·地球深部物质与流体·

开放流动体系中黄铁矿-黄铜矿原电池反应实验研究

刘庆友[1,2],李和平[1],周 丽[1,2]

1.中国科学院 地球化学研究所,贵阳 550002;2.中国科学院 研究生院,北京 100039

摘 要:采用双电极体系对黄铁矿—黄铜矿组成原电池反应的腐蚀电流密度研究表明,原电池的腐蚀电流密度随体系中氧化性离子(如 Fe^{3+})浓度的增加而增大;随溶液流速的加快而增大。实验结果对矿山环境污染治理有指导意义。结合原电池模型、混合电位理论和 Butler-Volmer 方程从理论上对实验结果进行了解释。

关 键 词:黄铁矿;黄铜矿;原电池反应;腐蚀电流密度;开放流动体系

黄铁矿和黄铜矿常常共生在一起。它们之间的原电池反应对湿法冶金[1]、滤取[2]、浮选[3]、地球化学进程[4]、酸性矿山排水和重金属离子污染[5,6]等有重要的影响。

自然界共生的黄铁矿和黄铜矿在周围溶液的作用下,形成原电池腐蚀,产生酸性排水和重金属离子而污染了环境。目前还没有流动介质下黄铁矿和黄铜矿组成的原电池反应的报导。本文通过改变开放流动体系下溶液组分(Fe^{3+})、浓度和流速,研究了黄铁矿和黄铜矿之间的原电池反应研究,模拟矿山排水、地表流水、雨水淋漓对原电池反应的影响,为矿山环境污染治理提供理论基础。

1 实验方法

实验用黄铁矿和黄铜矿采自云南东川铜矿,电子探针测得其化学组成见表 1。

表 1 实验用黄铁矿和黄铜矿化学组成(%)

元素	$CuFeS_2$	FeS_2
Cu	34.54	—
Fe	30.70	46.89
Ni	—	0.0015
S	34.67	52.96

样品打磨成直径为 8 mm 的圆柱体,柱体上端面焊接铜导线,将圆柱体放入大小合适的聚四氟乙烯套管,灌入环氧树脂密封,再用 5#～1# 金相砂纸将下端面逐级抛光,使电极仅下端面能与溶液接触。每次使用电极前均用金相砂纸抛光新鲜表面,再用丙酮和蒸馏水清洗干净。腐蚀电流密度由 HP—34401A 型高精度数字表将读取结果录入计算机。实验装置示意图见图 1。

