

文章编号: 1004-0609(2004)01-0127-05

脆硫锑铅矿与捕收剂作用的界面电化学^①

余润兰^{1, 2}, 邱冠周¹, 胡岳华¹, 覃文庆¹

(1. 中南大学 资源加工与生物工程学院, 长沙 410083;

2. 衡阳师范学院 化学与材料科学系, 衡阳 421008)

摘要: 采用线性极化、交流阻抗法, 研究了脆硫锑铅矿在自然 pH 介质中, 有无二乙基二硫代氨基甲酸钠 (DDTC) 存在时的界面电化学行为。结果表明: 随着 DDTC 浓度增加, φ_{corr} 负移, I_{corr} 减少, 抑制了阴极反应, 促进了阳极反应; 有 DDTC 比无 DDTC 存在时的电阻增大了 4 倍, 双电层电容减少, 且随着 DDTC 浓度的增加, 电化学电阻稍为减少而双电层电容增大; DDTC 在脆硫锑铅矿表面呈扁平状化学吸附, 并伴随 DDTC-金属离子的盐沉积, 产生钝化作用, 氧化反应受阻; 脆硫锑铅矿在无 DDTC 存在时, 因存在明显的硫钝化膜, 可实现无捕收剂浮选, 可浮电位范围为: 0.173~0.373V; 有 DDTC 时, 主要表现出因 DDTC 的化学吸附、DDTC-金属离子盐沉积而浮选, 也存在疏水性硫对浮选的影响, 可浮电位范围为: 0.100~0.473V。

关键词: 脆硫锑铅矿; 捕收剂; 界面电化学

中图分类号: TD923

文献标识码: A

Interface electrochemistry of interaction of collector with jamesonite

YU Run-lan^{1, 2}, QIU Guan-zhou¹, HU Yue-hua¹, QIN Wen-qing¹

(1. School of Resource Process and Bioengineering,

Central South University, Changsha 410083, China;

2. Department of Chemistry and Materials Science,

Hengyang Normal University, Hengyang 421008, China)

Abstract: The interface electrochemical characterization of jamesonite in 0.1 mol·L⁻¹ KNO₃ media (pH=6.9) with and without diethyl dithiocarbamate (DDTC) was studied by potentiodynamic and impedance measurements. With increasing Et₂NCSSNa concentration, its corrosive potential moves negatively and its corrosive current decreases, so its cathodic reaction is inhibited and anodic reaction is promoted. The electrochemical resistance with Et₂NCSSNa in solution is as four times as the electrochemical resistance without Et₂NCSSNa, at the same time, double capacitance decreases. The electrochemical resistance slows down and its capacitance rises with Et₂NCSSNa concentration raised. Et₂NCSSNa is adsorbed chemically, and the salts of its metal ions are deposited, and passive action appears on jamesonite surface, so its oxidation reaction is limited. Jamesonite can be floated without collector because of obvious passive film of sulfur on the surface of jamesonite and its potential range of flotation is between 0.173 and 0.373V. In the case of Et₂NCSSNa, jamesonite can be floated due to chemical adsorption and salt deposition of Et₂NCSS-metal ions mainly, also deposition of sulfur on its surface and its potential range of flotation is between 0.100 and 0.473V.

Key words: jamesonite; collector; interface electrochemistry

电位可以调节和控制导致硫化矿表面疏水和亲水的电化学反应, 决定了硫化矿的浮选与抑制, 因

而已发展形成了硫化矿电化学调控浮选新技术, 并成为新世纪矿物加工的重要发展方向之一^[1]。硫化

① 基金项目: 国家自然科学基金重点项目 (50234010)

收稿日期: 2003-02-18; 修订日期: 2003-05-29

作者简介: 余润兰 (1965-), 男, 副教授, 博士。

通讯作者: 余润兰, 博士; 电话: 0731-8879815(O), 0734-8450585(H); E-mail: YRL715@sina.com

矿的电化学调控浮选,分为无捕收剂浮选和捕收剂浮选。无捕收剂浮选是一种比较理想情况,有捕收剂的电化学调控浮选,可降低药剂用量,提高选择性。 PbS 、 FeS_2 等简单硫化矿物的电化学研究较多,且大多采用循环伏安电化学方法。这些研究表明,调控一定的电位范围,硫化矿表面生成疏水物质—金属富硫化合物或中性硫分子;当用黄药做捕收剂进行电位调控浮选时,黄铁矿表面的疏水产物是吸附的双黄药,方铅矿表面的疏水产物为金属黄原酸盐^[2~4]。脆硫锑铅矿(4PbS ; $3\text{Sb}_2\text{S}_3$; FeS)是我国锡基地—广西大厂最重要的有用复杂硫化矿,但是其电化学研究很少。本文作者采用 Tafel、线性扫描、交流阻抗法,首次研究了脆硫锑铅矿在自然 pH 介质中有无二乙基二硫代氨基甲酸钠(DDTC)存在下的界面电化学行为,讨论了腐蚀电位、腐蚀电流、钝化作用、电化学电阻、微分电容与脆硫锑铅矿表面反应、疏水产物、可浮电位区间与疏水性能的关系,讨论了捕收剂作用的界面电化学机理。

