

黄铁矿在不同 pH 值硫酸钠溶液中的 电化学腐蚀研究

林 森^{1,2}, 李和平¹

1. 中国科学院 地球化学研究所 地球内部物质高温高压实验室, 贵阳 550002;

2. 中国科学院大学, 北京 100049

摘 要:溶液的 pH 值对黄铁矿的电化学腐蚀行为有着重要的影响。本文运用开路电位测量、Tafel 扫描、循环伏安扫描以及电化学阻抗谱等电化学测试技术,研究黄铁矿在 pH 值分别为 2.0、6.5、11.0 的 0.1 mol/L Na₂SO₄ 溶液中的电化学腐蚀行为。结果表明:溶液中 pH 值升高时,黄铁矿的开路电位降低,腐蚀电流升高,阻抗谱中圆弧半径减小,这些变化说明了黄铁矿变得更加容易被腐蚀。分析其原因为当溶液中 pH 值升高时,黄铁矿氧化过程产生的中间产物 S₂O₃²⁻ 变得比较稳定,因此,由其分解产生的单质硫的量减少,继而因单质硫在黄铁矿表面吸附造成的钝化作用也随之减弱,黄铁矿的腐蚀速率增加。

关 键 词:黄铁矿;腐蚀;电化学;pH 值

中图分类号:TG174 **文献标志码:**A **文章编号:**1007-2802(2014)04-0526-05 **doi:**10.3969/j.issn.1007-2802.2014.04.016

Electrochemical Corrosion of Pyrite in Sodium Sulfate Solutions with Different pH

LIN Sen^{1,2}, LI He-ping¹

1. Laboratory for High Temperature & High Pressure Study of the Earth's Interior, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China; 2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100049, China

Abstract: The pH values of the solution is an important factor that affects the electrochemical corrosion of pyrite. In this research, electrochemical techniques, such as open circuit potential measurement, tafel sweep, cyclic linear sweep voltammetry and electrochemical impedance spectroscopy, were employed to study the electrochemical behaviors of pyrite in 0.1 mol/L Na₂SO₄ solutions under different pH values of 2.0, 6.5 and 11.0. The open circuit potential of pyrite dropped, the corrosion current raised, and the radius of the loop in electrochemical impedance spectroscopy decreased when solution pH values increased, indicating that pyrite was easily corroded in a higher pH values solution. The higher is the pH values of the solution the more stable is the intermediate product S₂O₃²⁻ during pyrite corrosion, and the less is the elemental sulfur originated from S₂O₃²⁻ decomposition, such the passivation of pyrite by the adsorption of elemental sulfur is weakened and the corrosion rate of pyrite is increased.

Key words: pyrite; corrosion; electrochemistry; pH values

黄铁矿是地球上储量最丰富的硫化矿物之一,经常伴有铜、铅、锌、金、银等矿物,在这些矿物的开采过程中,经济价值较低的黄铁矿通常被当作脉石丢弃堆积。这些被堆积在地表的黄铁矿在水及空气中氧气的作用下会发生氧化腐蚀,氧化产物中的

硫酸使水体酸化,而酸化的水体会进一步加剧重金属的溶解,对周围环境带来了水体酸化和重金属的双重污染,也就是酸性矿山排水污染。随着人类采矿活动的进行,酸性矿山排水对环境造成的破坏已经成为一个世界性的污染问题(Balci *et al.*, 2003;

收稿日期:2013-06-07 收到,2013-07-07 改回

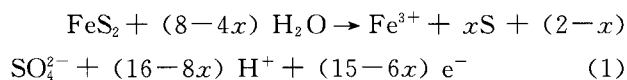
基金项目:中国科学院重大科研设备研制项目(YZ200720);海洋 863 计划(2010AA09Z207)

第一作者简介:林森(1985-),男,博士研究生,研究方向:黄铁矿的电化学氧化。

通讯作者简介:李和平(1963-),男,研究员,研究方向:高温高压物理-化学研究。E-mail: liheping@vip.skleg.cn.

