

硫酸铁溶液中方铅矿溶解的混合电位振荡现象

周 丽^{1,2}, 李和平¹, 徐丽萍^{1,2}

(1. 中国科学院 地球化学研究所, 贵州 贵阳, 550002;

2. 中国科学院 研究生院, 北京, 100039)

摘要:通过动态测量混合电位, 研究方铅矿电极在不同浓度的硫酸铁溶液中溶解的动力学过程。实验结果表明: 在 35 °C 的 0.10 和 0.01 mol/L 的 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 溶液中, 方铅矿的溶解存在电化学振荡现象, 方铅矿电极的混合电位随时间发生有规律的波动; 开放体系下由溶解氧驱动的一方铅矿表面 Fe^{3+} 浓度的周期变化、方铅矿电极表面单质硫的生成及其进一步氧化溶解、以及已反应方铅矿表面的缺陷层的重新生成和再分解, 都将影响每个电极反应的中间步骤, 所有这些因素耦合和反馈, 将会导致硫酸铁溶液中方铅矿混合电位的振荡变化。

关键词:振荡反应; 方铅矿; 氧化溶解; 混合电位

中图分类号: O646.54

文献标识码: A

文章编号: 1672-7207(2006)03-0579-04

Mixed potential oscillation phenomena of galena dissolution in ferric sulfate solution

ZHOU Li^{1,2}, LI He-ping¹, XU Li-ping^{1,2}

(1. Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China;

2. Graduate School, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China)

Abstract: The kinetics of the dissolution of galena was investigated by monitoring the mixed potential of galena electrode in ferric sulfate solutions. The results show that the mixed potential of galena electrode oscillates with time regularly in 0.10 and 0.01 mol/L $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ solutions at 35 °C. The periodic variation of the concentration of Fe^{3+} on galena surface driven by dissolved oxygen in an open system, the formation of sulfur and its further oxidative dissolution on the galena electrode surface, and the recurring development and decomposition of the defective layers on reacted galena surface will affect each corresponding intermediate process. The coupling and feedback of all these factors can result in the oscillation of mixed potential of galena electrode in ferric sulfate solutions.

Key words: oscillation reaction; galena; oxidative dissolution; mixed potential

在电化学领域, 电化学振荡现象广泛存在, 往往表现为电压或电流信号出现波动^[1]。作为化学振荡研究的一个重要分支, 近年来人们对电化学振荡现象进行了大量研究。在地球物质体系中, 也存在非平衡非线性的振荡反应, 如固-液相反应体系

$\text{CaF}_2\text{-HCl-H}_2\text{O}$ 内的化学振荡现象^[2]。

方铅矿作为常见的矿石矿物之一, 其在水溶液中的氧化溶解对于湿法冶金过程^[3,4]及矿山环境污染^[5-8]都有很大的影响。A. A. Chen 对方铅矿的溶解动力学过程进行了研究^[9-12], G da Silva

收稿日期: 2005-09-20

基金项目: 中国科学院知识创新工程重要方向项目(KZCX3-SW-124)

作者简介: 周 丽(1980—), 男, 湖北潜江人, 博士研究生, 从事实验地球化学研究

通讯作者: 周 丽, 男, 博士研究生; 电话: 13078595482(手机); E-mail: zhouli_prc@126.com

等^[13, 14]研究了 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 溶液中方铅矿粉末样品的生物氧化溶解, 提出受扩散控制的细菌间接作用机制, 并认为方铅矿的存在将阻碍其他硫化物矿物的溶解。方铅矿作为典型的半导体矿物, 其电化学特征将会影响其溶解过程^[15]。李和平^[16]研究了各种溶液体系中金属硫化物矿物电极电位的变化情况。J. Li等^[17]指出混合电位能为矿物溶解过程中的动力学机制变化提供最实质的信息。为了更深入揭示方铅矿氧化溶解的动力学规律, 本文作者通过动态测量混合电位, 对方铅矿电极在 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 溶液中溶解的动力学过程进行研究。

1 实验

实验样品为方铅矿多晶, 采自中国云南会泽铅锌矿矿床。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引线, 再将圆柱体放入聚四氟乙烯套管, 将中心部位灌入环氧树脂密封, 最后将柱体下端面逐级抛光直至镜面, 抛光后的矿物电极经反光显微镜观察为纯的方铅矿, 电子探针分析其成分(质量分数)为: Pb, 85.83%; S, 13.91% (多点测定取平均值)。这样经处理的矿物电极仅底面能与溶液接触。每次实验前将矿物电极均抛出新表面, 用丙酮和蒸馏水反复清洗干净。实验溶液采用分析纯试剂和蒸馏水配制, 每次实验所用溶液体积为 250 mL。