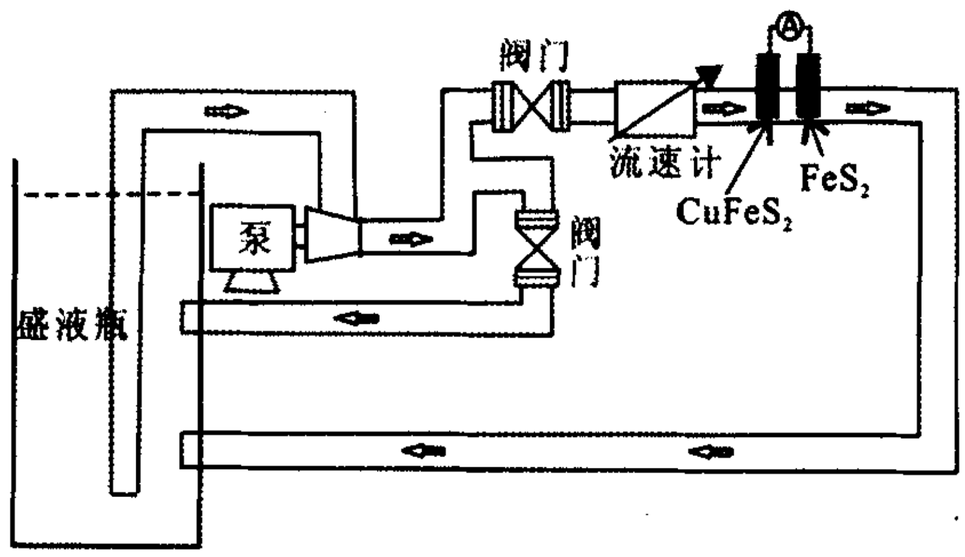


图 1 实验装置示意图

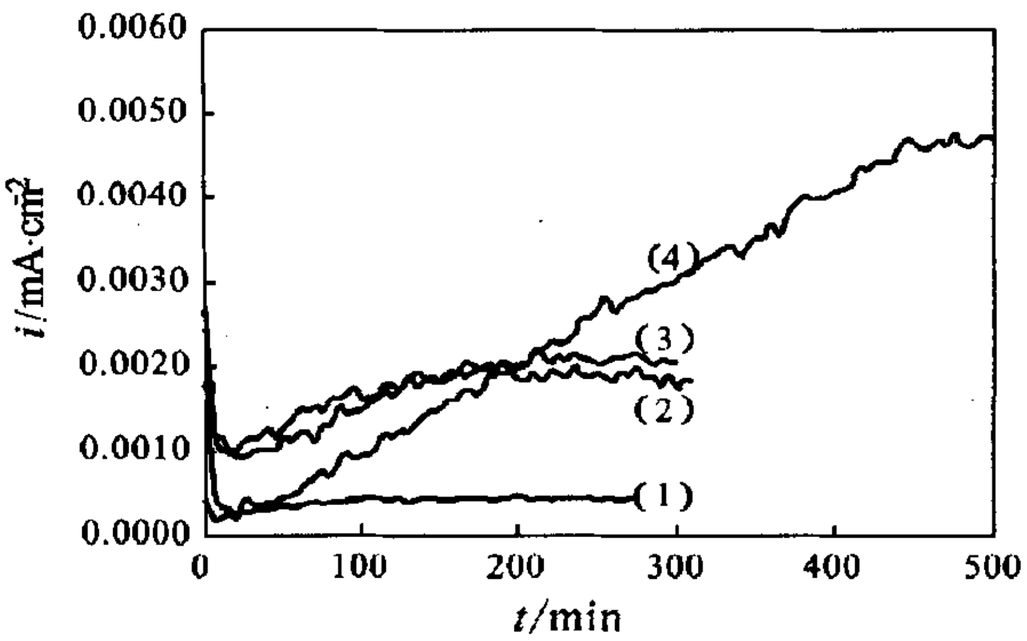
2 实验结果

(1)溶液中 Fe^{3+} 浓度对黄铁矿-黄铜矿原电池反应的影响:图 2 为黄铁矿和黄铜矿组成的原电池在 25℃、流速为 0.36 m/s 的不同浓度下的硫酸铁溶液中的腐蚀电流密度变化曲线。从图 2 中可以看出,当溶液中含有 Fe^{3+} 时,黄铁矿-黄铜矿原电池反应的腐蚀电流密度显著增大,并且 Fe^{3+} 的浓度越大腐蚀电流密度越大。

收稿日期:2006-03-31 收到

基金项目:中国科学院知识创新工程重要方向项目资助(KZCX3-SW-124)

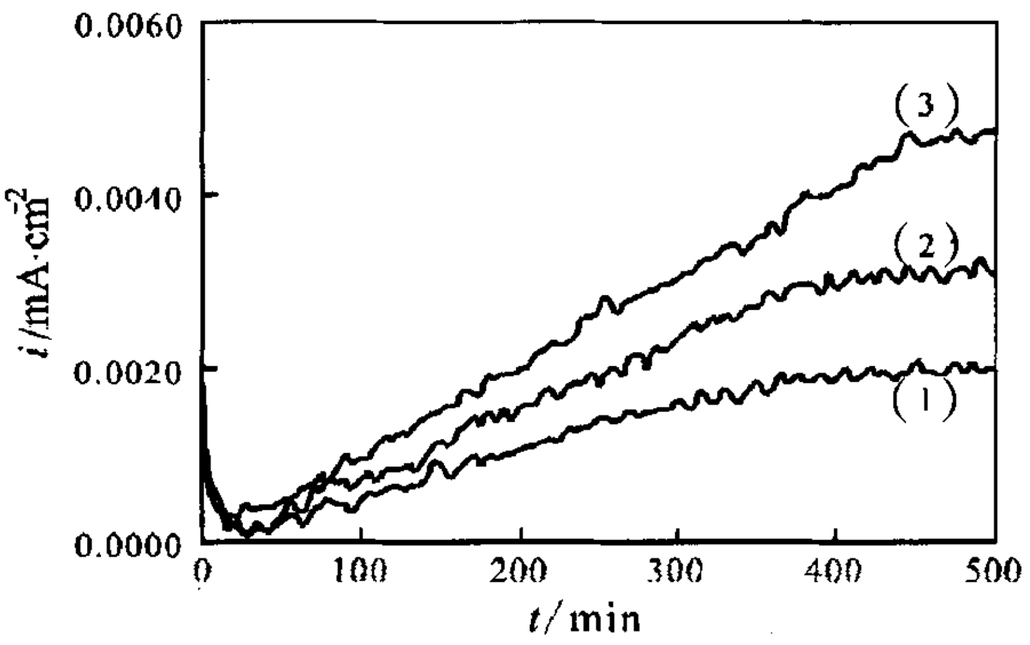
第一作者简介:刘庆友(1973—),男,博士研究生,研究方向:导电性矿物原电池腐蚀.



