

DOI: 10.7524/j.issn.0254-6108.2017081303

周树林, 舒小华, 丰顺, 等. 硬脂酸和油酸钝化黄铜矿表面的电化学研究[J]. 环境化学, 2018, 37(5): 1079-1088.

ZHOU Shulin, SHU Xiaohua, FENG Shun, et al. Electrochemical study on the surface passivation of chalcopyrite by stearic acid and oleic acid [J]. Environmental Chemistry, 2018, 37(5): 1079-1088.

硬脂酸和油酸钝化黄铜矿表面的电化学研究*

周树林^{1,2} 舒小华^{2**} 丰顺² 刘杰^{1,2} 朱园芳^{1,2}

(1. 桂林理工大学, 环境污染控制理论与技术广西重点实验室, 桂林, 541004; 2. 桂林理工大学环境科学与工程学院, 桂林, 541004)

摘 要 以黄铜矿为研究对象, 利用开路电位(OCP)、循环伏安(CV)法、Tafel极化曲线和交流阻抗(EIS)等电化学方法, 对硬脂酸和油酸对黄铜矿表面氧化的钝化过程和钝化机理进行了研究. 研究表明, 硬脂酸和油酸的加入有效抑制了黄铜矿的氧化, 其抑制效率分别为 58.1% 和 78.2%. 电化学测量结果显示钝化剂的加入并没有改变黄铜矿的表面氧化还原的机理, 而是通过在黄铜矿表面形成钝化膜, 降低了体系的开路电位从而抑制了黄铜矿表面氧化.

关键词 黄铜矿, 钝化, 硬脂酸, 油酸, 电化学.

Electrochemical study on the surface passivation of chalcopyrite by stearic acid and oleic acid

ZHOU Shulin^{1,2} SHU Xiaohua^{2**} FENG Shun² LIU Jie^{1,2} ZHU Yuanfang^{1,2}

(1. Guangxi Key Laboratory of Environmental Pollution Control Theory and Technology, Guilin University of Technology, Guilin, 541004, China; 2. College of Environmental Science and Engineering, Guilin University of Technology, Guilin, 541004, China)

Abstract: The potential of stearic acid and oleic acid to inhibit the surface oxidation of chalcopyrite was investigated by applying open-circuit potential (OCP) measurement, cyclic voltammetry (CV), Tafel polarization curve and AC impedance (EIS) methods. The results revealed that the addition of stearic acid and oleic acid inhibited the oxidation of chalcopyrite by 58.1% and 78.2% respectively. Electrochemical measurements showed that the addition of the passivation agents did not change the mechanism of surface oxidation and reduction of chalcopyrite. Rather, a passivation film was formed on the surface of chalcopyrite, which reduced the open-circuit potential of the system and inhibited the surface oxidation of chalcopyrite.

Keywords: chalcopyrite, passivation, stearic acid, oleic acid, electrochemical.

金属硫化物矿物作为伴生矿物常存在于尾矿中, 在风化和微生物作用下易溶出大量的重金属离子和酸性物质, 通过冲刷和下渗等方式在土壤与水环境中迁移, 造成矿区环境污染^[1-6].

黄铜矿是一种常见金属硫化物矿物. 国内外对于化学条件和微生物条件下黄铜矿的氧化过程研究较多^[7-10]. Shu 等^[11]研究了金属硫化物尾矿共价涂层的钝化, Wang^[12]等研究了黄铜矿在硫和铁氧化微生物的存在时的溶解过程和钝化机制, Debernardi 等^[13]通过评价处理方法来研究避免黄铜矿钝化的方

2017 年 8 月 13 日收稿 (Received: August 13, 2017).

* 国家自然科学基金(41471270, 51569008)和广西科学研究与技术开发计划项目(桂科重 14124001-4)资助.

Supported by the National Natural Science Foundation of China (41471270, 51569008) and Science and Technology Development Plan of Guangxi Province, China (Guikezhong 14124001-4).

* * 通讯联系人, Tel: 18593933749, E-mail: sxh-9911@163.com

Corresponding author, Tel: 18593933749, E-mail: sxh-9911@163.com

法,舒小华^[14]选用硬脂酸和油酸,利用物理化学的分析方法对黄铁矿在化学和微生物条件下的氧化进行研究,表明硬脂酸和油酸对氧化过程有抑制效果.但是,通过电化学方法研究抑制剂阻碍黄铜矿氧化的实验较少,本实验选用硬脂酸和油酸,利用电化学方法^[15]研究其对黄铜矿的抑制效果和抑制效率,以期为重金属污染治理提供依据.

1 材料与方法 (Materials and methods)

1.1 样品的处理

配制浓度为 1%、3%、5%、8% 的硬脂酸溶液和浓度为 3%、5%、8%、11% 油酸溶液各 10 mL.将黄铜矿研磨过 200 目筛,再称取 8 份黄铜矿粉末样品,每份 0.5 g,放置于滤膜之上,取不同浓度的硬脂酸和油酸溶液各 1 mL,分别均匀地倒在黄铜矿粉末样品上,和矿样充分接触浸润后,将多余的溶液过滤掉,放入真空干燥器备用,同时称取 1 份未用溶液浸润处理的黄铜矿粉末样品做对照.

分别取经 8% 硬脂酸、8% 油酸、11% 硬脂酸和 11% 油酸 (加 $5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 Fe^{3+}) 处理的粉末和未处理的干燥粉末 5.0 g.由于影响氧化速度的是氢离子,且为了排除硫酸中硫酸根离子干扰,便于离子溶出实验检测硫酸根离子,故本实验电解质采用盐酸体系.再将粉末放入 5 份 $\text{pH}=1$ 的 200 mL 盐酸溶液中,每隔 24 h 取 3 mL 溶液.

1.2 电极的制作

在上述 9 份制备的黄铜矿粉末样品中分别加入 1.0 g 的高纯度石墨粉末 (1200 目),置于干燥玛瑙研钵中,滴入 0.4 mL 的液体石蜡,充分搅拌均匀后置于玻璃管 (长 8 cm, 直径 5 mm) 中压挤,最后插入一根直径为 1.5 mm, 长度为 10 cm 的铜线作为导线^[16].在制备黄铜矿碳糊电极的同时,也制备不含黄铜矿的纯石墨碳糊电极用作对照实验,如图 1.在进行每个电化学实验前都将电极的底部依次在 300 目、600 目、800 目和 1200 目的砂纸上磨平,保证电极在每次测试中反应界面的新鲜^[17].

