

PUNKT ZEROWEGO ŁADUNKU ELEKTRYCZNEGO POWIERZCHNI ŁUPKA MIEDZIONOŚNEGO W ROZTWORZE WODNYM

Jolanta TROCHANOWSKA, Przemysław B. KOWALCZUK

Politechnika Wrocławska, przemyslaw.kowalczyk@pwr.edu.pl

STRESZCZENIE

W pracy wyznaczono punkt zerowego ładunku elektrycznego powierzchni (pzc) łupka miedzionośnego (LGOM) w wodzie przy użyciu metody miareczkowania i suspensyjnej w obecności dwóch sił jonowych. Wykazano, że wartość pzc łupka miedzionośnego w wodzie nie zależy od użytej siły jonowej, natomiast zależy od metody pomiaru. Wartości punktu zerowego ładunku elektrycznego powierzchni łupka miedzionośnego w wodzie wynoszą 8 i 5, wyznaczone odpowiednio metodą miareczkowania i suspensyjną.

WPROWADZENIE

Punkt zerowego ładunku elektrycznego (ang: *point of zero charge*, pzc) jest jednym z ważniejszych parametrów służących do opisu właściwości powierzchniowych ciał stałych w roztworach wodnych. W punkcie zerowego ładunku ciało stałe w roztworze wykazuje charakterystyczne właściwości takie jak maksimum hydrofobowości, twardości, szybkości koagulacji i sedymentacji, oraz minimum rozpuszczalności (Drzymała i in., 1978). Oznacza to, że pzc jest kluczowym parametrem w wielu procesach, w tym flotacji, filtracji, koagulacji czy wymianie jonowej.

Punkt zerowego ładunku jest to wartość pH, przy którym powierzchnia roztworu lub zawiesiny ciała stałego w wodzie ma elektryczny ładunek zerowy. Jest to związane z tym, że suma powierzchniowych ładunków dodatnich i ujemnych jest równa zero. Jeżeli pH zawiesiny ciała stałego jest powyżej punktu zerowego ładunku oznacza to, że jego powierzchnia jest naładowana ujemnie i posiada zdolność do adsorbowania kationów oraz bierze udział w reakcji ich wymiany. Natomiast gdy pH jest mniejsze od pzc, wówczas powierzchnia jest naładowana dodatnio i posiada zdolność do wymiany anionów (Appel i in., 2003; Cardenas-Peña i in., 2012). Wartość pH, przy którym znajduje się wartość punktu zerowego ładunku danej substancji zależy jej od charakteru powierzchni.

Istnieje wiele metod służących do wyznaczania punktu zerowego ładunku. Wśród nich wymienić można metody miareczkowania, efektu suspensyjnego, pomiaru potencjału dzeta i inne. Więcej informacji na temat punktu zerowego ładunku powierzchniowego ciał stałych i ich wyznaczonych wartości oraz metod pomiaru można znaleźć w pracach Drzymały i in. (1978), Kosmulińskiego (2009), Cristiano i in. (2011) i innych.

MATERIAŁY I METODYKA BADAŃ

Materiałem do badań był łupek miedzionośny pochodzący z Legnicko-Głogowskiego Okręgu Miedziowego, eksploatowany przez KGHM Polska Miedź S.A. Łupek miedzionośny

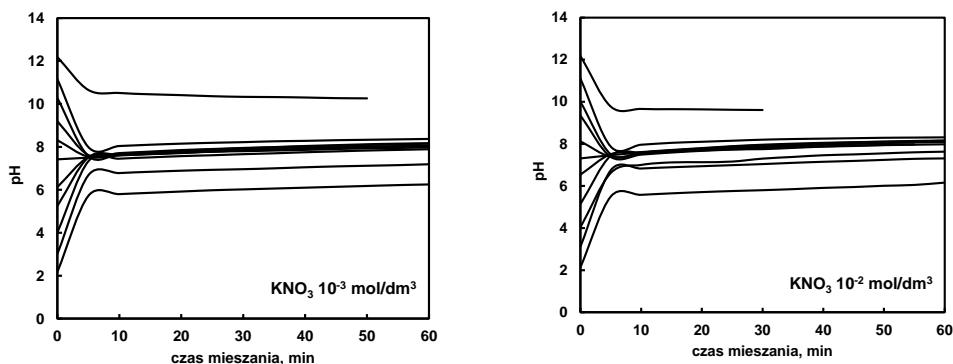
jest nośnikiem węgla organicznego, skaleni, glinokrzemianów, dolomitu oraz siarczkowych minerałów miedzi (Banaszak i Banaś, 1996).

