

# 流动介质对黄铁矿-黄铜矿原电池反应的影响\*

刘庆友<sup>1,2</sup> 李和平<sup>1</sup> 周丽<sup>1,2</sup>

(1. 中国科学院地球化学研究所; 2. 中国科学院研究生院)

**摘要** 黄铁矿和黄铜矿在溶液中发生原电池反应时,黄铁矿静电位高充当阴极,得到保护;黄铜矿静电位低充当阳极,加剧氧化。采用三电极体系对黄铁矿和黄铜矿构成的原电池反应的腐蚀电流密度和混合电位进行了研究,结果表明:原电池的腐蚀电流密度随流动介质中氧化性离子(如  $\text{Cu}^{2+}$ )浓度增加、流速增大而增大,混合电位随流动介质中氧化性离子(如  $\text{Cu}^{2+}$ )浓度增加、流速增大而变得越来越正。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 混合电位 腐蚀电流密度 流动介质

## Effect of Flowing Media on Galvanic Interaction Between Pyrite and Chalcopyrite

Liu Qingyou<sup>1,2</sup> Li Heping<sup>1</sup> Zhou Li<sup>1,2</sup>

(1. Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences; 2. Graduate School, Chinese Academy of Sciences)

**Abstract** When galvanic interaction between pyrite and chalcopyrite occurs in the solution, pyrite has a higher electrostatic potential and acts as a cathode while chalcopyrite has a lower electrostatic potential and forms the anode, which intensifies the oxidation. 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 chalcopyrite. The results showed that the corrosion current density of the galvanic cell increased with the increase in the concentration of oxidizing ions (e. g.  $\text{Cu}^{2+}$ ) and the flowing rate in the system; and the mixed electrical potential became positive with the increase of the concentration of oxidizing ions (e. g.  $\text{Cu}^{2+}$ ) and the flowing rate in the system. The experimental results are of directive significance to the control of mine environmental pollution. Theoretical explanation is made of the experiment results in combination with the galvanic cell, mixed electrical potential theory and Butler - Volmer equation.

**Keywords** Pyrite, Chalcopyrite, Galvanic interaction, Corrosion current density, Flowing media

自然界中的金属硫化矿物大多具有半导体的性质。当几种静电位不同的硫化矿物接触在一起时,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<sup>[1-4]</sup>。

黄铁矿和黄铜矿之间的原电池反应对地球化学进程有重要的影响。Sikka 等<sup>[5]</sup>对印度 Manlanjhand 斑岩铜矿次生铜矿的研究发现,黄铜矿逐渐蚀变成含硫少含铜多的次生硫化矿物,蚀变序列为:  $\text{CuFeS}_2 \rightarrow \text{Cu}_5\text{FeS}_4 \rightarrow \text{Cu}_3\text{FeS}_4 \rightarrow \text{CuS} \rightarrow \text{Cu}_9\text{S}_8 \rightarrow \text{Cu}_{39}\text{S}_{28} \rightarrow \text{Cu}_{1.60}\text{S} \rightarrow \text{Cu}_{1.75}\text{S} \rightarrow \text{Cu}_{1.943}\text{S} \rightarrow \text{Cu}_2\text{S}$ 。他们指出黄铜矿蚀变主要是原电池反应的结果,并以  $Eh - \text{pH}$  图绘出了蚀变硫化矿物之间的状态线,利用热力学数据给出了合理的电化学方程。

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。黄铁矿氧化

及黄铁矿和其它金属硫化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<sup>[6-10]</sup>。对于黄铁矿和黄铜矿这两种常常共生在一起的矿物,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形成原电池腐蚀;另一方面,黄铁矿和黄铜矿的开发利用过程中所产生的浮选尾矿及浸出渣等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。流动介质下黄铁矿和黄铜矿组成的原电池的反应情况目前还没

\* 中国科学院知识创新工程重要方向项目(编号:KZCX3 - SW - 124)。

刘庆友(1973 -),男,中国科学院地球化学研究所地球深部物质与流体作用实验室,中国科学院研究生院,博士研究生,550002 贵州省贵阳市观水路73号。

有相关报导,本项目通过改变开放流动体系下溶液的组分( $\text{Cu}^{2+}$ )浓度和流速,对黄铁矿和黄铜矿之间的原电池反应进行研究,旨在通过模拟矿山流动介质下黄铁矿和黄铜矿的原电池反应,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。

