe. Orientacyjnego pomiaru gęstości ciała stałego można dokonać przez określenie zarówno masy ciała jak i jego objętości. W tym celu kawałek ciała stałego waży się na wadze elektronicznej, a następnie określa jego objętość przez pomiar objętości wody wypartej przez to ciało przy całkowitym zanurzeniu w wodzie.

Każde ciało zanurzone w wodzie powoduje zmiany właściwości wody utworzonej zawiesiny lub powstałego roztworu z powodu częściowego lub całkowitego rozpuszczania bądź zajęcia zjawisk sorpcyjnych. W wyniku tych procesów ulega zmianie tzw. odczyn roztworu, czyli jego pH. pH jest to ujemny logarytm ze stężenia jonów wodorowych w roztworze:

$$\text{pH} = -\log(\text{H}^+) \quad (2)$$

gdzie:

pH - jest symbolem oznaczającym kwasowość powstałym przez połączenie symboli p (symbol stosowany w matematyce dla oznaczenia ujemnego logarytmu) i symbolu H (oznaczającego wodór),

$\text{H}^+$  - oznacza stężenie jonów wodorowych (protonów). Stężenie to wyraża się w  $\text{mol/dm}^3$  lub w  $\text{kmol/m}^3$ .

pH jest miarą kwasowości lub alkaliczności środowiska. Jeżeli roztwór jest kwaśny to jego pH jest mniejsze od 7. Gdy roztwór ma pH większe niż 7 oznacza to, że roztwór jest alkaliczny, a stężenie jonów wodorotlenowych ( $\text{OH}^-$ ) jest wyższe niż stężenie jonów wodorowych ( $\text{H}^+$ ). Wynika to z faktu, że związek pomiędzy stężeniem jonów wodorowych i wodorotlenowych w wodzie jest determinowany iloczynem jonowym wody:

$$\begin{aligned} [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] &= 10^{-14} \text{ lub} \\ \text{pH} + \text{pOH} &= 14 \text{ ( w temp. } 21^\circ\text{C)} \end{aligned} \quad (3)$$

Pomiar pH odbywa się za pomocą specjalnych przyrządów zwanych pehametrami lub za pomocą roztworów lub papierków wskaźnikowych.

Wody czyste, które są nieszkodliwe dla środowiska, mają pH około 5.6. Wartość ta wynika z obecności w roztworach wodnych kwasu węglowego powstałego w wyniku rozpuszczania się w wodzie  $\text{CO}_2$  pochodzącego z powietrza. Wody naturalne mogą być jeszcze bardziej kwaśne (do pH 5.2) z powodu obecności w wodzie kwasów humusowych pochodzących z gleb.

## Eh

Innym parametrem, obok pH, który charakteryzuje właściwości roztworów wodnych jest potencjał oksydacyjno-redukcyjny zwany czynnikiem *Eh* lub potencjałem redoks. Parametr *Eh* wskazuje na stosunek stężeń w roztworze wodnym substancji utleniającej lub redukującej. *Eh* jest zdefiniowane w następujący sposób:

$$Eh = E_o - RT/(nF) \ln (\text{red}/\text{oxy}) \quad (4)$$

gdzie:

*Eh* - oznacza potencjał redoks, V

R - stała gazowa, J/(mol·K)

T - temperatura absolutna, K

n - liczba elektronów wymienianych w procesie utleniania i redukcji

F - stała Faraday'a, C

ln - symbol logarytmu naturalnego,

red - stężenie formy zredukowanej,  $\text{kmol/m}^3$ , oxy - stężenie formy utlenionej,  $\text{kmol/m}^3$

$E_o$  - potencjał standardowy, V.

Jeżeli w roztworze obecnych jest wiele substancji utleniających i redukujących wtedy mierzony potencjał jest tzw. potencjałem mieszanym.

Potencjał *Eh* wyraża się w mV lub w V i mierzy się go zawsze w stosunku do jakiejś elektrody odniesienia, którą może być elektroda wodorowa lub np. elektroda kalomelowa. Dlatego podając wartość potencjału redoks należy podać jaką elektrodę użyto jako elektrody odniesienia.

Z powyższego opisu widać, że parametr *Eh* jest bardziej skomplikowanym czynnikiem niż pH, a w dodatku zależy on także od pH roztworu, gdyż stężenie form zredukowanych i utlenionych substancji zależy od pH. Ogólnie można powiedzieć, że roztwory utleniające (np. gdy w wodzie rozpuszczony jest tlen) mają dodatnie wartości *Eh* zaś roztwory redukujące mają wartości *Eh* ujemne. Przykładowe wartości *Eh* w roztworach wodnych podane są w tabeli 2.