实验采用 HP-34401A 型高精度数字万用表电压档(输入阻抗大于 10 G Ω)测定方铅矿电极在硫酸铁溶液中的开路电位(混合电位), 所用参比电极为饱和甘汞电极(文中所给出的电位均是相对于饱和甘汞电极的电位)。测量时万用表与计算机相连以每分钟测量 1 个数据点的速度进行连续测量。实验均在开放条件下进行, 采用 HJ-3 型恒温磁力搅拌器搅拌溶液, 溶液温度为 $(35 \pm 1)^\circ\text{C}$ 。

2 实验结果与讨论

硫酸铁溶液中方铅矿电极混合电位的变化如图 1 和图 2 所示。可以看出, 在 35 $^\circ\text{C}$ 的 0.10 和 0.01 mol/L 的 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 溶液中, 方铅矿溶解存在电化学振荡现象, 其混合电位随时间出现有规律的波动。而类似的电位振荡现象在其他实验条件下没有发现。此外, 实验前、后溶液 pH 值变化很小(变化值小于 0.2)。

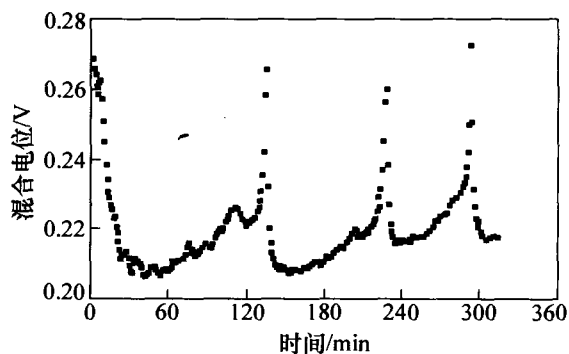
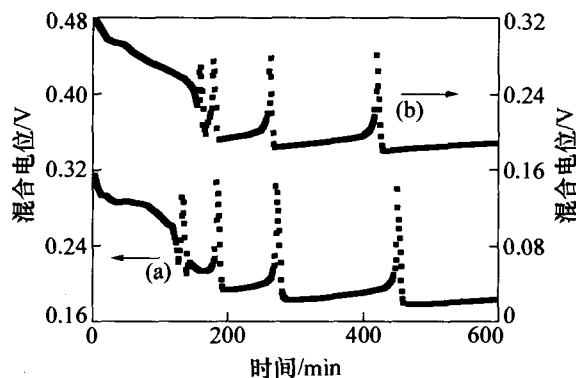


图 1 35 $^\circ\text{C}$ 时在 0.10 mol/L $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 溶液中
方铅矿电极混合电位随时间的变化

Fig. 1 Mixed potential versus time for galena electrode in 0.10 mol/L $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ solution at 35 $^\circ\text{C}$



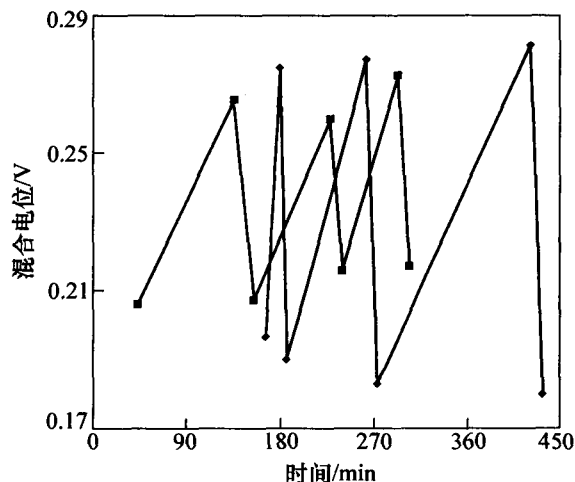
(a) 平行实验 1; (b) 平行实验 2

图 2 35 $^\circ\text{C}$ 时在 0.01 mol/L $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 溶液中
方铅矿电极混合电位随时间的变化

Fig. 2 Mixed potential versus time for galena electrode in 0.01 mol/L $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ solution at 35 $^\circ\text{C}$

从图 1 可以看出, 在 35 $^\circ\text{C}$ 的 0.10 mol/L 的 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 溶液中, 方铅矿电极的混合电位在 40 min 内从 0.268 6 V 迅速降低至极小值 0.206 1 V, 随后缓慢增大, 约 80 min 后增至 0.221 5 V, 接着在 10 min 内迅速变大至极大值 0.265 4 V, 又在 20 min 内急剧降低至第二个极小值 0.207 3 V。方铅矿电极混合电位随后的变化在所记录的时间内与前面的变化基本相似。图 2 所示为方铅矿在 35 $^\circ\text{C}$ 的 0.01 mol/L 的 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 溶液中溶解的平行实验结果, 可以看出, 方铅矿电极混合电位的变化趋势基本相同。此外, 在混合电位发生振荡之前, 约在 150 min 内有一个线性变小阶段(见图 2 曲线 b), 而且在 0.01 mol/L 溶液中的振荡变化与 0.10 mol/L 溶