### 1 试样及其化学组成

实验用的黄铁矿和黄铜矿单矿物采自云南东圈铜矿矿床,电子探针测得它们的化学组成见表 1。

表 1 实验用黄铁矿和黄铜矿的化学组成 %

成 份	$\text{CuFeS}_2$	$\text{FeS}_2$
Cu	34.54	-
Fe	30.70	46.89
Ni	-	0.0015
S	34.67	52.96

### 2 实验方法

#### 2.1 电极制备

先将矿物样品打磨成直径为 8 mm 的圆柱体,然后在柱体上端面焊接铜导线,并将圆柱体放入大小合适的聚四氟乙烯套管,灌环氧树脂密封,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能与溶液接触。抛光后的电极经反光显微镜观察均为纯的黄铁矿和黄铜矿。电极每次使用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。

#### 2.2 实验装置

实验装置见图 1。以饱和甘汞电极作参比电极,所测电位均相对于甘汞电极。腐蚀电流密度和混合电位由 HP-34401A 型高精度数字表读取,HP-34401A 型高精度数字表通过与计算机连接直接将读取结果录入计算机。

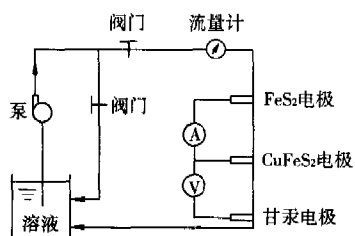


图 1 实验装置示意

### 3 实验结果

#### 3.1 $\text{Cu}^{2+}$ 浓度对原电池反应的影响

图 2 和图 3 分别为 25 °C、 $\text{pH} = 4.53$ 、溶液流速为 0.36 m/s 时黄铁矿和黄铜矿组成的原电池在不同浓度硫酸铜溶液中的腐蚀电流密度和混合电位的

变化。从图 2 可以看出,当溶液中含有  $\text{Cu}^{2+}$  时,黄铁矿-黄铜矿原电池反应的腐蚀电流密度显著增加,且  $\text{Cu}^{2+}$  的浓度越大腐蚀电流密度越大。从图 3 可以看出,黄铁矿-黄铜矿原电池反应的混合电位随着  $\text{Cu}^{2+}$  浓度的增大而向正电位方向变大。

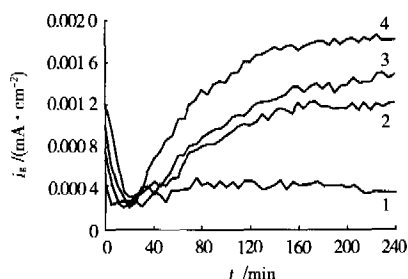


图 2 不同浓度硫酸铜溶液中的腐蚀电流密度变化

1 -  $[\text{Cu}^{2+}] = 0 \text{ mol/L}$ ; 2 -  $[\text{Cu}^{2+}] = 0.0001 \text{ mol/L}$ ;  
3 -  $[\text{Cu}^{2+}] = 0.0005 \text{ mol/L}$ ; 4 -  $[\text{Cu}^{2+}] = 0.001 \text{ mol/L}$

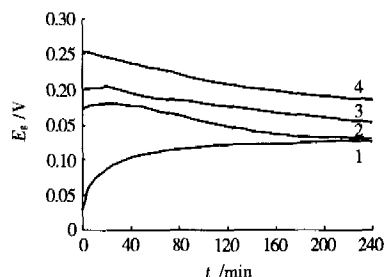


图 3 不同浓度硫酸铜溶液中的混合电位变化

1 -  $[\text{Cu}^{2+}] = 0 \text{ mol/L}$ ; 2 -  $[\text{Cu}^{2+}] = 0.0001 \text{ mol/L}$ ;  
3 -  $[\text{Cu}^{2+}] = 0.0005 \text{ mol/L}$ ; 4 -  $[\text{Cu}^{2+}] = 0.001 \text{ mol/L}$

#### 3.2 溶液流速对原电池反应的影响

图 4 和图 5 分别为 25 °C、 $\text{pH} = 3.78$ 、 $\text{Cu}^{2+}$  浓度为 0.01 mol/L 时黄铁矿和黄铜矿组成的原电池在不同流速硫酸铜溶液中的腐蚀电流密度和混合电位变化。从图 4 和图 5 可以看出,随着溶液流速的增大,腐蚀电流密度大大增加,混合电位向正电位方向变大。