**Tabela 2.** Potencjały standardowe (normalne) dla wybranych substancji, odniesione do standardowej elektrody wodorowej (dane z prac Pajdowskiego (1993), Baryckiej i Skudlarskiego (1993), Schmidta (1983) (dla hydrazyny) i innych źródeł)

Reakcja elektrodowa	Skrócony zapis	Potencjał normalny $E_h^0$ (V)
$S_2O_8^{2-} + 2e = 2SO_4^{2-}$	$S_2O_8^{2-} / SO_4^{2-}$	2,050
$ClO^- + 2H^+ + 2e = Cl^- + H_2O$	$ClO^- / Cl^-$	1,640
$MnO_4^- + 8H^+ + 5e = Mn^{2+} + 12H_2O$	$MnO_4^- / Mn^{2+}$	1,510
$Cl_2 + 2e = 2Cl^-$	$Cl_2 / 2Cl^-$	1,360
$O_2 + 4H^+ + 4e = 2H_2O$	$O_2 / O^{2-}$	1,228
$Fe^{3+} + e = Fe^{2+}$	$Fe^{3+} / Fe^{2+}$	0,771
$O_2 + 2e + 2H^+ = H_2O_2$	$O_2 / H_2O_2$	0,680
$(CN)_2 + 2H^+ + 2e = 2HCN$	$(CN)_2 / HCN$	0,370
$Fe(CN)_6^{3-} + e = Fe(CN)_6^{4-}$	$Fe(CN)_6^{3-} / Fe(CN)_6^{4-}$	0,363
$Cu^{2+} + e = Cu^+$	$Cu^{2+} / Cu^+$	0,167
$2H^+ + 2e = H_2$	$H^+ / H_2$	0,000
$SO_4^{2-} + 2H^+ + 2e = SO_3^{2-} + H_2O$	$SO_4^{2-} / SO_3^{2-}$	-0,103
$N_2 + 4H^+ + 4e = N_2H_4$ (hydrazyna)	$N_2 / N^{2-}$	-0,333
$S + 2e = S^{2-}$	$S / S^{2-}$	-0,510
$Zn^{2+} + 2e = Zn$	$Zn^{2+} / Zn$	-0,763

## Przewodnictwo

Rozpuszczanie soli w wodzie powoduje powstawanie w nich jonów. Jony obecne w roztworze mogą przewodzić prąd elektryczny, dlatego bardzo ułatwiają one zachodzenie procesów np. oksydacyjno-redukcyjnych w postaci np. korozji metali. W tabeli 3 podano przykładowe przewodnictwa elektryczne wody gdy jej zanieczyszczeniem jest sól kuchenna (NaCl).

**Tabela 3.** Przewodnictwo właściwe rozcieńczonych roztworów NaCl w temp. 18°C

Stężenie % wag.	Przewodnictwo właściwe $\chi$ [ $\Omega^{-1} \cdot cm^{-1} = S/cm$ ]
0,00003	0,0000539
0,00015	0,000265
0,001	0,00165
0,005	0,0078
0,05	0,0642

## Hydrofobowość

Zdecydowana większość substancji nieorganicznych w przyrodzie jest hydrofilna tj. łatwo ulega zwilżeniu wodą. Wyjątek stanowi siarka, talk i grafit. Substancjami hydrofobowymi są najczęściej związki organiczne, szczególnie ropa naftowa i jej pochodne. Pojawienie się w otoczeniu człowieka obiektów hydrofobowych może świadczyć o zanieczyszczeniu środowiska. Najprostszą metodą określenia hydrofobowości substancji jest pomiar tzw. kąta zwilżania. Istnieje wiele metod pomiaru kąta zwilżania a najczęściej stosowana jest tzw. metoda siedzącej kropli. Substancje hydrofilne mają kąt zwilżania równy zeru, gdyż woda rozplywa się na nich, a kąt zwilżania dla wysoce hydrofobowych substancji osiąga wartość nawet 110°.