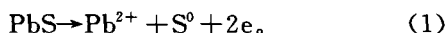
液中的振荡变化也略有不同, 两者振荡变化的极大值和极小值如图 3 所示。从图 3 可以看出, 0.01 mol/L 的 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 溶液中方铅矿电极混合电位振荡变化的振幅比 0.10 mol/L 溶液中的要大, 其振荡周期随反应的进行变得越来越长, 而在 0.10 mol/L 的 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 溶液中的振荡周期的变化正好与之相反, 变得越来越短。



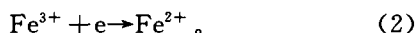
◆—0.01 mol/L $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$; ■—0.10 mol/L $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$
图 3 35 °C 时不同浓度 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 溶液中方铅矿电极混合电位的极值随时间的变化

Fig. 3 Variation of extremum of mixed potential with time for galena electrode in $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ solution at 35 °C

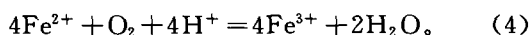
方铅矿作为半导体金属硫化物矿物, 其在 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 溶液中的氧化溶解会发生类似于金属腐蚀的电化学反应^[16, 18], 阳极反应和阴极反应共同发生在方铅矿电极表面, 构成一个短路原电池。实验所测量的开路电位实为方铅矿电极的混合电位。方铅矿电极表面的阳极半反应为:



阴极半反应为:



方铅矿电极表面的非法拉第过程有:



原位电位测量广泛用于矿山环境污染^[19]和冶金过程^[20, 21]的实时监控, 硫化物矿物的电位振荡必将影响其监测效率。然而, 当前对于硫化物矿物混合电位振荡的机理还不清楚。既然混合电位的测量是对发生在固-液界面的反应的动力学测量^[22], 方铅矿混合电位的振荡必定与电极表面的反应有关, 作

者认为可能存在 3 个主要原因:

a. 在实验中, Fe^{3+} 在方铅矿表面被还原为 Fe^{2+} (见式(2)), 而在本体溶液中, Fe^{2+} 又被溶解氧氧化为 Fe^{3+} (见式(4)), 新生成的 Fe^{3+} 又被重新加入电极反应。开放体系下溶解氧的不断输入, 将驱使 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 的循环反应, 从而使方铅矿电极表面的 Fe^{3+} 浓度发生周期性变化。

b. 方铅矿氧化过程中电极表面单质硫的形成及其进一步的氧化溶解^[23], 将会影响方铅矿电极的表面行为。

c. 已反应方铅矿表面的缺陷层的重新生成和再分解^[24], 将影响方铅矿电极表面缺陷的分布, 进而影响其半导体特性。

作者认为方铅矿电极表面 Fe^{3+} 浓度的周期变化是最重要的影响因素。所有以上这些因素的耦合和反馈, 都将导致方铅矿电极表面反应的复杂化, 从而形成混合电位的振荡。

3 结 论

a. 方铅矿电极在 35 °C 的 0.10 和 0.01 mol/L 的 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 溶液中的溶解存在混合电位振荡现象。在 0.01 mol/L 的 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 溶液中方铅矿混合电位振荡变化的振幅比 0.10 mol/L 溶液中的要大, 其振荡周期随着反应的进行变得越来越长, 而在 0.10 mol/L 的 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 溶液中振荡周期变得越来越短。

b. 该混合电位振荡变化可能与开放体系下由溶解氧驱动的方铅矿表面 Fe^{3+} 浓度的周期变化、方铅矿电极表面单质硫的生成及其进一步的氧化溶解、以及已反应方铅矿表面的缺陷层的重新生成和再分解有关。

参 考 文 献:

- [1] 雷惊雷, 蔡生民, 杨迈之, 等. 电化学振荡研究概况 [J]. 北京大学学报: 自然科学版, 2001, 37(6): 880 - 888.
LEI Jing-lei, CAI Sheng-min, YANG Mai-zhi, et al. Progress in study of electrochemical oscillations [J]. Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Pekinensis, 2001, 37(6): 880 - 888.
- [2] 张荣华, Borcsik M, Crerar D. 固-液相反应体系 $\text{CaF}_2\text{-HCl-H}_2\text{O}$ 内的化学振荡的发现 [J]. 科学通报, 1991, 36(23): 1836 - 1837.

