

流动体系下黄铁矿-方铅矿原电池反应实验研究

刘庆友^{1,2}, 李和平¹, 周丽^{1,2}, 代立东^{1,2}

(1. 中国科学院地球化学研究所地球深部物质与流体作用地球化学实验室, 贵州 贵阳 550002;

2. 中国科学院研究生院, 北京 100039)

摘要: 采用三电极体系, 在流动溶液下, 改变溶液组分浓度和流速, 对黄铁矿和方铅矿组成的原电池腐蚀电流密度和混合电位进行研究, 结果表明: Na^+ 离子对原电池反应无明显影响, Fe^{3+} 离子能明显加快原电池的腐蚀速度, 并且 Fe^{3+} 浓度越大腐蚀速度越快; 溶液流速越大原电池腐蚀速度越快。实验结果对矿山环境污染治理有指导意义。结合混合电位理论和 Butler-Volmer 方程从理论上对实验结果进行了解释。

关键词: 黄铁矿; 方铅矿; 原电池反应; 腐蚀电流密度; 混合电位; 流动体系

中图分类号: P599

文献标识码: A

自然界中的金属硫化物矿物大多具有半导体的性质, 当两种静电位不同的硫化物矿物接触在一起时, 在溶液的作用下就会组成原电池发生电化学腐蚀, 静电位高的矿物充当阴极而受到保护, 静电位低的矿物充当阳极加速氧化。

金属硫化物矿物之间的原电池反应对许多地球化学过程都有重要的影响。李和平^[1]对地球各圈层十四类原电池的普遍存在、产生机理、一般特征及其各种地球化学作用作了详尽的论述, 并首次提出, 天然原电池及其电场作为自然界基本的地质现象之一, 有必要建立一门新的分支学科——“天然原电池地球化学”来专门研究它的各种地球化学作用。就黄铁矿和方铅矿这两种经常共生可开发金属硫化物矿物, 它们之间的原电池反应对于湿法冶金、选矿以及次生硫化物富集作用有重要的影响。尤为重要的是当前随着矿冶工业的发展和环保意识的增强, 矿山环境问题越来越受到人们的重视。其中黄铁矿

氧化及黄铁矿和其它金属硫化物矿物形成原电池反应产生的酸性矿山排水和重金属离子污染是矿山环境污染的一个主要因素^[2-6]。对于黄铁矿和方铅矿, 一方面, 地表裸露天然矿体受矿山排水、地表流水、雨水淋漓作用, 地下矿体受地下水、采矿作业用水等作用导致原电池腐蚀; 另一方面, 在黄铁矿和方铅矿的开发利用过程中, 黄铁矿和方铅矿由于其低的浮选和浸出率以及湿法冶炼的低产率, 导致黄铁矿和方铅矿工业尾砂及其废弃物大量留置, 在剩余的捕收剂或氧化剂等溶液作用下原电池腐蚀尤为严重。上述情况均会产生酸性排水和重金属离子而污染环境。就流动体系下黄铁矿和方铅矿组成的原电池反应情况目前还没有相关报导, 本工作通过改变溶液浓度和流速, 对黄铁矿和方铅矿之间的原电池反应进行研究, 旨在通过模拟矿山排水、地表流水及雨水淋漓下黄铁矿和方铅矿原电池反应, 探讨影响天然原电池反应的因素, 为矿山环境污染治理提供理论基础。

收稿日期: 2005-12-22; **修回日期:** 2006-02-16

基金项目: 中国科学院知识创新工程重要方向项目 (KZCX 3-SW-124)

第一作者简介: 刘庆友(1973—), 男, 博士研究生, 从事导电性矿物腐蚀电化学的实验研究。

1 实验方法

实验样品黄铁矿和方铅矿采自云南会泽铅锌矿

矿床, 电子探针测得它们的化学组成见表 1。

表 1 黄铁矿和方铅矿化学成分

Table 1. Chemical compositions of pyrite and galena w_B (%)

元素	FeS ₂	PbS
Fe	46.89	—
Pb	—	85.56
Ni	0.0015	—
Zn	—	0.33
S	52.96	14.10

先将样品打磨成直径为 8 mm 的圆柱体, 然后在柱体上端面焊接铜导线, 再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, 处理好的电极仅下端面(下端面面积为 0.5 cm²)能与溶液接触。每次使用电极前均用金相砂纸抛光出新鲜表面, 再用丙酮和蒸馏水清洗干净。