Pomiar punktu zerowego ładunku łupka miedzionośnego wykonano za pomocą dwóch metod: miareczkowania i suspensyjną. Badania prowadzono dla dwóch sił jonowych, w obecności azotanu potasu KNO_3 o stężeniach 10^{-2} i 10^{-3} mol/dm³. Do uzyskania początkowego pH roztworu (od 2 do 12) używano wodnych roztworów KOH oraz HNO_3 o stężeniu 1 mol/dm³.

Zarówno w metodzie miareczkowania jak i suspensyjnej do naczynia o pojemności 50 cm³ dodano azotan potasu. Początkowe pH roztworu (pH_0) regulowano za pomocą KOH i HNO_3 . Następnie do roztworu o odpowiednim pH początkowym (pH_0) dodawano 4 g drobno zmielonego łupka miedzionośnego (frakcja poniżej 40 μm). W metodzie miareczkowania wodną zawiesinę łupka miedzionośnego mieszano za pomocą mieszadła magnetycznego mierząc pH zawiesiny, aż do chwili, gdy mierzone pH ustabilizowało się. W metodzie suspensyjnej zawiesinę wodną łupka miedzionośnego nie mieszano. Mierzono pH klarowanej cieczy (pH_0) i osadu (pH_1).

WYNIKI BADAŃ I ICH DYSKUSJA

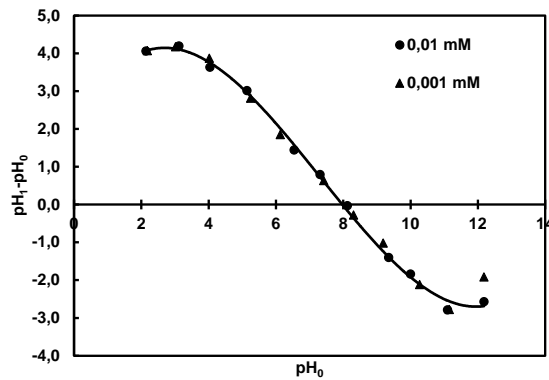
Pomiar punktu zerowego ładunku łupka miedzionośnego wykonano przy użyciu dwóch metod, miareczkowania i suspensyjnej, w obecności dwóch sił jonowych KNO_3 10^{-3} i 10^{-2} mol/dm³. Stosując metodę miareczkowania mierzono pH zawiesiny w czasie. Na rysunkach 1a i 1b przedstawiono zmiany pH w czasie od początkowego pH roztworu (pH_0) do pH końcowego zawiesiny łupka miedzionośnego w wodzie (pH_1). Można zauważyć, że dla obu sił jonowych (rys. 1a i 1b) pH zawiesiny łupka miedzionośnego stabilizuje się po około 30 minutach i większość linii schodzi się w pH = 8. Można zatem przypuszczać, że dla łupka miedzionośnego punkt zerowego ładunku występuje przy pH 8.



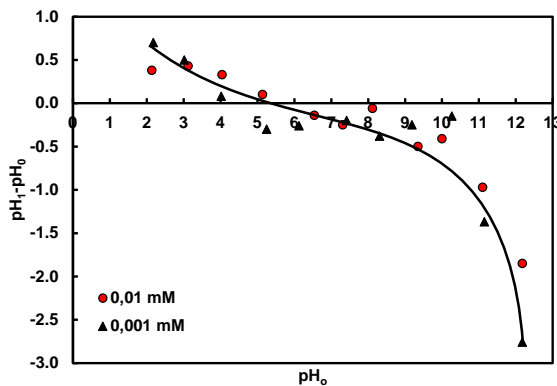
Rysunek 1.
Zmiany pH w czasie

W celu właściwego wyznaczenia wartości pzc, na rys. 2. przedstawiono zależność różnicy pH zawiesiny łupka miedzionośnego od początkowego pH roztworu dla dwóch sił jonowych 10^{-3} i 10^{-2} mol/dm³ KNO_3 . Na podstawie rys. 2. można zauważyć, że wartość punktu zerowego ładunku, niezależnie od siły jonowej, znajduje się przy pH 8. Gdy pH zawiesiny jest powyżej pzc, powierzchnia łupka naładowana jest ujemnie. Tak wysoka wartość punktu zerowego ładunku wskazuje na alkaliczny charakter jego powierzchni ($\text{pH} > 7$) oraz na obecność grup