1.3 样品成分分析

实验选用广西梧州市采集的黄铜矿样品.黄铜矿矿样经过 X 射线衍射分析 (XRD) 得到图 2,得知样品中黄铜矿成分很高,矿样品质良好,适宜作为研究对象.

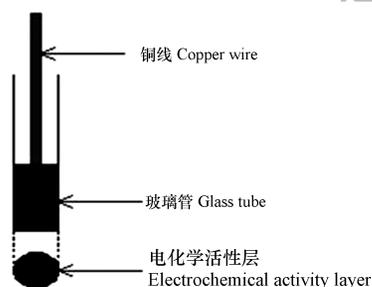


图 1 碳糊电极示意图

Fig.1 Sketch of the carbon paste electrode

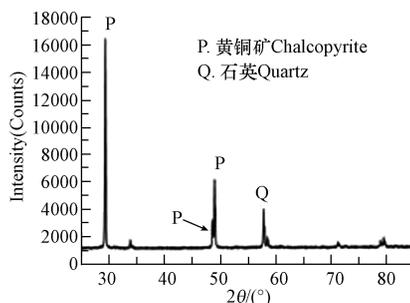


图 2 黄铜矿样品的 XRD 谱图

Fig.2 XRD patterns of chalcopyrite samples

为进一步确定样品中各物质含量,利用 X 射线荧光光谱 (XRF) 对矿样进行分析,结果见表 1.可知此样品中铜主要以 CuFeS_2 的形式存在,样品中还含有其它一些杂质成分,主要以 SiO_2 为主,当前实验条件下 SiO_2 并不会显示明显的电化学信号,其它成分的含量较低,对黄铜矿的电化学行为的影响基本可以忽略.

表 1 黄铁矿样品成分分析

Table 1 Composition analysis of Pyrite

物质 Material	含量 Content/%	物质 Material	含量 Content/%
Al_2O_3	0.047	Na_2O	0.006
CuFeS_2	81.568	MnO	0.005
MgO	0.055	P_2O_5	0.031
K_2O	0.098	SiO_2	17.549

1.4 电化学分析方法

整个电化学实验采用的仪器为北京华科普天 CHI760E 电化学工作站,测量数据通过电脑自动采集,电极实验采用的实验条件为 25 °C,本实验所采用的电位值均为相对参比电极而言。

测试手段有开路电位(OCP)、循环伏安曲线(CV 曲线)、极化曲线(Tafel)和交流阻抗谱图(EIS)。

2 结果与讨论 (Results and discussion)

2.1 X 射线光电子能谱(XPS)

为了解黄铜矿样品经过油酸和硬脂酸处理后的效果,对处理前后的黄铜矿样品进行了 XPS 测量。Cu、S 和 C 元素的 XPS 图谱见图 3。

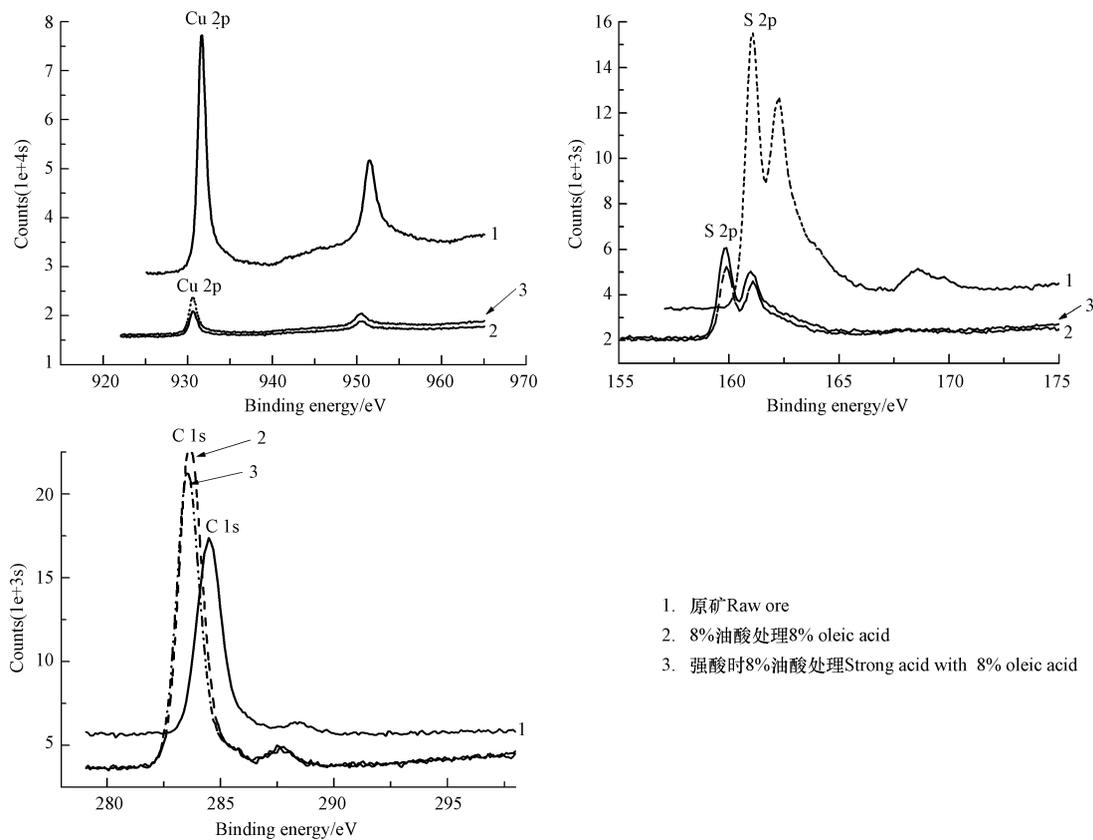


图 3 不同处理条件下黄铜矿的 XPS 谱图

Fig.3 XPS spectra of chalcopyrite after different treatments

由图 3, Cu 的 XPS 曲线可以看出,铜元素在经过不同程度的氧化后价态没有发生显著改变,但改变了铜的化合物存在形式。3 种条件下 Cu/S 比的差别并不大,从 Cu 2p 谱和 S 2p 谱看出特征峰出现的位置相同,所以表面钝化剂的加入并没有引入新的化学反应,即对黄铜矿氧化的过程没有影响。经过油酸钝化处理的黄铜矿粉末的 Cu、S 特征峰的峰值只有原矿特征峰的峰值大小的 1/3,这说明钝化剂的加入,明显阻止了黄铜矿的氧化,而油酸中 C 含量较高,说明黄铜矿表面已经被油酸成功包裹。比较 8% 油酸和强酸性溶液浸泡 8% 油酸钝化的黄铜矿的 XPS 谱图发现两者非常接近,只是在结合能为 159.9 eV 和 161.2 eV 处,浸泡的黄铜矿特征峰的峰值较大,这表明强酸条件促进了黄铜矿表面的氧化。