### **Doświadczenie 1.** Orientacyjne określenie gęstości ciała stałego

Weź kawałek węgla o średnicy 2-3 cm i określ jego masę przez ważenie na wadze elektronicznej. Następnie zmierz jego objętość przez określenie objętości wody wypartej przez badany kawałek węgla po całkowitym zanurzeniu w wodzie. Wylicz gęstość badanego kawałka węgla. Zrób podobne oznaczenie dla kwarcu i pirytu. Wykonaj w sprawozdaniu odpowiednie obliczenia, a wynik podaj zgodnie z zasadami dokładności obliczeń.

### **Doświadczenie 2.** Określenie gęstości zawiesiny i zawartości w niej części stałych

Naważ do cylindra miarowego o pojemności 25 cm<sup>3</sup> ściśle określoną ilość rozdrobnionego węgla nieutlenionego i sporządź z niego zawiesinę z dokładnie odmierzoną ilością wody, np. przez zmieszanie 2 g węgla z 20 cm<sup>3</sup> wody destylowanej. Oblicz gęstość uzyskanej zawiesiny (zwróć uwagę na końcową objętość zawiesiny). Pomyśl jak to zrobić i skonsultuj swoje przemyślenia z prowadzącym. Za pomocą plastikowej pipety pobierz ze sporządzonej zawiesiny trzy małe próbki, umieść je na szkiełku zegarkowym, określ masę próbki, wysusz w suszarce w 105oC do sucha i określ ich suchą masę. Oblicz zawartość części stałych w zawieszynie. Wynik końcowy podaj jako średnią z trzech pomiarów. Obliczoną zawartość części stałych (zagęszczenie) porównaj z zagęszczeniem obliczonym z gęstości oraz z wartością rzeczywistą wynikającą z ilości składników wziętych do sporządzania zawiesiny węgla w wodzie. Pozostałą zawieszinę zachowaj do doświadczeń 3-5.

### **Doświadczenie 3.** Pomiar pH

Dokonaj pomiaru pH zawiesiny węgla nieutlenionego z doświadczenia 2. Dokonaj takiego samego pomiaru dla zawiesiny sporządzonej z węgla wysuszonego w suszarce (utlenionego). Porównaj oba pomiary i zinterpretuj obserwowane różnice biorąc pod uwagę, że węgiel oraz zawarty w nim piryt ulegają utlenieniu z utworzeniem odpowiednio: węgiel - kwasy karboksylowe, piryt - kwas siarkowy. Zapisz zachodzące reakcje chemiczne z udziałem pirytu i węgla. Oblicz jakie było stężenie jonów wodorowych w zawieszynie.

### **Doświadczenie 4.** Pomiar Eh

Zmierz Eh zarówno wody zawierającej węgiel nieutleniony jak i węgiel utleniony. Porównaj uzyskane wartości Eh. Która zawieszina ma właściwości redukujące? Dokonaj także pomiaru Eh czystej wody oraz roztworu azotanu(III) sodu. Dlaczego wyniki są tak różne?

### **Doświadczenie 5.** Pomiar przewodnictwa

Weź zawieszinę węgla nieutlenionego i zmierz jej przewodnictwo. Dokonaj takiego samego pomiaru dla zawiesiny sporządzonej z węgla utlenionego. Dlaczego uzyskane wartości przewodnictwa są różne. W oparciu o zmierzone przewodnictwo i przewodnictwo zmierzone dla 3 różnych roztworów NaCl z krzywej kalibracyjnej odczytaj równoważną zawartość soli kuchennej w obu zawieszinach (z węglem utlenionym i nieutlenionym).

Uwaga: należy zwrócić uwagę na jednostkę wyświetlaną na przyrządzie pomiarowym (mS/cm,  $\mu$ S/cm)

### **Doświadczenie 6.** Pomiar hydrofobowości

Weź kawałek węgla. Wypoleruj go na kawałku papieru ściernego. Umieść na nim kroplę wody i oszacuj, przez odwzorowanie na kratkowanym papierze, kąt zwilżania. Po tym usuń kroplę wody z węgla i zabrudź jego powierzchnię paroma kroplami oleju napędowego. Następnie umieść kroplę wody na powierzchni zanieczyszczonego węgla i zmierz, podobnie jak poprzednio, kąt zwilżania. Wykonaj pomiar i oszacowanie kąta zwilżania dla gipsu, siarki, teflonu i szkła (bez oczyszczania powierzchni papierem ściernym i zanieczyszczenia jej olejem). Podaj wyniki pomiarów i przedyskutuj przydatność tych pomiarów w ochronie środowiska.