腐蚀电流密度和混合电位由 HP-34401A 型高精度数字表读取, 读取结果直接录入计算机。饱和甘汞电极作参比电极, 文中的电位均相对于饱和甘汞电极。原电池腐蚀实验装置见图 1。

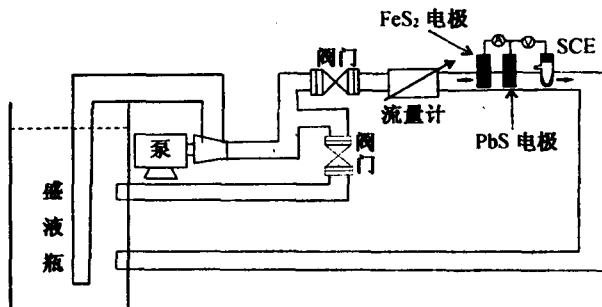


图 1 原电池腐蚀实验装置图

Fig.1. Experimental assembly of galvanic corrosion experiment.

2 实验结果

2.1 黄铁矿和方铅矿的电极电位

图 2 为黄铁矿和方铅矿在 0.01 mol/L 硫酸铁溶液中的电极电位随时间的变化, 结果表明黄铁矿电极电位低于相同条件下的方铅矿电极电位, 因此当黄铁矿与方铅矿组成原电池时, 黄铁矿将充当原电池的阳极发生氧化溶解, 而方铅矿将充当原电池的阴极受到保护。

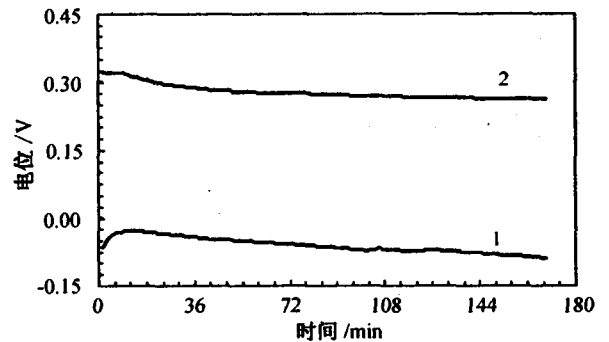


图 2 黄铁矿和方铅矿在 0.01 mol/L 的硫酸铁溶液中的电极电位变化

Fig.2. Variations in potential for pyrite and galena in 0.01 mol/L Fe₂(SO₄)₃ solution

2.2 溶液浓度对黄铁矿-方铅矿原电池反应的影响

图 3 为黄铁矿和方铅矿组成的原电池在不同浓度的硫酸钠和硫酸铁溶液下的腐蚀电流密度和混合电位变化。从图 3 可以看出, 当溶液中含有硫酸钠时, 改变溶液浓度黄铁矿-方铅矿原电池反应腐蚀电流密度和混合电位略有波动; 而当溶液中含有硫酸铁时, 原电池反应腐蚀电流密度明显增大, 并且硫酸铁溶液浓度越大腐蚀电流密度越大, 同时混合电位随硫酸铁溶液浓度的增大而变正。

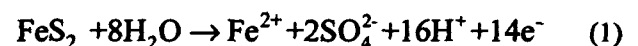
2.3 溶液流速对黄铁矿-方铅矿原电池反应的影响

图 4 为黄铁矿和方铅矿组成的原电池在不同流速的硫酸钠和硫酸铁溶液下的腐蚀电流密度和混合电位变化。从图 4 可以看出, 不管是硫酸钠溶液还是硫酸铁溶液, 增大溶液流速, 原电池的腐蚀电流密度都将大大增大, 混合电位都将变得更正。

3 讨论

3.1 溶液浓度对黄铁矿-方铅矿原电池反应的影响的原因解释

当黄铁矿和方铅矿发生原电池腐蚀时, 黄铁矿为阳极发生氧化反应^[7-8]:



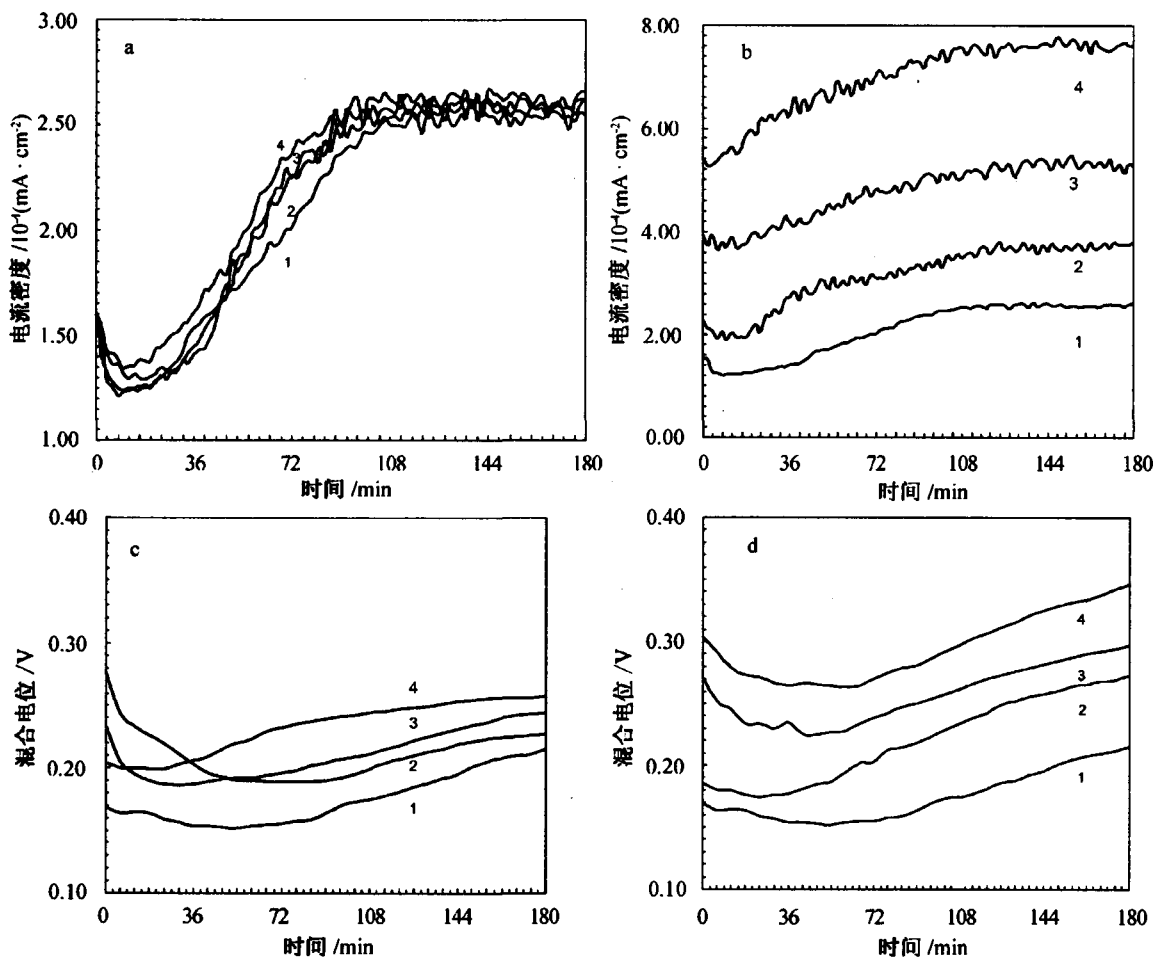
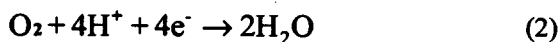


图3 不同溶液浓度下的腐蚀电流密度和混合电位变化

Fig.3. Variations of corrosion current density and mixed potential at various solutions concentrations.