2.2 电极的开路点位(OCP)

当钝化剂(硬脂酸)的浓度为 5% 时,黄铜矿电极在 0.5 mol·L⁻¹ 的 HCl 溶液中稳定时的 OCP 最小,为 261 mV。钝化剂(油酸)的浓度为 8% 时,黄铜矿电极在 0.5 mol·L⁻¹ 的 HCl 溶液中稳定时的开路电位最小,为 178 mV。说明浓度为 5% 左右的硬脂酸和浓度为 8% 左右的油酸对黄铜矿钝化处理后对电信号的

抑制有更好的效果.

2.3 电极的循环伏安(CV)曲线

为了研究硬脂酸和油酸是否对黄铜矿的氧化过程具有抑制作用,实验测量黄铜电极的 CV 曲线,分析黄铜矿氧化过程中发生的化学反应过程.

由于强酸性电解液中的溶解质可能在黄铜矿电极表面发生化学反应而影响实验可靠性,用纯石墨电极(即不含黄铜矿)与黄铜矿电极进行 CV 曲线测量.发现黄铜矿表面发生了氧化还原反应,且信号明显,所以采用电化学的方法来研究黄铜矿的化学反应过程是可行的^[18-19].

由图 4a 可知,还原峰 A_1 对应的氧化峰 C_1 和还原峰 A_2 对应的氧化峰 C_2 均不是上下对称,这表明黄铜矿表面的氧化还原反应是一个不可逆的过程,这与研究黄铜矿表面的氧化还原过程时得到的结论基本一致^[20-22].从整体上 a、b 曲线基本相同.

对比硬脂酸处理前后的黄铜矿电极的 CV 曲线,硬脂酸抑制了黄铜矿表面的氧化反应和还原反应,且对氧化峰的抑制更明显.当硬脂酸浓度为 5% 时,这种抑制效果最为明显,这与开路电位的测量结果吻合.

被不同浓度油酸处理后的黄铜矿电极在 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 HCl 溶液中初始负向扫描 CV 曲线如图 4c 所示.分析图 4c 得出黄铜矿经过不同浓度油酸处理,制成工作电极后的初始负向扫描的 CV 曲线上出现氧化峰和还原峰与图 4a 中相同.

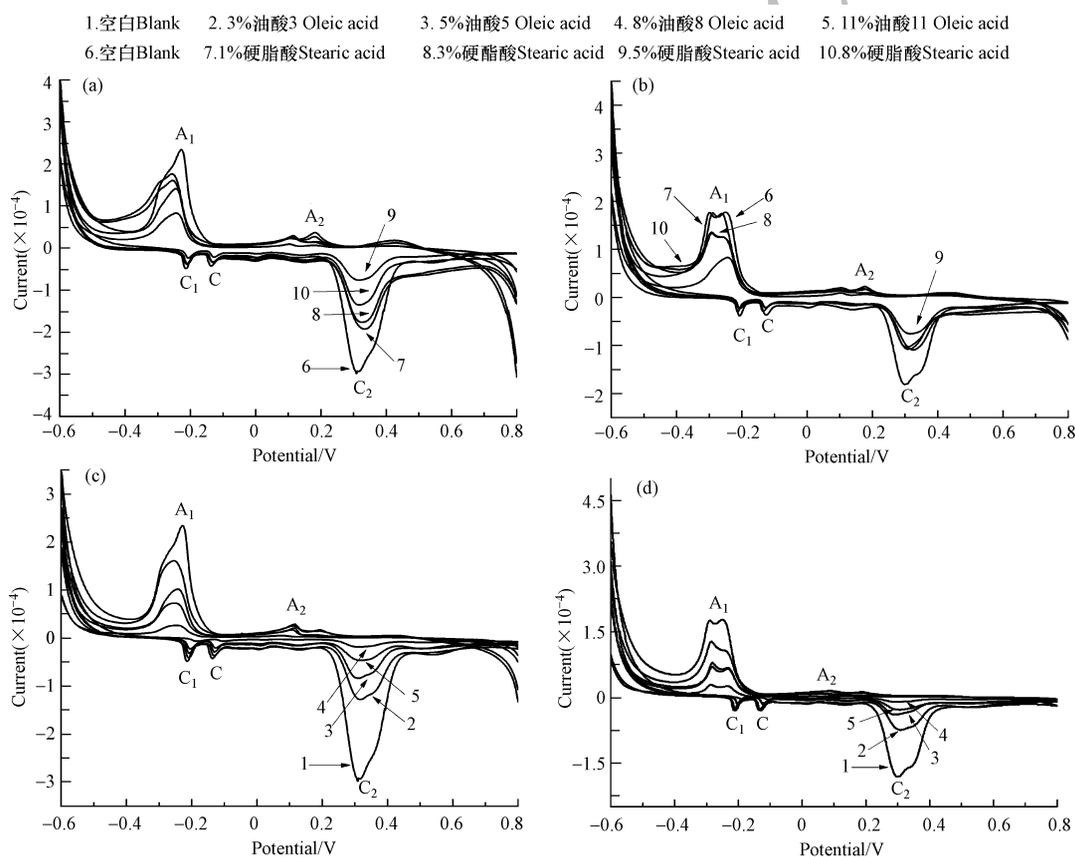


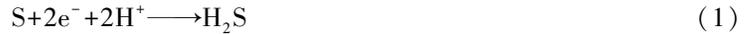
图 4 不同浓度硬脂酸和油酸处理的黄铜矿电极的初始扫描 CV 曲线

(a)硬脂酸负向扫描(b)硬脂酸正向扫描(c)油酸负向扫描(d)油酸正向扫描

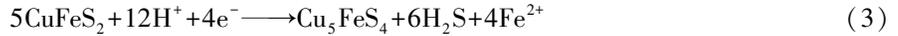
Fig.4 The initial scanning CV curves of different concentrations of stearic acid and oleic acid treated chalcopyrite electrodes
(a)negative scan(b)positive scan(c)negative scan(d)positive scan