丛志远和赵峰华,2003;刘庆友等,2007)。

黄铁矿在水相中的氧化腐蚀,无论有无微生物的参与,都可以认为是一个电化学腐蚀的过程(Bailey and Peters,1976),其本质是水分子与黄铁矿晶格中 S_2^{2-} 离子相互作用的过程(Rimstidt and Vaughan,2003),中间产物 $S_2O_3^{2-}$ 在这一过程中形成。接着 $S_2O_3^{2-}$ 在不同的 pH 值、氧化还原氛围等溶液环境的作用下,经历不同的反应历程,最终形成能稳定存在的单质硫和硫酸根(Kelsall *et al.*, 1999;Chernyshova,2003),其中的单质硫会吸附在黄铁矿表面,造成黄铁矿的钝化,并且产物中单质硫的比例会随外加电位的升高而降低(Lin and Say, 1999)。其阳极半反应可以表示为:



氢离子作为阳极半反应的产物,其浓度必然会对黄铁矿的氧化行为产生影响。并且溶液的 pH 值还会决定黄铁矿氧化产物中铁的存在形式:在酸性条件下,铁以离子的形式扩散到溶液中;而在中性及碱性情况下,铁会形成氢氧化物沉淀,附着在黄铁矿的表面(Giannetti *et al.*,2001)。

本研究中,笔者测量了黄铁矿在不同 pH 值溶液中的开路电位、Tafel 曲线、循环伏安曲线以及电化学交流阻抗谱,系统分析了 pH 值对黄铁矿电化学腐蚀行为的影响。

1 实验方法与技术

实验所用黄铁矿为均匀致密的大颗粒立方体单晶,取自广西龙胜。粉末 X 射线衍射和电子探针检测显示,所选黄铁矿颗粒中 98.5% 以上为 FeS_2 , 杂质主要为 SiO_2 。在工作电极的制作中,黄铁矿被首先切割打磨为高 2.0 cm,直径 1.0 cm 的圆柱体,然后用银粉导电胶将其中一个端面与铜导线相连,之后用环氧树脂将该电极密封,只暴露出另一端面,工作电极的表观工作面积为 0.785 cm^2 。每次实验前,依次用 1000 目和 2000 目碳化硅砂纸打磨电极表面,然后用 $0.5 \mu\text{m}$ 金刚石研磨膏抛光,接着先后用乙醇与超纯水依次洗涤后立即使用。

实验采用三电极电解池,以铂片电极为辅助电极,饱和甘汞电极为参比电极。试验过程中保持 25°C 恒温水浴。所用测量仪器为与计算机相连的 Princeton 2263 型电化学工作站,软件为 Power-suite 电化学测试系统。

实验所用溶液为 0.1 mol/L 的 Na_2SO_4 溶液,用

1 mol/L H_2SO_4 与 $NaOH$ 溶液将其 pH 值分解调节为 2.0,6.5 与 11.0。实验前通氮气 30 min,以除去溶液中的溶解氧,并在实验开始后,保持在液面以上通氮气,一方面避免空气中的氧气重新溶解到溶液中,另一方面防止通氮气时气泡对溶液的扰动。实验所用试剂均为分析纯级别,实验用水为去离子水。

2 实验结果与讨论

2.1 黄铁矿在不同 pH 值下的开路电位

黄铁矿在 pH 值分别为 2.0、6.5、11.0 的 0.1 mol/L Na_2SO_4 溶液中的开路电位如图 1 所示。从图 1 可以看出,黄铁矿的开路电位随着 pH 值的升高而降低。

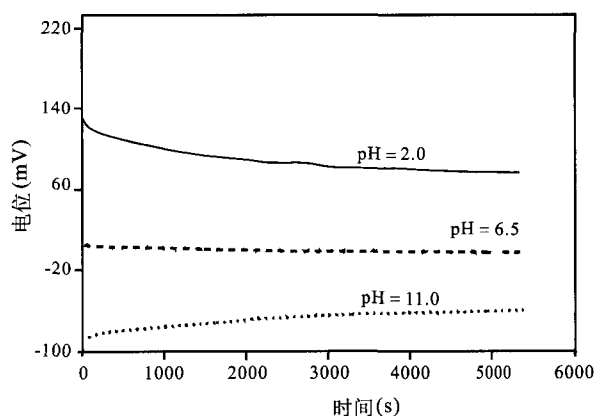


图 1 不同 pH 值下黄铁矿在 0.1 mol/L Na_2SO_4 溶液中的开路电位

Fig. 1 The open circuit potential of pyrite in 0.1 mol/L Na_2SO_4 solutions with different pH values