- ZHANG Rong-hua, Borcsik M, Crerar D. The discovery of chemical oscillation in solid-liquid reaction system $\text{CaF}_2\text{-HCl-H}_2\text{O}$ [J]. *Chinese Science Bulletin*, 1991, 36(23): 1836 - 1837.
- [3] Sui C C, Brienne S H R, Rao S R, et al. Metal ion production and transfer between sulphide minerals [J]. *Minerals Engineering*, 1995, 8(12): 1523 - 1539.
- [4] Madhuchanda M, Devi N B, Rao K S, et al. Galvanic interaction between sulfide minerals and pyrolusite [J]. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 2000, 4(4): 189 - 198.
- [5] Salomons W. Environmental impact of metals derived from mining activities: Processes, predictions, prevention [J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 1995, 52: 5 - 23.
- [6] Banks D, Younger P L, Arnesen R T, et al. Mine-water chemistry: the good, the bad and the ugly [J]. *Environmental Geology*, 1997, 32: 157 - 174.
- [7] Edwards K J, Bond P L, Druschel G K, et al. Geochemical and biological aspects of sulfide mineral dissolution: lessons from Iron Mountain, California [J]. *Chemical Geology*, 2000, 169: 383 - 397.
- [8] Naicker N, Cukrowska E, McCarthy T S. Acid mine drainage arising from gold mining activity in Johannesburg, South Africa and environs [J]. *Environmental Pollution*, 2003, 122: 29 - 40.
- [9] Chen A A, Dreisinger D B. The ferric fluosilicate leaching of lead concentrates: Part I. Kinetic studies [J]. *Metallurgical Transactions B*, 1994, 25B: 473 - 480.
- [10] Baláz P. Influence of solid state properties on ferric chloride leaching of mechanically activated galena [J]. *Hydrometallurgy*, 1996, 40: 359 - 368.
- [11] Iliana H, Zoumpoulakis L, Christodoulou E. Lead sulphide leaching kinetics in nitric acid solution [J]. *Erzmetall*, 2002, 55: 166 - 175.
- [12] Zhang S, Li J P, Wang Y R, et al. Dissolution kinetics of galena in acid NaCl solutions at 25 - 75 °C [J]. *Applied Geochemistry*, 2004, 19: 835 - 841.
- [13] da Silva G, Lastra M R, Budden J R. Electrochemical passivation of sphalerite during bacterial oxidation in the presence of galena [J]. *Minerals Engineering*, 2003, 16: 199 - 203.
- [14] da Silva G. Kinetics and mechanism of the bacterial and ferric sulphate oxidation of galena [J]. *Hydrometallurgy*, 2004, 75: 99 - 110.
- [15] Wei D, Osseo-Asare K. Semiconductor electro-chemistry of particulate pyrite: dissolution via hole and electron pathways [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 1996, 143: 3192 - 3198.
- [16] 李和平. 天然原电池地球化学[D]. 长沙: 中南工业大学地质系, 1995.
LI He-ping. Natural primary cells geochemistry [D]. Changsha: Department of Geology, Central South University of Technology, 1995.
- [17] Li J, Zhong T K, Wadsworth M E. Application of mixed potential theory in hydrometallurgy [J]. *Hydrometallurgy*, 1992, 29: 47 - 60.
- [18] Holmes P R, Crundwell F K. The kinetics of the oxidation of pyrite by ferric ions and dissolved oxygen: An electrochemical study [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2000, 64: 263 - 274.
- [19] Shelp G S, Chesworth W, Spiers G. The amelioration of acid mine drainage by an in situ electrochemical method- I. Employing scrap iron as the sacrificial anode [J]. *Applied Geochemistry*, 1995, 10: 705 - 713.
- [20] Gorshteyn A E, Robbat A. Control of the ore enrichment and zinc oxide dissolution processes by potentiometric monitoring [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2000, 39: 2006 - 2009.
- [21] Nicol M J, Lázaro I. The role of E_H measurements in the interpretation of the kinetics and mechanisms of the oxidation and leaching of sulphide minerals [J]. *Hydrometallurgy*, 2002, 63: 15 - 22.
- [22] Fowler T A, Holmes P R, Crundwell F K. On the kinetics and mechanism of the dissolution of pyrite in the presence of thiobacillus ferrooxidans [J]. *Hydrometallurgy*, 2001, 59: 257 - 270.
- [23] de Giudici G, Zuddas P. In situ investigation of galena dissolution in oxygen saturated solution: Evolution of surface features and kinetic rate [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2001, 65: 1381 - 1389.
- [24] Mikhlin Y L, Tomashevich Y V, Asanov I P, et al. Effect of surface non-stoichiometry on the dissolution of metal sulfides [C]//Woods R, Doyle F M. *Electrochemistry in Mineral and Metal Processing V*. Pennington: The Electrochemical Society, 2000: 282 - 293.