由图 4a 可知,阴极发生的是氧化剂的还原反应,开始负向扫描时在 $0.1-0.2 \text{ V}$ 之间出现了很小的还原峰 A_2 .可能是黄铜矿在硬脂酸钝化处理后的包膜不均匀,黄铜矿表面有少部分裸露,使黄铜矿表面被氧化,也可能是 200 目的黄铜矿样品粉末的比表面积更大,在研磨和过筛的过程中难免会与空气中的氧气和水分接触,表面更容易被氧化^[23].所以此还原峰 A_2 附近 2 个小的还原峰是黄铜矿表面氧化后形成

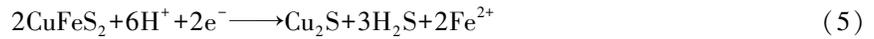
的硫层或者 Fe^{3+} 的还原反应,可以用下面式子解释:



继续向负向扫描到 -0.1 V 附近时,出现了较大的还原峰 A_1 ,这是黄铜矿电极表面剩下的 CuFeS_2 被还原为中间产物^[24-25],反应式如下:



当扫描到最小电位 -0.6 V 时,这时电极表面会产生辉铜矿 (Cu_2S),电极表面的黄铜矿晶格中的铁将会释放出来,同时伴随着铜的浸出和电极表面的析氢反应,这与学者以黄铜矿为对象采用 TETA 作钝化剂时得到的结果很相似^[26].



扫描到 -0.6 V 后,开始正向扫描,如图 4b,在 -0.2 V 附近出现了 2 个小的氧化峰 C_1 和 C ,根据现有的研究结果^[27],这是还原峰 A_1 处生成的还原产物和电极表面之前生成的低价态铜的硫化物被重新氧化,反应见下式:



当扫描电位到达 $0.3\text{--}0.4 \text{ V}$ 之间时,电极表面出现了较大的氧化峰 C_2 ,之前的氧化反应消耗了黄铜矿表面的还原物质,这时电极表面的氧化反应是黄铜矿的浸出,阳极氧化反应使电极表面的黄铜矿溶解,硫离子被氧化为硫单质,黄铜矿晶格中铁元素被溶出,继续被氧化为 Fe^{3+} ^[28].硫离子的氧化见式(7), C_2 处的过程简化为下式:



由图 4 可见,经过不同浓度的硬脂酸和油酸钝化处理后,黄铜矿电极初始负向扫描的 CV 曲线上氧化峰和还原峰的个数相同且所在的电位区间也一致,说明钝化剂的使用并未改变黄铜矿的氧化还原反应过程.加入钝化剂后黄铜矿电极的 CV 曲线上的氧化峰和还原峰峰值均要比对照组的小,这表示钝化剂的加入抑制了黄铜矿的化学反应过程,且对氧化反应的抑制明显大于还原反应.硬脂酸浓度为 5%,油酸浓度为 8%时,它们对黄铜矿的抑制作用最明显.

2.4 电极的 Tafel 极化曲线

为了测量钝化剂的钝化效率,对不同浓度硬脂酸和油酸处理的黄铜矿电极在 $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 HCl 溶液进行 Tafel 极化曲线扫描,结果如图 5 所示.

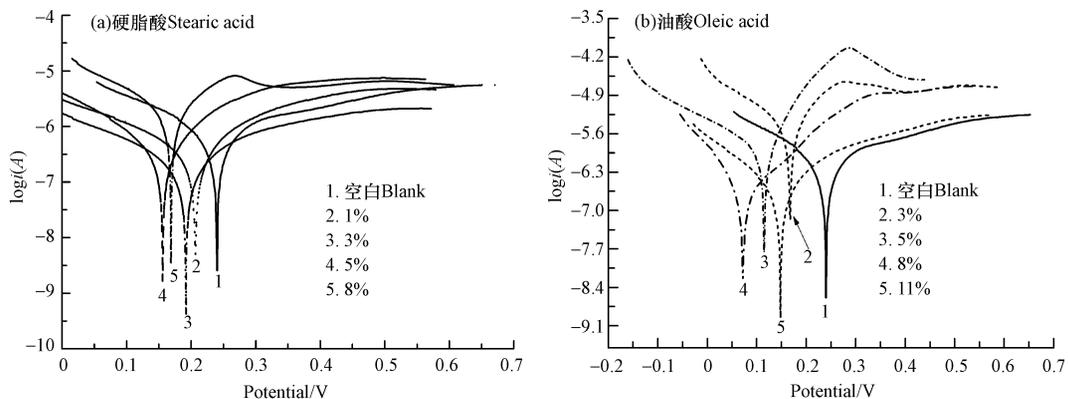


图 5 不同浓度的硬脂酸和油酸处理后黄铜矿电极的 Tafel 极化曲线

Fig.5 Tafel polarization curve of chalcopyrite electrode after different concentrations of stearic acid and oleic acid

从图 5 可以看出,随着硬脂酸浓度的变化,曲线的电位变化并不显著,而油酸浓度的改变却能引起电位较大的改变,这是因为 Tafel 极化曲线扫描范围是根据 OCP 的值设定的,与不同浓度的两种酸处理的黄铜矿电极的 OCP 值具有一致性.随着浓度的增加,腐蚀电位 (E_{corr}) 明显不断左移,在硬脂酸超过 5% 浓度,油酸超过 8% 浓度时,继续增加浓度,腐蚀电位反而右移,这种变化趋势也同 OCP 值的变化趋势是一致的.极化曲线测得的 E_{corr} 值的大小均要比两种酸对应浓度下的 OCP 值小,这一差异性的主要是由 Tafel 极化曲线反映的是动电位极化所致.

从图 5 中还可以得到黄铜矿电极其他的电化学腐蚀动力学参数,如 Tafel 阳极斜率 (b_a), 阴极斜率 (b_c), 腐蚀电流密度 (j_{corr}) 和钝化效率 η (%).