(1)0mol/L；(2)0.0001mol/L；(3)0.001mol/L；(4)0.01mol/L

图 2　不同浓度下的腐蚀电流密度变化

(2)溶液流速对黄铁矿－黄铜矿原电池反应的影响：图 3 为黄铁矿和黄铜矿组成的原电池在 25℃、pH＝3.78 和浓度为 0.01 mol/L 的不同流速的硫酸铁溶液中的腐蚀电流密度变化曲线。从图 3 可以看出，随着溶液流速的增大，腐蚀电流密度大为增加。



(1) 0.06 m/s；(2)0.24 m/s；(3)0.36 m/s

图 3　不同流速下的腐蚀电流密度变化

3　讨　论

(1)黄铁矿-黄铜矿原电池反应模型：酸性条件下，当黄铁矿与黄铜组成原电池反应时，黄铜矿作阳极，表面发生氧化反应：[7~9]

$$CuFeS_2 \rightarrow Cu^{2+} + Fe^{2+} + 2S^0 + 4e \quad (1)$$

黄铁矿作阴极，表面发生还原反应：

$$O_2 + 4H^+ + 4e \rightarrow 2H_2O \quad (2)$$

$$Fe^{3+} + e \rightarrow Fe^{2+} \quad (3)$$

$CuFeS_2$ 失去电子发生氧化反应，电子从 $CuFeS_2$ 阳极转移到 FeS_2 阴极，阴极表面 Fe^{3+} 和 O_2 得到电子发生还原反应。黄铁矿-黄铜矿原电池反应模型见图 4 。

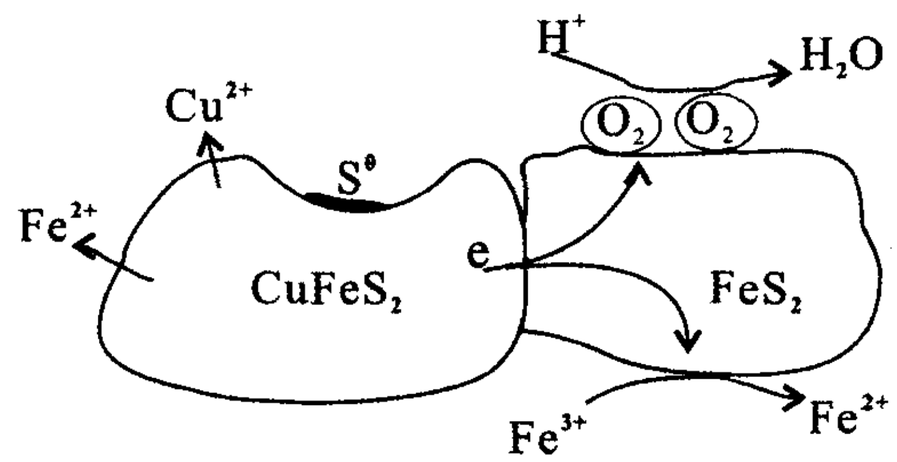


图 4　黄铁矿-黄铜矿原电池反应模型

(2)Fe^{3+} 浓度对黄铁矿-黄铜矿原电池反应腐蚀电流密度影响的解释：常温常压下，O_2 在水中的溶解度很小(8～8.5 mg/L)，在原电池阴极上发生还原反应，腐蚀电流密度很小[10]。Fe^{3+} 的强氧化性，大大加速了黄铁矿-黄铜矿的原电池反应，因此当溶液中存在一定量的 Fe^{3+} 时，可以忽略溶解氧对原电池腐蚀的影响。