开路电位实际上是由黄铁矿本身发生腐蚀的平衡电位 E_{pyrite} 与溶液中离子的氧化还原电位 E_s 进行耦合而得到的一个混合电位。 E_{pyrite} 由下式表示(Woodcock, 1961):

$$E_{FeS_2} = 0.389 - 0.963 \text{ pH} + 0.0039 \lg [Fe^{3+}] + 0.0079 \lg [SO_4^{2-}]$$

当溶液中 pH 值升高时, E_{FeS_2} 则随之降低。因此,当溶液的氧化还原氛围不发生明显变化时,黄铁矿的开路电位就会随着 pH 值的升高而降低。

2.2 黄铁矿在不同 pH 值下的 Tafel 曲线

在不同 pH 值溶液中对黄铁矿进行了动电位极化的研究(图 2),扫描范围为开路电位正负 250 mV,扫描速率为 1 mV/s 。从 Tafel 曲线中,可以得到腐蚀电位(E_{corr}), Tafel 斜率(β_a, β_c),腐蚀电流密度(j_{corr})等电化学参数(表 1)。

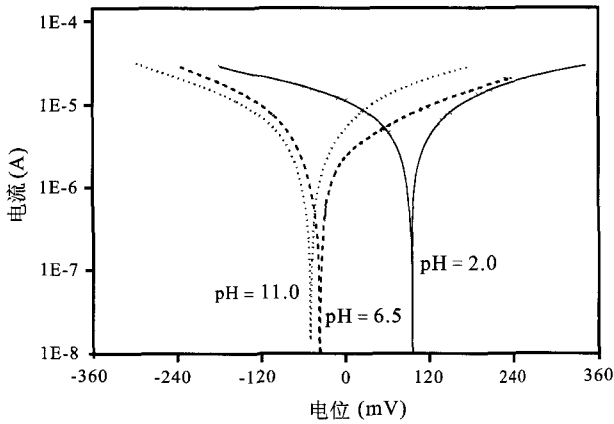


图 2 不同 pH 值下黄铁矿在 0.1 mol/L Na₂SO₄ 溶液中的 Tafel 曲线,扫描速率 1 mV/s

Fig. 2 The Tafel curves of pyrite in 0.1 mol/L Na₂SO₄ solutions with different pH values, scan rate 1 mV/s

表 1 不同 pH 值下黄铁矿电极在 0.1 mol/L Na₂SO₄ 溶液中 Tafel 参数

Table 1 The Tafel parameters of pyrite in 0.1 mol/L Na₂SO₄ solutions with different pH values

pH 值	E_{corr} (mV)	β_a (mV decade ⁻¹)	β_c (mV decade ⁻¹)	j_0 (A cm ⁻²)
2.0	114.2	87.1	92.6	2.3E-6
6.5	62.7	81.5	95.4	4.8E-6
11.0	-72.1	70.9	94.3	5.7E-6

首先可以看出黄铁矿的腐蚀电位 E_{corr} 随 pH 的升高而降低,这一点与开路电位的变化趋势相一致,说明 pH 值升高时,黄铁矿更加容易被腐蚀。但 E_{corr} 值与开路电位值有所不同,这是因为在 Tafel 扫描过程中,电极发生极化,改变了电极表面的状态。

随着 pH 值的升高,腐蚀电流密度 j_{corr} 也变大,说明黄铁矿的腐蚀加剧。虽然溶液中 pH 值升高时,黄铁矿氧化产物中的铁会形成沉淀附着在电极表面,影响氧化的进行。但研究表明该沉淀物的状态疏松多孔 (Caldeira *et al.*, 2003),对反应的阻碍作用有限。而当溶液中 pH 值降低,酸度升高时会促进中间产物 $S_2O_3^{2-}$ 的分解:



所产生的单质硫紧密吸附在电极表面,对黄铁矿产生明显的钝化效应。因此,pH 值升高时,因单质硫的吸附产生的钝化效应减弱,黄铁矿的腐蚀速率提高。

2.3 黄铁矿在不同 pH 值下的循环伏安曲线

在不同的 pH 值下,对黄铁矿进行了循环伏安 (CV) 的研究 (图 3、4、5),扫描范围为 -800~800 mV,扫描速率 30 mV/s。

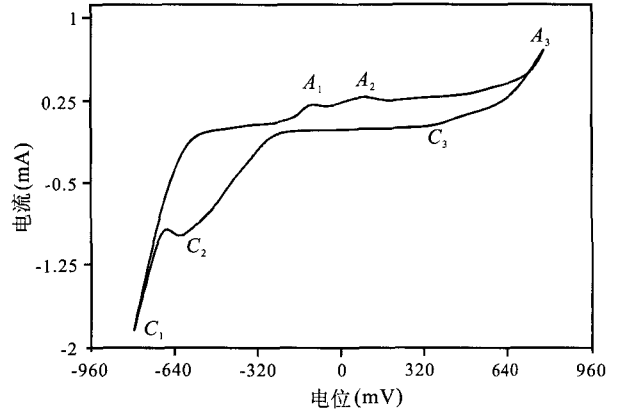


图 3 黄铁矿在 pH 值为 2.0 的 0.1 mol/L Na₂SO₄ 溶液中的循环伏安曲线,扫描速率 30 mV/s

Fig. 3 CV curve of pyrite in 0.1 mol/L Na₂SO₄ solutions, pH=2.0, scan rate 30 mV/s

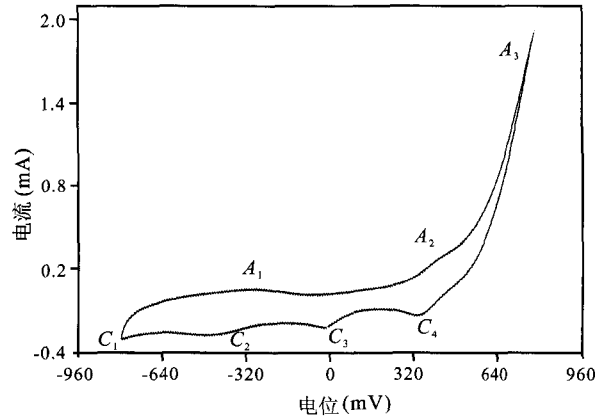


图 4 黄铁矿在 pH 值为 6.5 的 0.1 mol/L Na₂SO₄ 溶液中的循环伏安曲线,扫描速率 30 mV/s

Fig. 4 CV curve of pyrite in 0.1 mol/L Na₂SO₄ solutions, pH=6.5, scan rate 30 mV/s

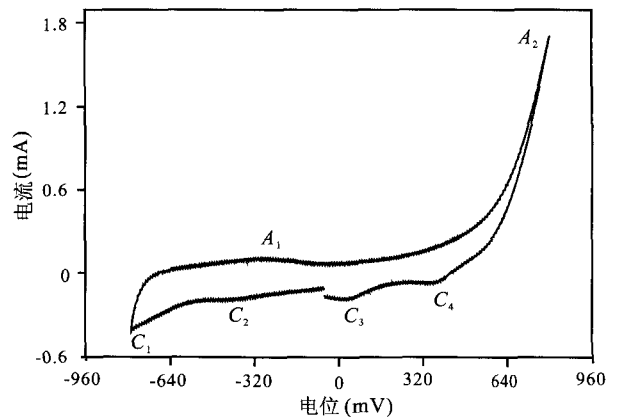
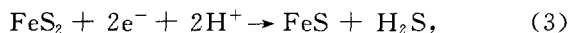


图 5 黄铁矿在 pH 值为 11.0 的 0.1 mol/L Na₂SO₄ 溶液中的循环伏安曲线,扫描速率 30 mV/s

Fig. 5 CV curve of pyrite in 0.1 mol/L Na₂SO₄ solutions, pH=11.0, scan rate 30 mV/s

pH 为 2.0 时的 CV 曲线 (图 3) 中共出现了 3 个还原峰和 3 个氧化峰,结合文献中的研究结果

(Giannetti *et al.*, 2001; Tao *et al.*, 2003; Liu *et al.*, 2009; Ahlberg, 1990), 可以判断出各个峰所代表的反应。其中 C₁ 峰是黄铁矿的还原峰:



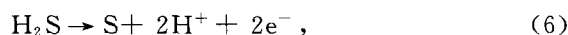
C₂ 峰对应着氧化产物中单质 S 的还原:



C₃ 峰对应着溶液中 Fe³⁺ 的还原:



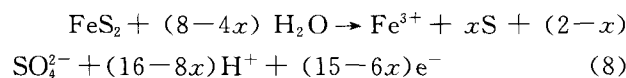
氧化峰也有 3 个, 其中 A₁ 峰是反应(4)中产生的 H₂S 被氧化而带来的氧化峰:



A₂ 峰代表着溶液中 Fe²⁺ 的氧化:



A₃ 峰则是黄铁矿的氧化峰:



当氧化电位较低时, 产物中的铁也会有一部分会以亚铁的价态存在(Yin *et al.*, 1990)。

pH 为 6.5 和 11.0 时的 CV 曲线同 pH 为 2.0 时相比, 有较大的不同。首先是黄铁矿的氧化峰较高; 中性和碱性情况下, S₂O₃²⁻ 较稳定, 反应所产生的单质 S 的量较少, 对氧化反应的阻碍作用也较小。同时, 这也是图 4 和图 5 中单质 S 的还原峰与图 3 相比较低的原因。另外, 与 pH 为 2.0 时相比, 在 0 mV 附近多出了一个还原峰, 这是吸附在电极表面的氢氧化铁还原产生的:



在中性和碱性条件下, 黄铁矿的还原峰也变小, 根据反应(3), 由耐斯特方程:

$$E_{\text{FeS}_2/\text{FeS}} = E_{\text{FeS}_2/\text{FeS}}^0 + \frac{\lg[H_2\text{S}]}{\text{pH}}$$

当 pH 值升高时, E_{FeS₂/FeS} 降低, 需要外加更负的电位来驱动该反应发生, 因此同样在 -800 mV 的电位下, 还原电流降低。

2.4 不同 pH 值下电化学阻抗谱的研究

黄铁矿在 pH 值分别为 2.0、6.5 和 11.0 的 0.1 mol/L Na₂SO₄ 中的电化学交流阻抗谱(100 k Hz~0.1 Hz)如图 6 所示。图 7 中的等效电路很好的对阻抗谱的数据进行了拟合。其中, R_s 为溶液电阻; R_t 为电荷转移步骤的电化学反应电阻; CPE_t 是反映了电极表面双电层电容的固定相元素; CPE_p/R_p 则反映了电极表面钝化层的电容与阻抗。

表 2 给出了等效电路中各个元件的拟合值。可以看出, 不同 pH 值下的溶液电阻相差不大, 但 R_t 和 R_p 均随着 pH 值的增加而降低。当 pH 值为 2.0

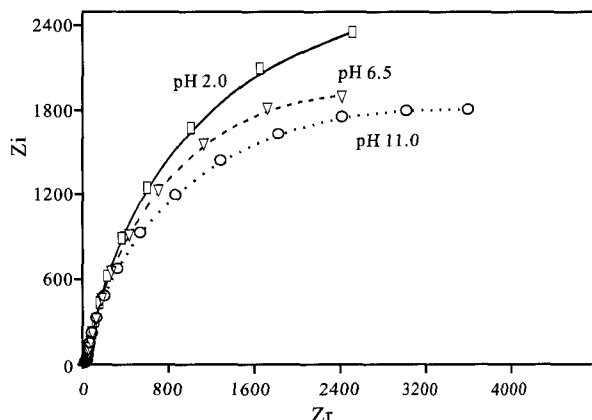


图 6 不同 pH 值下黄铁矿在 0.1 mol/L Na₂SO₄ 溶液中的电化学阻抗谱

Fig. 6 The electrochemical impedance spectroscopy of pyrite in 0.1 mol/L Na₂SO₄ solutions with different pH

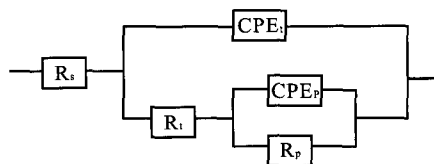


图 7 黄铁矿在 0.1 mol/L Na₂SO₄ 溶液中的等效电路图
Fig. 7 The equivalent circuit of pyrite in 0.1 mol/L Na₂SO₄ solutions