从表 2 中发现,硬脂酸和油酸的浓度和钝化效果呈正态分布,最佳钝化效果时,硬脂酸浓度为 5%, 钝化效率达到 57.4%; 油酸浓度为 8%, 钝化效率达到 76.6%. 通过曲线中阴极斜率和阳极斜率的变化可知,经过不同浓度钝化剂处理后的黄铜矿电极,氧化峰和还原峰的峰值大小均受到了抑制,这表明钝化剂可以降低氧化还原反应的强度.由于阳极斜率差异性明显,而阳极发生的是氧化反应(主要是黄铜矿中溶出的铜、 Fe^{2+} 和 S^{2-} 的氧化),所以钝化剂对于氧化反应速率影响显著.表中用不同浓度钝化剂处理的黄铜矿电极的 Tafel 曲线的阴极斜率也有所不同,但是差异不明显,即钝化剂对黄铜矿还原反应的抑制效果要低于对氧化反应的抑制效果.

表 2 不同浓度硬脂酸和油酸处理后黄铜矿电极的极化动力学参数

Table 2 Polarization kinetics parameters of chalcopyrite electrode after different concentrations of stearic acid and oleic acid

	硬脂酸浓度 Concentration of stearic acid					油酸浓度 Concentration of oleic acid				
	0	1%	3%	5%	8%	0	3%	5%	8%	11%
$E_{\text{corr}}/(\text{mv}/\text{SCE})$	240	202	187	156	172	240	162	115	90	148
$b_c/(\text{decade}/\text{V})$	7.3	5.3	5.5	5.2	5.3	7.3	6.9	5.6	4.3	5.4
$b_a/(\text{decade}/\text{V})$	6.8	5.6	4.2	3.7	4.5	6.8	4.5	4.3	3.4	4.5
$j_{\text{corr}}/(\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2})$	0.115	0.072	0.064	0.049	0.058	0.115	0.062	0.046	0.027	0.035
$\eta/\%$	—	37.4	44.3	57.4	49.6	—	46.1	60.0	76.6	69.6

2.5 黄铜矿电极的交流阻抗 (EIS)

经过不同浓度硬脂酸处理后的黄铜矿电极测得 EIS 谱图如图 6 所示.分析谱图得出阻抗大小,可以直观地了解钝化剂对黄铜矿氧化过程的抑制程度.

由图 6 中可以看出,实线和散点图拟合的比较吻合,当加入硬脂酸处理黄铜矿后,高频区的圆弧逐渐变大,在 5% 浓度时,圆弧最大,表示此时阻止电子在黄铜矿电极/溶液界面传递的阻力最大.等效电路下不同硬脂酸处理的黄铜矿电极的 EIS 谱图的拟合数据见表 3.

表 3 不同浓度硬脂酸处理的黄铜矿电极的 EIS 谱图的拟合数据

Table 3 Fitting data of EIS spectra of brass ore electrodes treated with different concentrations of stearic acid

硬脂酸浓度 Concentration of stearic acid	$R_s/$ ($\Omega\cdot\text{cm}^2$)	$y_1/10^{-3}$ ($\text{S s}^n\cdot\text{cm}^2$)	n_1	$R/$ ($\Omega\cdot\text{cm}^2$)	$y_2/10^{-3}$ ($\text{S s}^n\cdot\text{cm}^2$)	n_2	$w/\%$
0	9.70	8.73	0.88	45.17	62.31	0.39	—
1%	9.76	5.32	0.86	72.21	43.95	0.42	37.4
3%	10.37	4.88	0.87	81.88	41.46	0.39	44.8
5%	11.39	5.11	0.88	107.85	26.27	0.38	58.1
8%	12.01	5.21	0.88	93.30	32.62	0.39	51.6

表 3 中数据可知溶液的阻抗 R_s 的值相差不大,比例因子 y 表示黄铜矿电极/溶液界面电容的大小,弥散指数 n 表示黄铜矿电极表面的不均匀性的大小, w 表示对黄铜矿的抑制效率.表中 R 是黄铜矿电极的表面氧化反应开始时电子传递所受到的阻力,即体现抑制黄铜矿晶格中浸出铜、 Fe^{2+} 或者 S^{2-} 氧化反应速度的能力大小.拟合结果显示,经过硬脂酸处理的黄铜矿 R 的值迅速变大,且随着硬脂酸浓度的增加, R 的值也逐渐变大,但超过 5% 时, R 反而减小,钝化效率也降低,所以 5% 的硬脂酸钝化效果最好,达到 58.1%,表格中钝化效率与 Tafel 极化曲线计算的数据基本一致.