(注: 温度 25 ℃, 流速 0.24 m/s. 1. 0 mol/L; 2. 0.001 mol/L; 3. 0.01 mol/L; 4. 0.1 mol/L; a, c—硫酸钠溶液; b, d—硫酸铁溶液)

方铅矿为阴极, 其表面发生还原反应:



电极反应(1—3)的 Butler-Volmer 方程分别为^[9]:

$$i_{FeS_2} = k_{FeS_2} [H^+]^{-1/2} \exp\left(\frac{\alpha_{FeS_2} FE}{RT}\right) \quad (4)$$

$$i_{O_2} = -k_{O_2} [O_2] [H^+]^{0.14} \exp\left(\frac{-(1-\alpha_{O_2}) FE}{RT}\right) \quad (5)$$

$$i_{Fe^{2+}} = k_{Fe^{2+}} [Fe^{2+}] \exp\left(\frac{\alpha_{Fe} FE}{RT}\right) - k_{Fe^{3+}} [Fe^{3+}] \exp\left(\frac{-(1-\alpha_{Fe}) FE}{RT}\right) \quad (6)$$

其中: i 分别各电极反应腐蚀电流密度, k 为反应速率常数, a 为传递系数, 并假定 $\alpha_{FeS_2} = \alpha_{O_2} = 1/2$, F 为法拉第常数, E 为电极电位, R 为理想气体常数。

当溶液为硫酸钠溶液时, 在原电池混合电位 E_g 处有:

$$i_{FeS_2} = -i_{O_2} = i_g \quad (7)$$

将方程 (4)、(5) 代入方程 (7) 整理得:

$$i_g = k_{FeS_2}^{1/2} [O_2]^{1/2} [H^+]^{-0.18} \quad (8)$$

$$E_g = \frac{RT}{F} \ln\left(\frac{k_{O_2} [O_2] [H^+]^{0.64}}{k_{FeS_2}}\right) \quad (9)$$

当溶液为硫酸铁溶液时, 在原电池混合电位 E_g 处有:

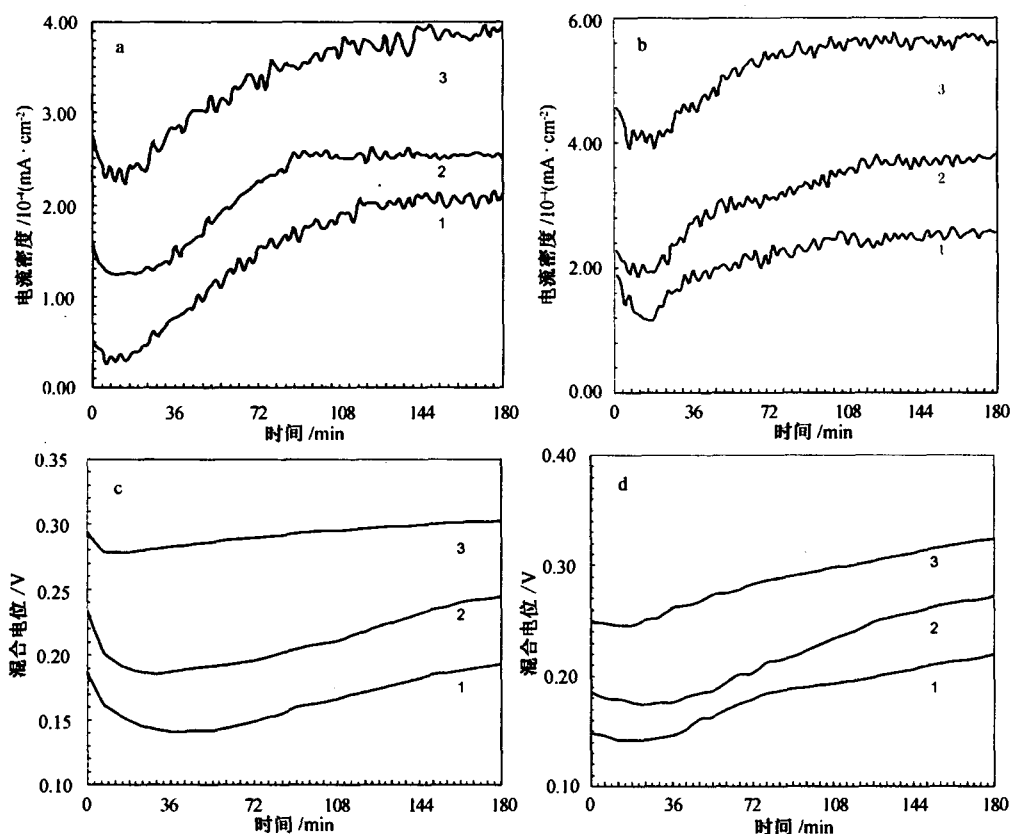


图4 不同流速下的腐蚀电流密度和混合电位变化

Fig.4. Variations of corrosion current density and mixed potential at various solutions flow rates.