时, R_t 为 71.43 Ω cm², R_p 为 14970 Ω cm²; pH 值为 6.5 时, R_t 为 24.13 Ω cm², R_p 为 6178 Ω cm²; pH 值为 11.0 时, R_t 为 17.89 Ω cm², R_p 为 5063 Ω cm²。这一现象说明 pH 增高时, 黄铁矿表面的钝化层对反应的阻碍作用减弱, 黄铁矿的腐蚀更容易进行。

表 2 不同 pH 值等效电路中各个元件的拟合值
Table 2 Fitted impedance parameters of pyrite in 0.1 mol/L Na₂SO₄ solutions with different pH values

pH 值	R _s	CPE _t	n	R _t	CPE _p	n	R _p
2.0	69.77	1.687E-4	0.61	71.43	8.78E-5	0.89	14970
6.5	70.23	1.161E-4	0.80	24.13	1.75E-4	0.94	6178
11.0	67.89	1.143E-4	0.78	17.89	1.87E-4	0.96	5063

3 结 论

(1) 随着 pH 值的升高, 黄铁矿的开路电位降低, 说明在除氧的条件下, 体系中酸度降低时, 黄铁矿更加容易被氧化。

(2) Tafel 曲线研究表明, 随着 pH 值的升高, 腐蚀电位负移, 腐蚀电流密度提高, 分析其原因为 pH 值升高时, 黄铁矿表面单质硫的量减少, 钝化作用降低。

(3) 循环伏安曲线揭示了黄铁矿在各个电位下

所发生的反应, pH 值为 6.5 与 11.0 时的循环伏安曲线相似, 但明显区别于 pH 为 2.0 时的情况: 一方面各个峰的高度与所处的电位有所不同; 另一方面多出了一个 $\text{Fe}(\text{OH})_3/\text{Fe}(\text{OH})_2$ 的峰。

(4) 电化学阻抗谱的研究表明, pH 值为 2.0 时, 电化学反应电阻 R_t 以及电极表面钝化膜的阻抗 R_p 明显高于 pH 值为 6.5 与 11.0 时的情况。

参考文献 (References):

- Ahlberg E. 1990. The surface oxidation of pyrite in alkaline solution [J]. *Journal of Applied Electrochemistry*, 20: 1033-1039.
- Bailey L K, Peters E. 1976. Decomposition of pyrite in acids by pressure leaching and anodization: The case for an electrochemical mechanism[J]. *Canadian Metallurgical Quarterly*, 15: 333-341.
- Caldeira C L, Ciminelli V S T, Dias A, Osseo-Asare K. 2003. Pyrite oxidation in alkaline solutions: Nature of the product layer[J]. *International Journal of Mineral Processing*, 72: 373-386.
- Chernyshova I V. 2003. An in situ FTIR study of galena and pyrite oxidation in aqueous Solution[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 558: 83-98.
- Giannetti B F, Bonilla S H, Zinola C F, Rabo'czkay T. 2001. A study of the main oxidation products of natural pyrite by voltammetric and photoelectrochemical responses[J]. *Hydrometallurgy*, 60: 41-53.
- Kelsall G H, Yin Q, Vaughan D J, England K E R, Brandon N P. 1999. Electrochemical oxidation of pyrite (FeS_2) in aqueous electrolytes [J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 471:

116-125.

- Lin H K, Say W C. 1999. Study of pyrite oxidation by cyclic voltammetric, impedance spectroscopic and potential step techniques [J]. *Journal of Applied Electrochemistry*, 29: 987-994.
- Liu R, Wolfe A L, Dzombak D A, Horwitz C P, Stewart B W. 2009. Controlled electrochemical dissolution of hydrothermal and sedimentary pyrite[J]. *Applied Geochemistry*, 24: 836-842.
- Nurgul Balci, Wayne C, Shanks, Bernhard Mayer, Kevin W, Mandernack. 2007. Oxygen and sulfur isotope systematics of sulfate produced by bacterial and abiotic oxidation of pyrite[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 71: 3796-3811.
- Rimstidt J D, Vaughan D J. 2003. Pyrite oxidation: A state-of-the-art assessment of the reaction mechanism[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 67: 873-880.
- Tao D P, Richardson P E, Luttrell G H, Yoon R H. 2003. Electrochemical studies of pyrite oxidation and reduction using freshly-fractured electrodes and rotating ring-disc electrodes[J]. *Electrochimica Acta*, 48: 3615-3623.
- Woodcock J T. 1961. A study of the oxidation of pyrite in aqueous suspension[J]. *Proceedings of the Australasian Institute of Mining and Metallurgy*, 198: 47-58.
- Yin Q, Kelsall G H, Vaughan D J, Welham N J. 1999. Rotating ring (Pt)-disc (FeS_2) electrode behavior in hydrochloric solutions[J]. *Colloid Interface Science*, 210: 375-383.
- 丛志远, 赵峰华. 2003. 酸性矿山废水研究的现状及展望[J]. *中国矿业*, 3: 15-18.
- 刘庆友, 李和平, 周丽. 2007. 硫化矿原电池效应研究现状[J]. *矿物岩石地球化学通报*, 26(3): 284-289.