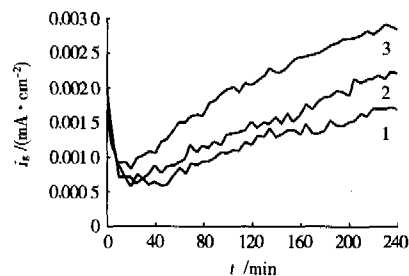


图 4 不同流速硫酸铜溶液中的腐蚀电流密度变化

1 - 流速 0.06 m/s; 2 - 流速 0.24 m/s; 3 - 流速 0.42 m/s

### 4 讨论

#### 4.1 黄铁矿-黄铜矿原电池反应模型

酸性条件下,当黄铁矿与黄铜矿发生原电池反

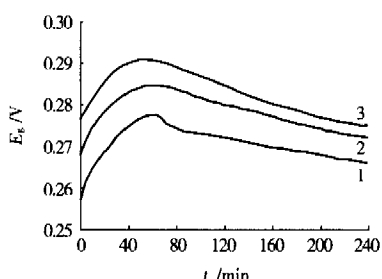
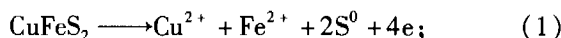


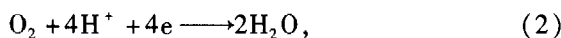
图5 不同流速硫酸铜溶液中的混合电位变化

1-流速 0.06 m/s; 2-流速 0.24 m/s; 3-流速 0.42 m/s

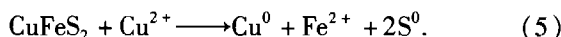
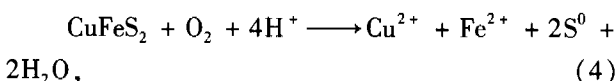
应时,黄铜矿作阳极,其表面发生氧化反应<sup>[11-15]</sup>



黄铁矿作阴极,其表面发生还原反应



原电池总反应为



根据上述反应情况,建立黄铁矿-黄铜矿原电池反应模型如图6。

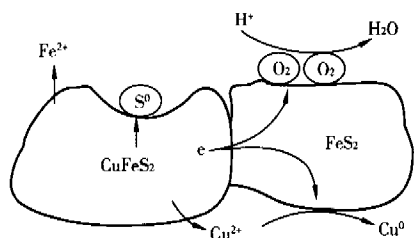


图6 黄铁矿和黄铜矿原电池反应模型

#### 4.2 Cu<sup>2+</sup>浓度对原电池反应的影响机理

常温常压下, O<sub>2</sub> 在水中的溶解度很小(8~8.5 mg/L), 它在原电池阴极上发生还原反应的极限电流密度和腐蚀电流密度必然很小<sup>[16]</sup>; 而 Cu<sup>2+</sup> 由于其强氧化性, 大大加速了黄铁矿-黄铜矿原电池反应。因此当溶液中存在较大浓度的 Cu<sup>2+</sup> 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 Cu<sup>2+</sup> 还原的 Butler-Volmer 方程分别为<sup>[16,17]</sup>

$$i_a = i_{\text{CuFeS}_2}^0 \left[ \exp \frac{\alpha_{\text{CuFeS}_2} F}{RT} (E_g - E_{e, \text{CuFeS}_2}) - \exp \left( - \frac{(1 - \alpha_{\text{CuFeS}_2}) F}{RT} (E_g - E_{e, \text{CuFeS}_2}) \right) \right], \quad (6)$$

$$i_c = i_{\text{Cu}^{2+}}^0 \left[ \exp \frac{\alpha_{\text{Cu}^{2+}} F}{RT} (E_{e, \text{Cu}^{2+}} - E_g) - \right.$$

$$\left. \exp \left( - \frac{(1 - \alpha_{\text{Cu}^{2+}}) F}{RT} (E_{e, \text{Cu}^{2+}} - E_g) \right) \right], \quad (7)$$

式中,  $i_a$ 、 $i_c$  分别为阳极和阴极的腐蚀电流密度;  $i_{\text{CuFeS}_2}^0$ 、 $i_{\text{Cu}^{2+}}^0$  分别为 CuFeS<sub>2</sub> 阳极反应和 Cu<sup>2+</sup>/Cu 阴极反应的交换电流密度;  $E_g$  为混合电位(腐蚀电位);  $E_{e, \text{CuFeS}_2}$ 、 $E_{e, \text{Cu}^{2+}}$  分别为反应达到平衡时阳极和阴极的电位;  $\alpha_{\text{CuFeS}_2}$ 、 $\alpha_{\text{Cu}^{2+}}$  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;  $T$  为绝对温度。