(注: 温度 25 °C, 1. 0.06 m/s; 2. 0.24 m/s; 3. 0.42 m/s; a, c—0.01 mol/L 硫酸钠溶液; b, d—0.001 mol/L 硫酸铁溶液)

$$i_{FeS_2} = -(i_{O_2} + i_{Fe}) = i_g \quad (10)$$

将方程 (4)、(5)、(6) 代入方程 (10) 整理得:

$$i_g = k_{FeS_2} [H^+]^{-1/2} \left(\frac{k_{Fe^{3+}} [Fe^{3+}] + k_{O_2} [O_2] [H^+]^{0.14}}{k [Fe^{2+}] + k_{FeS_2} [H^+]^{-1/2}} \right)^{1/2} \quad (11)$$

$$E_g = \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{k_{Fe^{3+}} [Fe^{3+}] + k_{O_2} [O_2] [H^+]^{0.14}}{k [Fe^{2+}] + k_{FeS_2} [H^+]^{-1/2}} \right) \quad (12)$$

根据 Henry 定律: $[O_2] = k_H \cdot P_{O_2}$, 其中 k_H 为

Henry 常数, P_{O_2} 为平衡时液面上 O_2 的压力, 在 25°C, 1 atm 的开放流动体系下, P_{O_2} 为常数, 因此本实验条件下 $[O_2]$ 为定值。

当溶液为硫酸钠溶液时, 由方程式(8)、(9)可知原电池腐蚀电流密度和混合电位与硫酸钠溶液浓度无关, 改变硫酸钠溶液浓度, 平衡时原电池腐蚀电流密度 i_g 和混合电位 E_g 不变。图 3 反映的实验结果有稍微偏差的原因可能是在硫酸钠浓度很低时, 氧的溶解度比较大, 供氧充分, 此时随着硫酸钠浓度的增加, 由于电导率的增加, 吸氧腐蚀速度有所增加, 以及每次使用电极前均用金相砂纸抛光出新鲜表面导致电极表面略有不同的缘故。

当溶液为硫酸铁溶液时, 由方程式(11)、(12)可知, 平衡时原电池腐蚀电流密度 i_g 和混合电位 E_g 都将随 Fe^{3+} 浓度增加而增大。与图 3 显示的结果一致。

3.2 溶液流速对黄铁矿-方铅矿原电池反应的影响

其他条件不变, 改变溶液流速, 由于阴极为吸氧腐蚀和 Fe^{3+} 氧化, 腐蚀速度主要取决于氧和 Fe^{3+}

的传输速度以及氧和 Fe^{3+} 在电极表面上的放电速度, 改变溶液的流速将导致电极和电解质溶液界面的双电层结构, 从而改变电极反应速率常数, 此时, 电极表面的电流密度可表示为^[10]:

$$i = \frac{n F D_i}{v_i} \cdot \frac{c_i^0 - c_i^s}{\delta_i} \quad (13)$$

其中: v_i 为 i 粒子的反应数, D_i 为 i 粒子扩散系数, δ_i 为 i 粒子扩散层厚度, c_i^0 , c_i^s 分别为 i 粒子在溶液本体和电极表面的浓度, n 为电子的反应数, F 为法拉第常数。只改变流速的实验条件下, 方程式(13)中仅 δ_i 为可变值。

流动的水溶液条件下的扩散层厚度 δ_i 表达式为:

$$\delta_i = D_i^{1/3} \gamma^{1/6} y^{1/2} u_0^{-1/2} \quad (14)$$

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。只改变流速的实验条件下, 方程式(14)中仅 u_0 为可变值。

因此, 在其他条件不变, 只改变溶液的流速的实验情况下, 不管是硫酸钠溶液体系还是硫酸铁溶液体系, 由方程式(14)可知扩散层厚度 δ_i 正比于 $u_0^{-1/2}$, 也即增大溶液流速 u_0 时, 扩散层厚度 δ_i 越小; 而扩散层厚度 δ_i 越小, 由方程式(13)可知, 电极表面的电流密度 i 越大。另外, 当增大溶液的流