1 实验

工作电极是由纯度大于 94%、粒度小于 -0.15mm 的脆硫锑铅矿、石墨和石蜡按质量比 8:1:1 混合压制而成的碳糊电极(carbon paste electrode, CPE)^[5~6],工作面直径 15mm (约 1cm^2)。以 0.10mol/L KNO_3 溶液作为支持电解质,二乙基二硫代氨基甲酸钠(DDTC)为捕收剂。所用试剂皆为分析纯,水为一次蒸馏水。

电解池为三电极系统,以大面积铂片电极做辅助电极, Ag/AgCl 做参比电极,工作电极在溶液中浸泡一定时间达到平衡后进行测量。测量前将电极用不同型号的砂纸逐级打磨,最后用 600# 砂纸打磨成镜面,水洗,以更新工作面。实验仪器为 EG&G PAR 公司的 Potentiostat/Galvanostat Model 273A,极化测试采用 M352 系统,电位扫描范围相对于开路电位 $\pm 250\text{mV}$,由阴极向阳极扫描;交流阻抗测试分析采用 M398 软件,交流幅值为 5mV ,频率范围为 $10^5 \sim 5 \times 10^{-3}\text{Hz}$ 。

2 结果与讨论

2.1 脆硫锑铅矿表面氧化与疏水产物

图1所示是脆硫锑铅矿在自然pH值介质中的

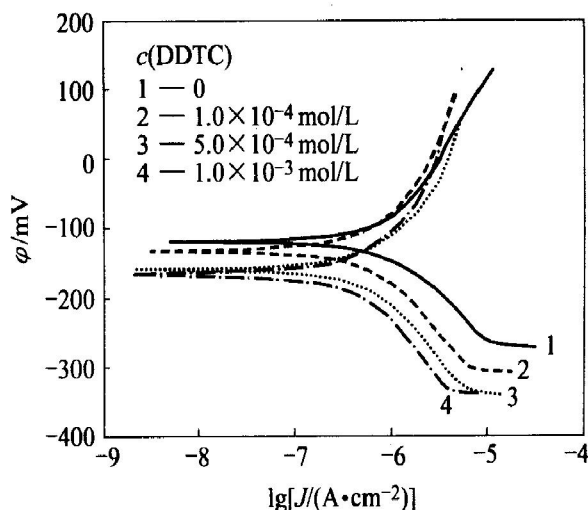


图1 脆硫锑铅矿在含不同 DDTC 浓度的 $0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ KNO_3 溶液中的 Tafel 曲线

Fig. 1 Tafel curves of jamesonite in $0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ KNO_3 solution containing different concentrations of DDTC

Tafel 曲线。自然腐蚀电位(ϕ_{corr})、自然腐蚀电流(I_{corr})、阳极 Tafel 斜率(b_a)、阴极 Tafel 斜率(b_c)由计算机经过 PARCalc 计算给出,有关参数见表 1。

表 1 不同 DDTC 浓度下的 Tafel 参数

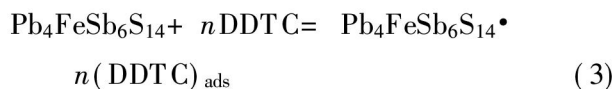
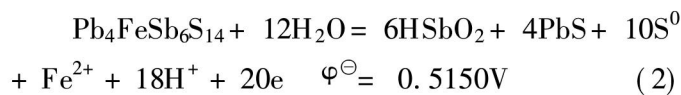
Table 1 Polarization parameters under different concentrations of DDTC conditions

$c(\text{DDTC})/(\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1})$	$\phi_{\text{corr}}/\text{mV}$	$I_{\text{corr}}/(\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2})$	b_a	b_c
0	105.0	1.260	275	156
0.1	91.0	1.140	349	233
0.5	64.7	0.902	229	222
0.1	57.6	0.618	227	212