由于腐蚀原电池为自发的氧化还原反应, 阳极溶解和阴极还原均为强极化, 原电池腐蚀电位  $E_g$  偏离阳极溶解平衡电位  $E_{e, \text{CuFeS}_2}$  和阴极还原平衡电位  $E_{e, \text{Cu}^{2+}}$  都很远, 因此电极反应逆过程均可忽略, 式(6)、(7)可简化为

$$i_a = i_{\text{CuFeS}_2}^0 \exp \frac{\alpha_{\text{CuFeS}_2} F}{RT} (E_g - E_{e, \text{CuFeS}_2}), \quad (8)$$

$$i_c = i_{\text{Cu}^{2+}}^0 \exp \frac{\alpha_{\text{Cu}^{2+}} F}{RT} (E_{e, \text{Cu}^{2+}} - E_g). \quad (9)$$

根据混合电位理论, 在混合电位  $E_g$  下, 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

$$i_a = -i_c = i_g. \quad (10)$$

将式(8)、式(9)代入式(10)并整理, 得

$$E_g = \frac{\beta_a \beta_c}{\beta_a + \beta_c} \ln \frac{i_{\text{Cu}^{2+}}^0}{i_{\text{CuFeS}_2}^0} + \frac{\beta_a}{\beta_a + \beta_c} E_{e, \text{Cu}^{2+}} + \frac{\beta_c}{\beta_a + \beta_c} E_{e, \text{CuFeS}_2}, \quad (11)$$

$$i_g = (i_{\text{CuFeS}_2}^0)^{\frac{\beta_a}{\beta_a + \beta_c}} (i_{\text{Cu}^{2+}}^0)^{\frac{\beta_c}{\beta_a + \beta_c}} \exp \left( \frac{E_{e, \text{Cu}^{2+}} - E_{e, \text{CuFeS}_2}}{\beta_a + \beta_c} \right), \quad (12)$$

其中,  $\beta_a = \frac{RT}{\alpha_{\text{CuFeS}_2} F}$ ;  $\beta_c = \frac{RT}{\alpha_{\text{Cu}^{2+}} F}$ .

当增大溶液中的 Cu<sup>2+</sup> 浓度时, 一方面将使得阴极平衡电位  $E_{e, \text{Cu}^{2+}}$  和阳极平衡电位  $E_{e, \text{CuFeS}_2}$  向正方向增长, 另一方面将改变半反应的动力学参数, 增大 Cu<sup>2+</sup> 的交换电流密度  $i_{\text{Cu}^{2+}}^0$ , 反映在式(11)中, 就表现为黄铁矿和黄铜矿组成的原电池的混合电位  $E_g$  变为正值且越来越大。这与图3所显示的实验结果一致。

原电池反应的驱动力是阴极和阳极的平衡电位的差值, 即  $E_{e, \text{Cu}^{2+}} - E_{e, \text{CuFeS}_2}$ 。如上所述, 增大 Cu<sup>2+</sup> 浓度将使原电池的混合电位变成越来越大的正电位, 因此增大 Cu<sup>2+</sup> 浓度对 Cu<sup>2+</sup> 还原的影响比对 CuFeS<sub>2</sub> 氧化的影响更大, 从而使驱动力  $E_{e, \text{Cu}^{2+}} - E_{e, \text{CuFeS}_2}$  变

大,反映在式(12)中,就表现为增大溶液中的  $\text{Cu}^{2+}$  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。这与图 2 所显示的实验结果一致。

图 7 为黄铁矿和黄铜矿组成的原电池的  $i - E$  变化曲线模型,它直观地反映了增大溶液中的  $\text{Cu}^{2+}$  浓度对黄铁矿和黄铜矿原电池反应的混合电位和腐蚀电流密度的影响。

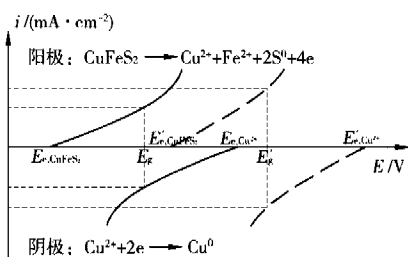


图 7 黄铁矿 - 黄铜矿原电池的  $i - E$  变化曲线模型

(虚线为增大  $\text{Cu}^{2+}$  浓度后对应的阳极和阴极的  $i - E$  变化曲线)