wodorotlenowych i minerałów węglanowych, w tym dolomitu, znajdujących się w łupku miedzionośnym. Punkt zerowego ładunku dla dolomitu według Pokrovskyiego i in. (1999) wynosi 8. Nie obserwuje się natomiast wpływu kwarcu, będącego składnikiem łupka miedzionośnego, na jego wartość pzc ($\text{pH}_{\text{pzc}} < 5$, Drzymała, 2007; Kosmulski, 2009). Z drugiej jednak strony, Peng i in. (2014) badając zeta potencjał łupka miedzionośnego w wodzie oraz wodnych roztworach spieniaczy flotacyjnych, wykazali, że punkt izoelektryczny (iep) jest równy 3,5, wskazując, że łupek posiada charakter kwasowy i ma on podobne właściwości jak kwarc. Znaczna różnica pomiędzy wyznaczonym w tej pracy punktem zerowego ładunku i punktem izoelektrycznym z pracy Penga i in. (2014) może być spowodowana adsorpcją charakterystycznych jonów na powierzchni badanej substancji oraz rozpuszczalnością alkalicznych składników łupka miedzionośnego. Metoda miareczkowania powoduje przesunięcie pzc w skali wyższych wartości pH (Drzymała i in., 1978) Wartości pzc i iep są takie same tylko wtedy gdy na powierzchni substancji nie ma adsorpcji innych jonów niż H^+/OH^- .



Rysunek 2. Zależność różnicy pH zawiesiny łupka miedzionośnego od początkowego pH roztworu dla różnych stężeń KNO_3 . Metoda miareczkowania



Rysunek 3. Punkt zerowego ładunku wyznaczony metodą suspensyjną dla różnych stężeń KNO_3

Na rysunku 3. przedstawiono wyniki badań wyznaczania pzc za pomocą metody suspensyjnej, jako zależność różnicy końcowego pH osadu łupka miedzionośnego i klarowanej cieczy od pH klarowanej cieczy. Podobnie jak w przypadku metody miareczkowania, badania przeprowadzono w obecności dwóch sił jonowych KNO_3 . Można zauważyć, że wartość pH przy którym znajduje się punkt zerowego ładunku elektrycznego powierzchni łupka miedzionośnego wynosi około 5, niezależnie od siły jonowej.

WNIOSKI

W pracy wyznaczono wartość pH, przy którym znajduje się punkt zerowego ładunku elektrycznego granicy faz łupek miedzionośny/woda. Badania wykonano za pomocą dwóch niezależnych metod, to jest miareczkowania i suspensyjną, dla dwóch sił jonowych (0,01 i 0,001 mol/dm³ KNO_3). Wartość pzc łupka miedzionośnego pochodzącego z legnicko-Głogowskiego Okręgu Miedziowego wyznaczona z metody miareczkowania wynosi 8, natomiast dla suspensyjnej około 5. Otrzymane wyniki wskazują na skomplikowany charakter granicy faz łupek/woda.

PODZIĘKOWANIA

Praca powstała przy wsparciu finansowym Fundacji na rzecz Nauki Polskiej (stypendium START) oraz ze środków Narodowego Centrum Nauki (DEC-2012/07/D/ST8/02622).

LITERATURA

- Appel, C., Ma, L.Q., Rhue, R.D., Kennelley, E., 2003, *Point of zero charge determination in soils and minerals via traditional methods and detection of electroacoustic mobility*, Geoderma, 113, 77-93.
- Banaszak, T., Banaś, M., 1996, *KGHM Polska Miedź S.A.*, Monografia, Część II, Lubin, CBPM Cuprum, Wrocław.
- Cardenas-Peña, A.M., Ibanez, J.G., Vasquez-Medrano, R., 2012, *Determination of the point of zero charge for electrocoagulation precipitates from an iron anode*, Int. J. Electrochem. Sci., 7, 6142-6153.
- Cristiano, E., Hu Y-J., Siegfried, M., Kaplan, D., Nitsche, H., 2011, *A comparison of point zero charge measurement methodology*, Clays and Clay Minerals, 59(2), 107-115.
- Drzymala, J., Lekki, J., Szczypa, J., 1978, *Zerowy ładunek powierzchniowy tlenków i wodorotlenków metali*, Prace Naukowe Instytutu Chemii Nieorganicznej i Metalurgii Pierwiastków Rzadkich Politechniki Wrocławskiej, Numer 40, Studia i Materiały 16.
- Drzymala, 2007, *Mineral Processing. Foundations of theory and practice of mineralurgy*. Ofic. Wyd. PWr, Wrocław, 2007.
- Kosmulski, M., 2009, *pH-dependent surface charging and points of zero charge. IV. Update and new approach*, Journal of Colloid and Interface Science, 337, 439-448.
- Peng, M., Ratajczak, T., Drzymala, J., 2014, *Zeta potential of Polish copper-bearing shale in the absence and presence of flotation frothers*, Mining Science, 21, 57-63.
- Pokrovsky, O. S., Schott, J., Thomas, F., 1999, *Dolomite surface speciation and reactivity in aquatic systems*, Geochimica et Cosmochimica Acta, 63, 3133-3143.