阳极黄铜矿氧化和阴极 Fe^{3+} 还原的 Butler-Volmer 方程分别为[10,11]：

$$i_a = i^0_{CuFeS_2} \exp\left[\frac{\alpha_{CuFeS_2} F}{RT}(E_g - E_{e,CuFeS_2})\right] \quad (4)$$

$$i_c = i^0_{Fe^{3+}} \exp\left[\frac{\alpha_{Fe^{3+}} F}{RT}(E_{e,Fe^{3+}} - E_g)\right] \quad (5)$$

其中：i_a 与 i_c 分别为阳极和阴极腐蚀电流密度；$i^0_{CuFeS_2}$ 和 $i^0_{Fe^{3+}}$ 分别为 $CuFeS_2$ 阳极反应和 Fe^{3+}/Fe^{2+} 阴极反应的交换电流密度；E_g 为混合电位；$E_{e,CuFeS_2}$，$E_{e,Fe^{3+}}$ 分别为反应达到平衡时阳极和阴极的电位；α_{CuFeS_2}，$\alpha_{Fe^{3+}}$ 分别为阳极和阴极的传递系数，R 为气体常数；F 为法拉第常数；T 为国际温标。

根据混合电位理论，在混合电位 E_g，阴极电流密度 i_c 和阳极电流密度 i_a 相等，且都等于原电池反应的电流密度 i_g，即：

$$i_a = -i_c = i_g \quad (6)$$

将式(4)，式(5)代入式(6)，整理得：

$$E_g = \frac{\beta_a \beta_c}{\beta_a + \beta_c} \ln \frac{i^0_{Fe^{3+}}}{i^0_{CuFeS_2}} + \frac{\beta_a}{(\beta_a + \beta_c)} E_{e,Fe^{3+}} + \frac{\beta_a}{\beta_a + \beta_c} E_{e,CuFeS_2} \quad (7)$$

$$i_g = (i^0_{CuFeS_2})^{\frac{\beta_a}{(\beta_a+\beta_c)}} (i^0_{Fe^{3+}})^{\frac{\beta_c}{(\beta_a+\beta_c)}} \exp\left(\frac{E_{e,Fe^{3+}} - E_{e,CuFeS_2}}{\beta_a + \beta_c}\right) \quad (8)$$

其中：$\beta_a = \frac{RT}{\alpha_{CuFeS_2} F}$，$\beta_c = \frac{RT}{\alpha_{Fe^{3+}} F}$。

Holmes 和 Crundwell[12] 指出，当增大溶液中 Fe^{3+} 浓度时，一方面，Fe^{3+} 浓度的增大使得阴极和

阳极电极电位和平衡电位变正；另一方面，增大 Fe^{3+} 浓度将改变半反应的动力学参数，增大 Fe^{3+} 交换电流密度，对照式(7)可知，增大溶液中 Fe^{3+} 浓度时，黄铁矿和黄铜矿组成的原电池的混合电位将变正。由于混合电位的变正对 Fe^{3+} 的还原影响比对 $CuFeS_2$ 的氧化影响更大，使得原电池反应的驱动力 $E_{e,Fe}-E_{e,CuFeS_2}$ 变大。对照式(8)可知，增大溶液中 Fe^{3+} 浓度时，黄铁矿和黄铜矿组成的原电池的腐蚀电流密度将增大。与图 2 所显示的实验结果一致。

(3)溶液流速对黄铁矿-黄铜矿原电池反应腐蚀电流密度影响的解释：溶液流动条件下电极表面的电流密度为[13]：

$$i_g=\frac{nFD_j}{v_j}\cdot\frac{c_j^0-c_j^s}{\delta_j} \tag{9}$$

其中：v_j 为 j 粒子的反应数；D_j 为 j 粒子扩散系数；δ_j 为 j 粒子扩散层厚度；c_j^0 和 c_j^s 分别为 j 粒子在溶液本体和电极表面的浓度；n 为电子的反应常数；F 为法拉第常数。