### 4.3 溶液流速对原电池反应的影响机理

溶液流动条件下电极表面的电流密度为<sup>[18]</sup>

$$i_s = \frac{nFD_j}{\nu_j} \cdot \frac{c_j^0 - c_j^s}{\delta_j} \quad (13)$$

式中,  $\nu_j$  为  $j$  粒子的反应数;  $D_j$  为  $j$  粒子的扩散系数;  $\delta_j$  为  $j$  粒子的扩散层厚度;  $c_j^0$  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。

流动水溶液条件下扩散层厚度  $\delta_j$  的表达式为

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

式中,  $\gamma$  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。

其他条件不变,只改变溶液的流速时,由式(14)可知扩散层厚度  $\delta_j$  正比于  $u_0^{-1/2}$ ,即增大溶液流速  $u_0$ ,扩散层厚度  $\delta_j$  减小;而扩散层厚度  $\delta_j$  越小,由式(13)可知,电极表面的电流密度  $i_s$  越大。这与图 4 显示的结果一致。

此外,当增大溶液的流速时,电极表面的生成物更容易被带走,同时反应物更迅速地被带到电极表面,导致去极化增强,使混合电位向正方向增高。这与图 5 显示的结果一致。

## 5 结 论

(1) 当溶液中存在  $\text{Cu}^{2+}$  时,黄铁矿 - 黄铜矿原电池反应的腐蚀电流密度大大增加,而且  $\text{Cu}^{2+}$  浓度越大,腐蚀电流密度越大,混合电位越正,表明  $\text{Cu}^{2+}$  等氧化性离子能加快黄铁矿和黄铜矿之间的原电池反应。减少向矿山及废弃物堆场排放  $\text{Cu}^{2+}$  等强氧

化性离子或者通过控制介质的 pH 来降低  $\text{Cu}^{2+}$  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。

(2) 相同浓度相同酸度的同种流动介质的流速越大,黄铁矿和黄铜矿构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、矿山流水的流动,雨水的淋漓能加快黄铁矿和黄铜矿之间的原电池反应,导致重金属离子和酸性水对矿山环境的污染加重。

## 参 考 文 献

- [1] Mehta A P, Murr L E. Kinetic study of sulfide leaching by galvanic interaction between chalcopyrite, pyrite and sphalerite in the presence of T. ferroxidans and thermophilic micro-organism [J]. Biotech Bioeng, 1982, 24: 919-940.
- [2] Natarajan K A, Iwasaki I. Role of galvanic interactions in the bioleaching of Duluth gabbro copper - nickel sulfides [J]. Sep. Sci. Tech., 1983, 18: 1 095-1 010.
- [3] Woods R. Recent advances in electrochemistry of sulfide mineral flotation [J]. Trans Nonferrous Met Soc China, 2000, 10 (Special Issue): 26-29.
- [4] Mahmood M N, Turner A K. The selective leaching of zinc from chalcopyrite - sphalerite concentrates using slurry electrodes [J]. Hydrometallurgy, 1985, 14: 317-329.
- [5] Desh B Sikka, William Petruk, Cherukupalli E Nehru, et al. Geochemistry of secondary copper minerals from Proterozoic porphyry copper deposit, Malanjkhand, India [J]. Ore Geology Reviews, 1991, 6(2,3):257-290.
- [6] Byerley J J and Scharer J M. Natural release of copper and zinc into the aquatic environment [J]. Hydrometallurgy, 1992, 30(1 - 3): 107-126.
- [7] 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.
- [8] Dinelli E and Tatco 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.
- [9] Salomons W. Environmental impact of metals derived from mining activities: Processes, predictions, prevention [J]. Journal of Geochemical Exploration, 1995, 52(1,2):5-23.
- [10] Roel Cruz, Valerie Bertrand, Marcos Monroy, et al. 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.
- [11] Hackl R P, Dreisinger D B, Peters E, et al. Passivation of chalcopyrite during oxidative leaching in sulphate media [J]. Hydrometallurgy, 1995, 39: 25-48.

(下转第 80 页)

适应整个矿山可持续发展的需要。

### 参 考 文 献

- [1] 张景来,等. 冶金工业污水处理技术及工程实例[M]. 北京: 化学工业出版社,2003.
- [2] 《矿产资源综合利用手册》编辑委员会. 矿产资源综合利用手册[M]. 北京:科学出版社,2000.
- [3] 国家环境保护总局科技标准司. 循环经济和生态工业规划汇编[M]. 北京:化学工业出版社,2004.