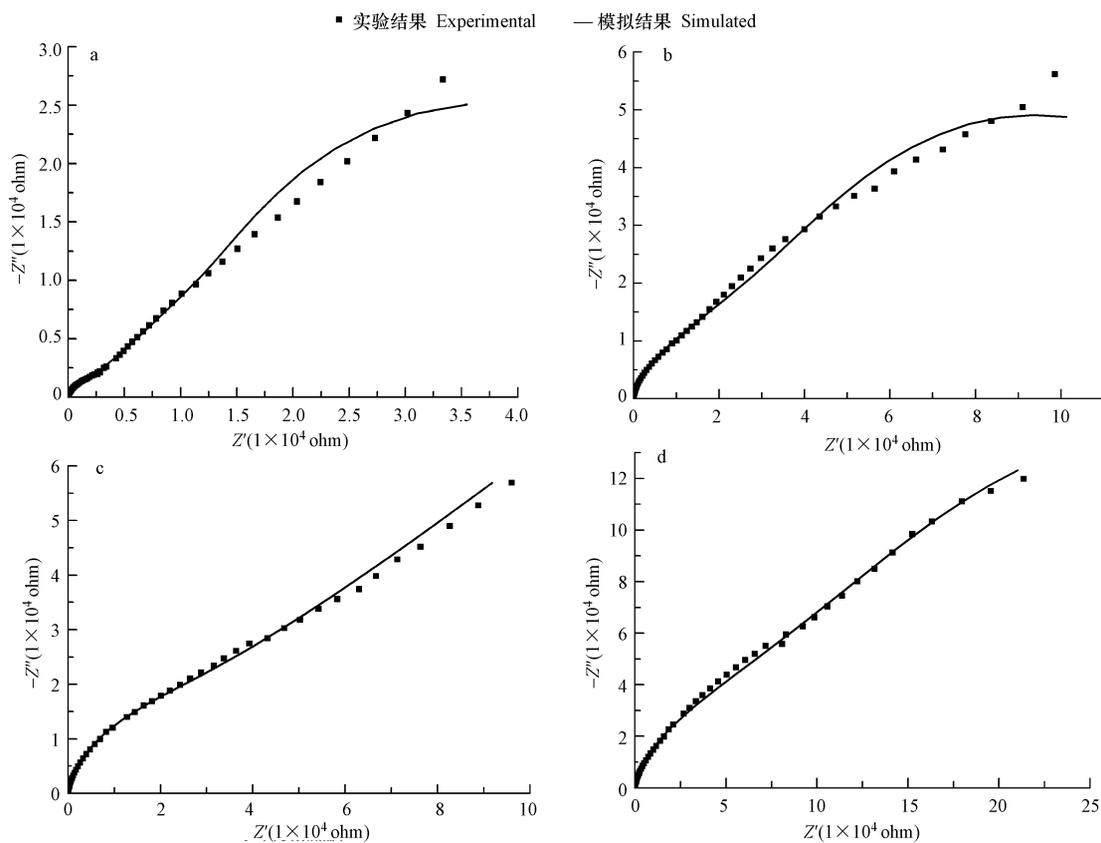


图6 不同浓度硬脂酸处理黄铜矿电极的实测和拟合 EIS 谱图

(a)1%硬脂酸,(b)3%硬脂酸,(c)5%硬脂酸,(d)8%硬脂酸

Fig.6 Measurement and fitting of EIS spectra of chalcopyrite electrodes treated with different concentrations of stearic acid
(a) 1% stearic acid, (b) 3% stearic acid, (c) 5% stearic acid, (d) 8% stearic acid

经过不同浓度油酸处理后的黄铜矿电极测得 EIS 谱图如图 7,按照上述方法也对谱图进行了拟合数据分析。

由图 7 中可以看出,在油酸浓度为 8%时,高频区圆弧最大,表示此时阻止电子在黄铜矿电极/溶液界面传递的阻力最大.等效电路下不同油酸处理的黄铜矿电极的 EIS 谱图的拟合数据见表 4.

表 4 不同浓度油酸处理的黄铜矿电极的 EIS 谱图的拟合数据

Table 4 Fitting data of EIS spectra of brass ore electrodes treated with different concentrations of oleic acid

油酸浓度 Concentration of oleic acid	$R_s/$ ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	$y_1/10^{-3}$ ($\text{S s}^n \cdot \text{cm}^2$)	n_1	$R/$ ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	$y_2/10^{-3}$ ($\text{S s}^n \cdot \text{cm}^2$)	n_2	$w/\%$
0	9.70	8.73	0.88	45.17	62.31	0.39	—
3%	11.21	2.70	0.84	89.40	41.61	0.45	49.5
5%	12.18	2.34	0.85	117.91	34.19	0.45	61.7
8%	9.61	1.76	0.88	207.56	24.16	0.45	78.2
11%	11.83	2.01	0.79	153.93	26.08	0.43	70.7

由表 4 中数据可知溶液阻抗 R_s 的值相差不大,经过油酸钝化的黄铜矿在 EIS 拟合时 R 的值增大的速率比硬脂酸作为钝化剂时更快,当油酸的浓度为 8%时,钝化效果最好,达到 78.2%,图 5 中钝化效率与用油酸处理黄铜矿电极的 Tafel 极化曲线计算结果很相近。

对比表 3 和表 4,硬脂酸和油酸的加入很大程度上阻碍了黄铜矿电极在氧化反应中电子的传送.相同浓度的油酸比硬脂酸在 EIS 拟合时 R 值更大,这表明油酸对氧化反应的抑制作用更明显。

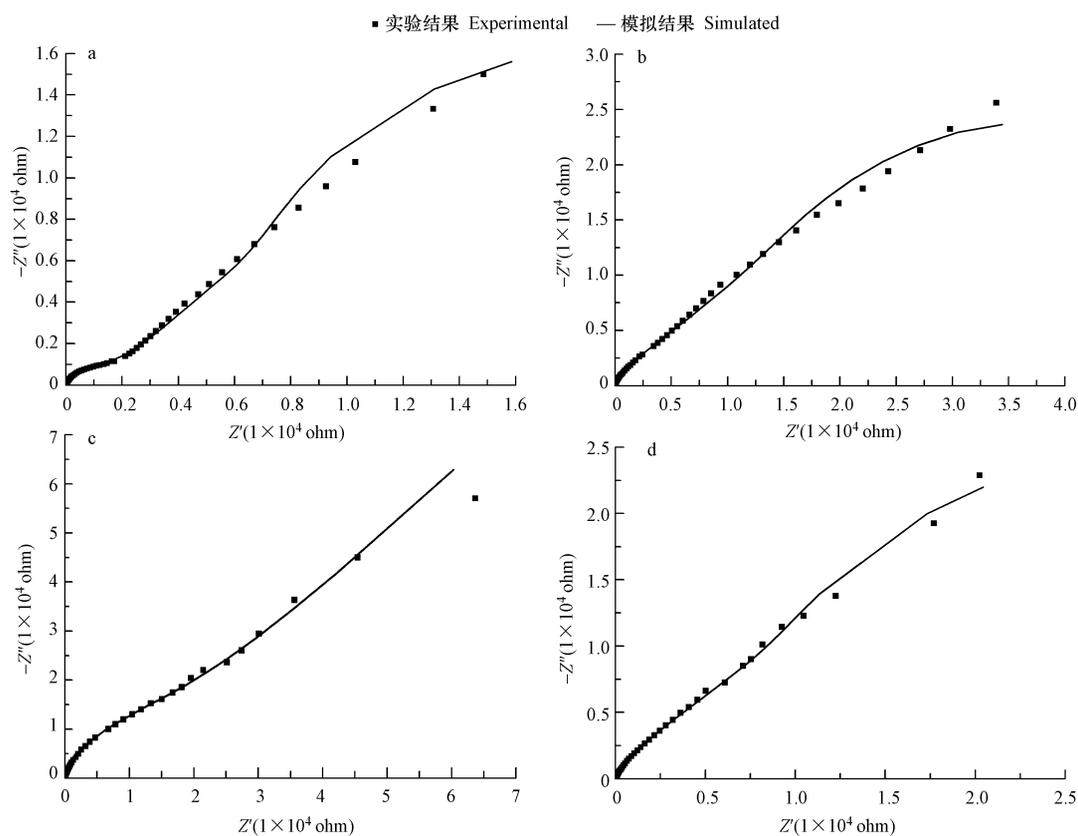


图7 不同浓度油酸处理黄铜矿电极的实测和拟合 EIS 谱图

(a) 3% 油酸, (b) 5% 油酸, (c) 8% 油酸, (d) 11% 油酸

Fig.7 Measurement and fitting of EIS spectra of chalcopyrite electrodes treated with different concentrations of oleic acid
(a) 1% oleic acid, (b) 3% oleic acid, (c) 5% oleic acid, (d) 8% oleic acid

2.6 Fe³⁺对钝化效果的影响

选用钝化效果最优的8%的油酸处理黄铜矿粉末后制成工作电极,电解液是在0.5 mol·L⁻¹的HCl溶液中加入FeCl₃·6H₂O,使得Fe³⁺浓度为5 g·L⁻¹,用电化学方法研究在Fe³⁺存在时油酸钝化黄铜矿的机理和效果,同时用不做任何处理的黄铜矿电极做对照.另一方面,配制pH=1的稀盐酸溶液250 mL,放入不同浓度不同钝化剂处理后干燥的黄铜矿粉末,每隔24 h后检测Cu和SO₄²⁻浓度.