速时, 电极表面的生成物更容易被带走, 同时反应物更迅速被带到电极表面, 导致去极化增强, 混合电位变正。与图4显示的结果一致。

4 结论

(1)改变溶液中 Na^+ 等非氧化性离子浓度, 对黄铁矿和方铅矿组成的原电池反应的腐蚀电流密度和混合电位无明显影响, 说明非氧化性离子的存在对黄铁矿和方铅矿之间的原电池腐蚀无明显影响, 表明实际矿山流动水体系中含有的非氧化性离子并不会加重矿山的酸性排水和重金属离子的污染。

(2)当溶液中含有一定量的 Fe^{3+} 等强氧化性离子时, 黄铁矿和方铅矿组成的原电池反应的腐蚀电流密度大大增大, 而且 Fe^{3+} 浓度越大, 腐蚀电流密度越大, 混合电位越正。表明 Fe^{3+} 等氧化性离子能加快黄铁矿和方铅矿之间的原电池腐蚀。减少向矿山及废弃矿堆排放 Fe^{3+} 等强氧化性离子或者通过控制介质的 pH 来降低 Fe^{3+} 等强氧化性离子的溶解性是改善矿山环境的一个重要措施。

(3)相同溶液体系, 流速越大, 黄铁矿和方铅矿组成的原电池反应的腐蚀电流密度越大, 混合电位越正。表明地表水、矿山水的流动, 雨水的淋漓能加快黄铁矿和方铅矿之间的原电池反应, 导致矿山环境中重金属离子污染加剧和酸性矿山排水加重。

致谢: 实验得到中国科学院地球化学研究所徐惠刚和杨美奇高级工程师的指导与帮助, 在此谨表谢意。

参 考 文 献

- [1] 李和平. 天然原电池地球化学[D]. 长沙: 中南工业大学, 1995
- [2] Byerley J J, Scharer. J M. Natural release of copper and zinc into the aquatic environment[J]. Hydrometallurgy, 1992, 30(1-3): 107-126
- [3] Zhixun Lin. Mobilization and retention of heavy metals in mill-tailings from Garpenberg sulfide mines, Sweden[J]. The Science of the Total Environment, 1997, 198: 13-31
- [4] 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): 1 081-1 092
- [5] Salomons W. Environmental impact of metals derived from mining activities: Processes, predictions, prevention[J]. Journal of

Geochemical Exploration, 1995, 52(1-2): 5-23

- [6] Roel Cruz, Valerie Bertrand, Marcos Monroy, Ignacio González. 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] Williamson M A, Rimstidt J D. The kinetics and electrochemical rate-determining step of aqueous pyrite oxidation[J]. Geochim Cosmochim Acta. 1994, 58: 5 443-5 454
- [8] Langmuir D. Aqueous Environmental Geochemistry[M]. Prentice Hall, Upper Saddle River, NJ. 1997.
- [9] Holmes P R, Crundwell F K. The kinetics of the oxidation of pyrite by ferric ions and dissolved oxidation: an electrochemical study[J]. Geochim Cosmochim Acta, 2000, 64: 263-274
- [10] 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

EXPERIMENTAL STUDY ON GALVANIC INTERACTIONS BETWEEN PYRITE AND GALENA IN A FLOWING SYSTEM

LIU Qing-you^{1,2}, LI He-pin¹, ZHOU Li^{1,2}, DAI Li-dong^{1,2}

(1. Laboratory of the Earth's Interior Materials and Geofluid, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China; 2. Graduate School, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China)

Abstract

In this work a three-electrode system was adopted to investigate the corrosion current density and mixed electrical potential of the galvanic cell made up of pyrite and galena, by changing the solution concentrations and flowing rate. The result showed that changing the solution concentrations of Na^+ has no influence on the corrosion rate, and Fe^{3+} could accelerate the corrosion rate markedly, and the greater the concentrations of Fe^{3+} , the higher the corrosion rate; the faster the flowing rate, the higher the corrosion rate will be. Experimental results are of directive significance in controlling environmental pollution in mining areas. In combination with the theory of mixed potential and the Butler-Volmer equation the authors theoretically explained the experimental results.

Key words: pyrite; galena; galvanic interaction; corrosion current density; mixed potential; flowing system