- [4] 曾细龙,张新华. 清洁生产在环境保护中的作用[J]. 矿业快报,2004(8):32-33.
- [5] 黄志伟,酆天权. 矿山生态工业园原理及其应用[J]. 金属矿山,2004(2):59-61.
- [6] 王永生. 发展循环经济 实现我国矿产资源可持续利用[J]. 中国矿业,2004(6):32-34.
- [7] 王运敏. 我国金属矿产资源开发循环经济的发展方向[J]. 金属矿山,2005(9):1-4.

(收稿日期 2006-02-20)

(上接第 49 页)

块薄板焊接处有应力集中现象,最大应力值达到 32.4 MPa。其余部分受力比较均匀,值为 16.4 MPa 左右。

### 3.3 连杆的受力分析

连杆在整个受力过程中非常重要。连杆的最大受力发生在中部铰点处,达到 272 MPa,在中部铰点下部拐角处应力最大值达到 254 MPa,两者显然都已超过材料的许用应力,会造成材料的破坏。在未固定的铰点处受力最大达到 93.6 MPa,在固定处受力最大达到 75.7 MPa,两者都未超过其许用应力。最大变形发生在非固定的铰点处,位移达到 6.37 mm。从受力分析可以看出,应该对该构件进行安全改造,具体的方法在以后说明。

### 4 结构变形分析

变形考虑其整体变形而不分开算各个构件的变形。计算分析可知,结构的最大变形发生在最末端,最大变形量  $d_{\max} = 9.17$  mm。该变形没有引起构件间的干涉,该值对装置的工作不会发生影响,完全满足了装置的刚度要求。

### 5 结 论

从以上的应力分析和变形分析可以看出:

(1) 连杆的受力最为复杂,最大应力值发生在中部铰接处,值为 272 MPa,同时在中部铰点下方拐角处最大应力达到 254 MPa,都会对连杆造成破坏,应该对该结构进行适当处理,使构件满足强度要求。

(2) 基臂最大应力发生在上部焊接处,铰点上有应力集中现象,上连接板最大应力发生在右部铰点处,在焊接处也存在应力集中现象,但不是很严重。两者最大应力都远小于其许用应力,因此在满足刚度要求的前提下可以对其进行优化设计。

通过有限元分析,可使机器人的结构得到优化,并有效缩短机器人的开发时间,节约成本。

### 参 考 文 献

- [1] 隋允康,等. MSC. Nasrtan 有限元动力分析与优化实用教材[M]. 北京:科学出版社,2004.
- [2] 李云江,樊炳辉,等. 喷浆机器人的设计与实现[J]. 机械科学与技术,2001,20(2):189-190.
- [3] 马爱军,周传月,等. Patran 和 Nastran 有限元分析[M]. 北京:清华大学出版社,2005.
- [4] 王焕文,王继良. 锚喷支护[M]. 北京:煤炭工业出版社,1989.
- [5] 李云江,荣学文,樊炳辉,等. PRJ-Z 型喷浆机器人的研制与开发[J]. 中国机械工程,2003,14(20):1 711-1 713.

(收稿日期 2006-01-25)

(上接第 76 页)

- [12] Hiroyoshi N, Arai M, Miki H, Tsunekawa M, et al. A new reaction model for the catalytic effect of silver ions on chalcopyrite leaching in sulfuric acid solutions[J]. Hydrometallurgy, 2002, 63:257-267.
- [13] Dutrizac J E, MacDonald R J C. The effect of some impurities on the rate of chalcopyrite dissolution [J]. Canadian Metallurgical Quarterly, 1973, 12 (4):409-420.
- [14] 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, 2000a, 56:145-155.

- [15] Lu Z Y, Jeffrey M I, Lawson F. The effect of chloride ions on the dissolution of chalcopyrite in acidic solutions [J]. Hydrometallurgy, 2000b, 56:189-202.
- [16] 胡茂圃. 腐蚀电化学[M]. 北京:冶金工业出版社,1991.
- [17] 曹楚南. 腐蚀电化学原理[M]. 北京:化学工业出版社,1985.
- [18] 查全性,等. 电极过程动力学导论[M]. 3 版. 北京:科学出版社,2002.

(收稿日期 2006-02-09)