分组对黄铜矿处理后浸泡,每隔24 h从靠近烧杯底部取出2 mL溶液待测,Cu和SO₄²⁻浓度随时间的变化见图8.

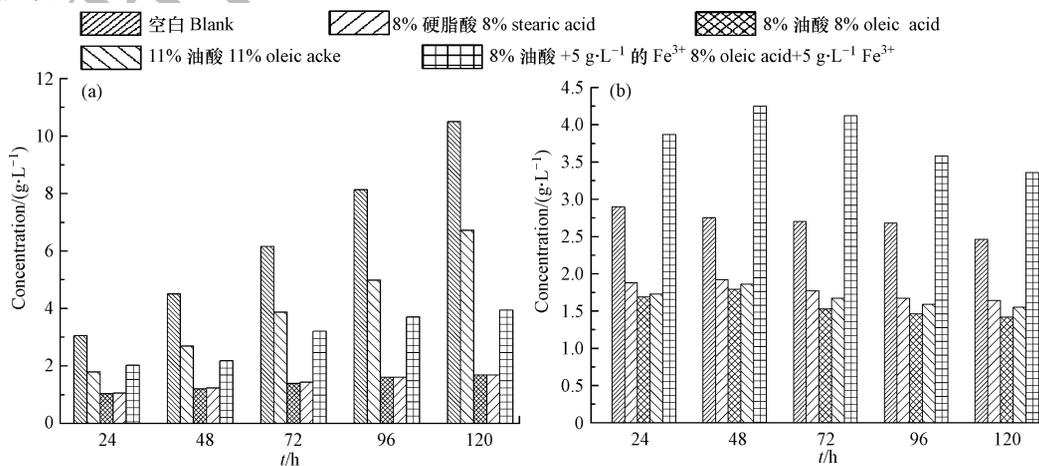


图8 不同处理条件下黄铜矿溶出Cu和SO₄²⁻浓度随时间变化图

(a) Cu浓度的变化, (b) SO₄²⁻浓度的变化

Fig.8 Cu and SO₄²⁻ concentrations change in chalcopyrite under different treatment conditions

(a) Cu concentration, (b) SO₄²⁻ concentration

由图 8a 可知,随着浸泡时间的增长,对比 8%油酸组与加入 Fe^{3+} 组,即便是经过最优钝化处理的黄铜矿粉末,Cu 的释放量也迅速增加,且随时间的延长,Cu 浓度的增加也很明显。

由图 8b 可知,经过比较相同浓度油酸和硬脂酸,油酸的钝化效果仍然优于硬脂酸,油酸浓度超过 8%后,钝化效果反而降低。 Fe^{3+} 的加入,使得溶液中 SO_4^{2-} 浓度急剧增加,超过了空白组。这可能是由于 Fe^{3+} 具有氧化性,在强酸性条件下,氧化了更多的 S^{2-} 使之变为 SO_4^{2-} 。

3 结论 (Conclusion)

(1) XPS 扫描经过钝化剂处理前后的黄铜矿,结果表明黄铜矿粉末与钝化剂之间通过吸附作用形成一种膜层,减少了黄铜矿表面裸露部分的面积,从而使黄铜矿表面氧化被抑制。

(2) 经过钝化剂处理的黄铜矿电极开路电位均降低,在某一最适浓度时达到最小值,从实验结果可知 5%的硬脂酸和 8%的油酸为最佳钝化浓度。从黄铜矿电极的 CV 曲线可知,钝化剂的使用并未改变黄铜矿的氧化过程。最佳浓度时,黄铜矿的氧化还原反应最弱,且对氧化反应的抑制程度更明显。

(3) 根据 Tafel 极化曲线和 EIS 谱图,不同浓度的钝化剂对黄铜矿氧化的抑制效果不同,5%的硬脂酸钝化效率为 58.1%,8%的油酸钝化效率为 78.2%。同一浓度的不同钝化剂对黄铜矿的钝化效果也不同,油酸的钝化效果明显优于硬脂酸。

(4) 钝化剂的钝化效果受到外界因素的影响, Fe^{3+} 不利于钝化剂达到最优的钝化效果,具有氧化性的 Fe^{3+} 存在时能够显著降低钝化剂的钝化效率。

参考文献 (References)