流动的水溶液条件下的扩散层厚度 δ_j 表达式为：

$$\delta_j=D_j^{1/3}\gamma^{1/6}y^{1/2}u_0^{-1/2} \tag{10}$$

其中：γ 为动力粘度系数；y 为电极表面上某点距冲击点 y_0 的距离；u_0 为溶液的流速。

在其他条件不变的情况下，只改变溶液的流速时，由式(10)可知扩散层厚度 δ_j 正比于 μ_0^{-yz}，即增大溶液流速 u_0，扩散层厚度 δ_j 越小；而扩散层厚度 δ_j 越小，由式(9)可知，电极表面的电流密度 i_g 越大。与图 3 显示的结果一致。

4 结 论

(1) 当溶液中含有 Fe^{3+} 等强氧化性离子时，黄铁矿和黄铜矿组成的原电池反应的电流密度大大增大，且 Fe^{3+} 浓度越大，腐蚀电流密度越大。表明 Fe^{3+} 等氧化性离子能加快黄铁矿和黄铜矿间的原电池反应。减少向矿山与废弃矿堆排放 Fe^{3+} 等强氧化性离子，是控制矿山环境污染的一个重要措施。

(2) 溶液组分浓度相同、酸度相同的条件下，溶液流速越大，原电池反应的腐蚀电流密度越大；表明地表水与矿山排水的流动和雨水的淋滤能加快黄铁矿和黄铜矿间的原电池反应，导致矿山环境中重金属离子污染加剧和酸性矿山排水污染加重。

致 谢 在实验过程中，得到了徐惠刚和杨美奇两位高级工程师的指导，在此表示感谢。

参考文献：

[1] Majima H, Peter E. Electrochemistry of sulphide dissolution in hydrometallurgical systems[M]. Leningrd: Proc. Int. Proc. Cong., 1968. 13.

[2] Mehta A P, Murr L E. Fundamental studies of the contribution of galvanic interaction to acid-bacterial leaching of mixed metal sulfides[J]. Hydrometallurgy, 1983, 9(3):235－256.

[3] kmekci Z E, Demirel H. Effects of galvanic interaction on collectorless flotation behaviour of chalcopyrite and pyrite[J]. Int. J. Miner. Process, 1997, 52: 31－48.

[4] Sikka Desh B, Petruk William, Nehru Cherukupalli E, Zhang Zheru. Geochemistry of secondary copper minerals from Proterozoic porphyry copper deposit, Malanjkhand, India[J]. Ore Geology Reviews, 1991, 6(2－3):257－290.

[5] Dinelli E, Tateo F. Different types of fine-grained sediments associated with acid mine drainage in the Libiola Fe-Cu mine area (Ligurian Apennines, Italy) [J]. Applied Geochemistry, 2002, 17, (8): 1081－1092.

[6] Cruz Roel, Bertrand Valerie, Monroy Marcos, González Ignacio. Effect of sulfide impurities on the reactivity of pyrite and pyritic concentrates: A multi-tool approach[J]. Applied Geochemistry, 2001, 16(7－8):803－819.

[7] Hiroyoshi N, Arai M, Miki H, Tsunekawa M, Hirajima T. A new reaction model for the catalytic effect of silver ions on chalcopyrite leaching in sulfuric acid solutions[J]. Hydrometallurgy, 2002, 63:257－ 267.

[8] Lu Z Y, Jeffrey M I, Lawson F. An electrochemical study of the effect of chloride ions on the dissolution of chalcopyrite in acidic solutions[J]. Hydrometallurgy, 2000, 56:145－155.

[9] Lu Z Y, Jeffrey M I, Lawson F. The effect of chloride ions on the dissolution of chalcopyrite in acidic solutions[J]. Hydrometallurgy, 2000, 56:189－ 202.

[10] 胡茂圃. 腐蚀电化学[M]. 北京：冶金工业出版社，1991. 181－236.

[11] 曹楚南. 腐蚀电化学原理[M]. 北京：化学工业出版社，1985. 102－110.

[12] Holmes P R, Crundwell F K. Kinetic aspects of galvanic interactions between minerals during dissolution[J]. Hydrometallurgy, 1995, 39:353－375.

[13] 查全性，等. 电极过程动力学导论(第三版)[M]. 北京：科学出版社，2002. 84－88.