(上接第 516 页)

- 罗文军, 彭军, 杜敬安, 杜垒, 韩海臣, 刘焕, 李剑波, 唐勇. 2012. 川西坳陷须家河组二段致密砂岩储层成岩作用与孔隙演化: 以大邑地区为例[J]. *石油与天然气地质*, 33(2): 287-301.
- 吕正祥, 刘四兵. 2009. 川西须家河组超致密砂岩成岩作用与相对优质储层形成机制[J]. *岩石学报*, 25(10): 2373-2382.
- 孟元林, 王建伟, 吴河勇, 王成, 李亚光, 张安达, 修洪文, 姜文亚, 郭日鑫. 2010. 松辽盆地北部中浅层成岩作用及其对储层质量的影响[J]. *矿物岩石地球化学通报*, 29(3): 217-226.
- 石油地质勘探标准委员会. 2003. 碎屑岩成岩阶段划分[S]. 北京: 石油工业出版社.
- 时建超, 孙卫, 卢德根, 李成福, 连运晓, 任大忠. 2013. 白豹地区延长组长 81 储层成岩作用与成岩相研究[J]. *地质科技情报*, 32(4): 31-37.
- 孙全力, 孙晗森, 贾昀, 禹建军, 罗文军. 2012. 川西须家河组致密砂岩储层绿泥石化成因及其与优质储层关系[J]. *石油与天然气地质*, 33(5): 751-757.
- 徐樟有, 吴胜和, 张小青, 赵艳, 曾小英, 张晓玉. 2008. 川西坳陷新场气田上三叠统须家河组须四段和须二段储集层成岩相及其成岩演化序列[J]. *古地理学报*, 10(5): 447-457.
- 薛永超, 程林松. 2007. 新立油田扶杨油层成岩储集相研究口[J]. *大庆石油地质与开发*, 26(1): 22-26.

- 杨晓萍, 邹才能, 李伟, 陶士振. 2006. 四川盆地中部三叠系香溪群储层特征及成岩孔隙演化[J]. *矿物岩石地球化学通报*, 25(1): 55-59.
- 张哨楠. 1998. 川西致密砂岩的石英次生加大及其对储层的影响[J]. *地质论评*, 44(6): 649-655.
- 张响响, 邹才能, 陶士振, 徐春春, 宋建荣, 李国辉. 2010. 四川盆地广安地区上三叠统须家河组四段低孔渗砂岩成岩相类型划分及半定量评价[J]. *沉积学报*, 28(1): 50-57.
- 朱平, 黄思静, 李德敏, 刘援朝. 2004. 黏土矿物绿泥石对碎屑储集岩孔隙的保护[J]. *成都理工大学学报(自然科学版)*, 31(2): 153-156.
- 朱筱敏. 2007. 沉积岩石学[M]. 北京: 石油工业出版社.
- 邹才能, 陶士振, 周慧, 张响响, 何东博, 周川闽, 王岚, 王雪松, 李富恒, 朱如凯, 罗平, 袁选选, 徐春春, 杨华. 2008. “成岩相”的形成、分类与评价方法[J]. *石油勘探与开发*, 35(5): 526-540.
- 曾联波, 李跃纲, 张贵斌, 陈古明. 2007. 川西南部上三叠统须二段低渗透砂岩储层裂缝分布的控制因素[J]. *中国地质*, 34(4): 622-627.
- 张翔, 田作基, 吴胜华, 毛光剑, 脱奇, 刘建宪. 2008. 川西须家河组储层成岩演化[J]. *岩石学报*, 24(9): 2179-2184.