- [1] RIMSTIJD J D. Rates of reaction of galena, sphalerite, chalcopyrite, and arsenopyrite with $\text{Fe}(\text{III})$ in acidic solutions [C]. ACS Symposium Series. 1993:2-13.
- [2] ATA A, SONER K. Acid mine drainage (AMD): Causes, treatment and case studies [J]. Journal of Cleaner Production, 2006, 14 (12-13): 1139-1146.
- [3] 周永章, 付善明, 张澄博, 等. 华南地区含硫化物金属矿山生态环境中的重金属元素地球化学迁移模型——重点对粤北大宝山铁铜多金属矿山的观察 [J]. 地质前缘, 2008, 15 (5): 248-255.
ZHOU Y Z, FU S M, ZHANG C B, et al. Geochemical migration model of heavy metal elements in sulfide metal mine in South China—Focus on observation of Dabaoshan iron-copper polymetallic mine in northern Guangdong [J]. Earth Science Frontier, 2008, 15 (5): 248-255 (in Chinese).
- [4] 周永章, 宋书巧, 杨志军, 等. 河流沿岸土壤对上游矿山及矿山开发的环境地球化学响应——以广西刁江流域为例 [J]. 地质通报, 2005, 24 (10): 945-951.
ZHOU Y Z, SONG S Q, YANG Z J, et al. Environmental geochemical response of upstream rivers and mines to the development of rivers—Taking Diaojiang River Basin in Guangxi as an example [J]. Geological Bulletin, 2005, 24 (10): 945-951 (in Chinese).
- [5] 周永章, 宋书巧, 张澄博, 等. 河流对矿山及矿山开发的水环境地球化学响应——以广西刁江水系为例 [J]. 地质通报, 2005, 24 (z1): 940-944.
ZHOU Y Z, SONG S Q, ZHANG C B, et al. Effects of rivers on water environment geochemistry of mines and mines—Taking Diaojiang water system in Guangxi as an example [J]. Geological Bulletin, 2005, 24 (z1): 940-944 (in Chinese).
- [6] 林初夏, 龙新宪, 童晓立, 等. 广东大宝山矿区生态环境退化现状及治理途径探讨 [J]. 生态科学, 2003, 22 (3): 205-208.
LIN C X, LONG X X, TONG X L, et al. Discussion on the present situation of ecological environment degradation and its treatment in Dabaoshan mining area of Guangdong [J]. Ecological Science, 2003, 22 (3): 205-208 (in Chinese).
- [7] 蔡美芳, 党志. 磁黄铁矿氧化机理及酸性矿山废水防治的研究进展 [J]. 环境污染与防治, 2006, 28 (1): 58-61.
CAI M F, DANG Z. Mechanism of oxidation of pyrrhotite and prevention and treatment of acid mine wastewater [J]. Environmental Pollution and Control, 2006, 28 (1): 58-61 (in Chinese).
- [8] GIANNETTI B F, BONILLA S H, ZINOLA C F et al. A study of the main oxidation products of natural pyrite by voltammetric and photo electrochemical responses [J]. Hydrometallurgy, 2001, 60 (1): 41-53.
- [9] 朱莉, 张德诚, 罗学刚. 黄铜矿在硫酸介质中浸出的电化学行为 [J]. 金属矿山, 2008 (5): 66-69.
JIA Li, ZHANG D C, LUO X G. Electrochemical behavior of leaching of chalcopyrite in sulfuric acid [J]. Metal Mine, 2008 (5): 66-69 (in Chinese).
- [10] 赵晋宁, 易筱筠, 党志. 黄铜矿在含铁酸性介质中氧化过程的电化学研究 [J]. 环境科学学报, 2013, 33 (2): 437-444.
ZHAO J N, YI X J, DANG Z. Electrochemical study on the oxidation process of chalcopyrite in iron-containing acidic medium [J]. Journal

- of Environmental Science, 2013, 33 (2): 437-444(in Chinese).
- [11] SHU X H, DANG Z, ZHANG Q, et al. Passivation of metal-sulfide tailings by covalent coating [J]. Minerals Engineering, 2013, 42(3): 36-42.
- [12] WANG J, GAN X, ZHAO H, et al. Dissolution and passivation mechanisms of chalcopyrite during bioleaching: DFT calculation, XPS and electrochemistry analysis[J]. Minerals Engineering, 2016, 98:264-278.
- [13] DEBERNARDI G, GENTINA J C, ALBISTUR P, et al. Evaluation of processing options to avoid the passivation of chalcopyrite [J]. International Journal of Mineral Processing, 2013, 125(125):1-4.
- [14] 舒小华. 金属硫化物矿山尾矿钝化及机理研究[D]. 广州:华南理工大学, 2013.
- SHU X H. Metal sulfide mine tailings passivation and mechanism research [D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2013 (in Chinese).
- [15] VISHENKOVA D A, KOROTKOVA E I. Electrochemical methods for the determination of heparin[J]. Journal of Analytical Chemistry, 2017, 72(4):349-353.
- [16] ARCE E M, GONZALEZ I. A comparative study of electrochemical behavior of chalcopyrite, chalcocite and bornite in sulfuric acid solution [J].International Journal of Mineral Processing, 2002, 67(1):17-28.
- [17] LAZARO I, MARTINEZ-MEDINA N, RODRIGUEZ I, et al. The use of carbon paste electrodes with non-conducting binder for the study of minerals: Chalcopyrite[J]. Hydrometallurgy, 1995,38(3):277-287.
- [18] MCGREGOR R G, BLOWES D W, JAMBOR J L, et al. The solid-phase controls on the mobility of heavy metals at the copper Cliff tailings area, Sudbury, Ontario, Canada[J].Journal of Contaminant Hydrology, 1998,33(3):247-271.
- [19] LEE J S, CHON H T. Hydrogeochemical characteristics of acid mine drainage in the vicinity of an abandoned mine, Daduk Creek, Korea [J].Journal of Geochemical Exploration, 2006,88(1):37-40.
- [20] BIEGLER T, HORNE M D. The electrochemistry of surface oxidation of chalcopyrite [J]. Journal of the Electrochemical Society, 1985, 132 (6):1363-1369.
- [21] CORDOBA E M, MUNOZ J A, BLAZQUEZ M L, et al. Passivation of chalcopyrite during its chemical leaching with ferric ion at 68 C [J]. Minerals Engineering, 2009,22(3):229-235.
- [22] 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(2):145-155.
- [23] PRICE D W, WARREN G W. The influence of silver ion on the electrochemical response of chalcopyrite and other mineral sulfide electrodes in sulfuric acid[J].Hydrometallurgy, 1986,15(3):303-324.
- [24] LU Z Y, JEFFREY M I, LAWSON F. Effect of chloride ions on the dissolution of chalcopyrite in acidic solutions[J].Hydrometallurgy, 2000,56(2):189-202.
- [25] ELSHERIEF A E. The influence of cathodic reduction, Fe^{2+} and Cu^{2+} ions on the electrochemical dissolution of chalcopyrite in acidic solution[J]. Minerals Engineering, 2002,15(4):215-223.
- [26] LIU Y, DANG Z, WU P, et al. Influence of ferric iron on the electrochemical behavior of pyrite[J]. Ionics, 2011, 17(2):169-176.
- [27] CORDOBA E M, MUNOZ J A, BLAZQUEZ M L, et al. Leaching of chalcopyrite with ferric ion. Part I: General aspects [J]. Hydrometallurgy, 2008,93(3):81-87.
- [28] HACKL R P, DREISINGER D B, PETERS E, et al. Passivation of chalcopyrite during oxidative leaching in sulfate media [J]. Hydrometallurgy, 1995,39(1):25-48.