由图 1 可以看出,随着 DDTC 浓度的增加,腐蚀电位明显负移,腐蚀电流减少,说明 DDTC 对脆硫锑铅矿的腐蚀有明显的抑制作用;在阴极区,DDTC 存在时的 b_c 均大于无 DDTC 存在时的 b_c ,说明阴极存在时 DDTC 的吸附对阴极反应(1)有抑制作用;不同 DDTC 浓度时阴极曲线近乎平行, b_c 值变化不大,表明 DDTC 在脆硫锑铅矿电极表面发生了弱的化学吸附,但它受 DDTC 浓度的影响较小^[7, 8]。

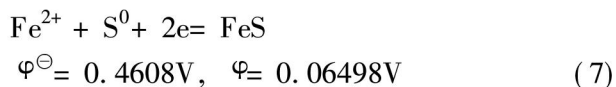
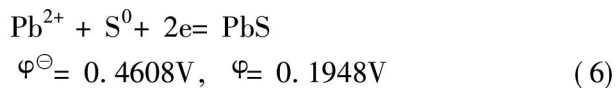
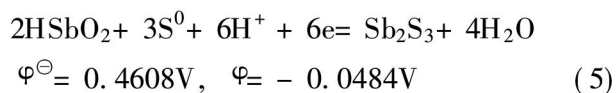
式(1)为阴极反应。在阳极区,无捕收剂时,可能发生反应(2);有捕收剂时,可能发生反应(3),(4)。





在阳极 Tafel 区, 当 DDTC 浓度为 $1.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 阳极的 Tafel 斜率明显大于无 DDTC 时的, 这是由于在阳极区 DDTC 阴离子在脆硫锑铅矿表面发生了较强的化学吸附, 使其产生钝化, 对反应(2)有明显的抑制作用。但当 DDTC 浓度为 $5.0 \times 10^{-4} \sim 1.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ 时, b_a 反而减小, 这是由于腐蚀电位负移, 促进阳极反应的结果^[7, 8]。随着电位继续升高, 电流急剧降低, 说明反应(2)、(3)、(4)的产物残留在矿物表面, 形成了钝化膜。

根据热力学计算, 在 pH 6.86 时, 当离子浓度设为 $10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, $\text{HSbO}_2(\text{aq.})$ 、 Pb^{2+} 是稳定产物, 而 Fe^{2+} 须在 $\text{pH} \geq 7.944$ 时才会氧化成 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 。



式(5)~(7)说明, 该实验条件下, 脆硫锑铅矿晶体中的 Sb_2S_3 最容易被氧化, 其次为方铅矿 FeS 。文献[9]给出了 $\text{Pb}_4\text{FeSb}_6\text{S}_{14}$ 的标准生成自由能 $\Delta G_f^\ominus(298) = -1050.45 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; 脆硫锑铅矿表面的腐蚀反应(2)的标准自由能变化 $\Delta G_r^\ominus(298) = -994.02 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 及 $\varphi^\ominus$ 值为 0.5150V。

图 2 所示是线性极化曲线。从图 2 可知, 电位大于 0.373V 后矿物表面产生了硫钝化膜, 电位大于 0.473V 后形成 DDTC 盐沉淀钝化膜, 随后出现“阳极脱附”^[10], 电流急剧增大。因此电位调控浮选时, 应控制电位分别小于 0.373V、0.473V。

2.2 脆硫锑铅矿浮选—电位关系

图 3、4 所示分别是脆硫锑铅矿在无、有捕收剂两种情况下浮选回收率与矿浆电位的关系图。若以回收率为 50% 作为可浮, 从图 3、4 可知, 当 pH 为 6 时, 无、有捕收剂两种情况下的可浮电位区间分别约为 0.2~0.45V、-0.1~0.7V, 当 pH 为 9.2 时, 可浮电位区间分别约为 0.3~0.6V、0.05~0.5V。由图 1、2 的结果可知, 电位为 0.173~

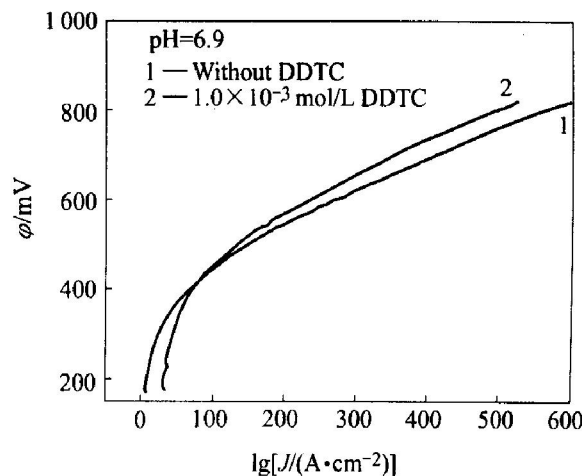


图 2 脆硫锑铅矿在 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ KNO}_3$ 溶液中的极化曲线

Fig. 2 Polarization curves of jamesonite in $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ KNO}_3$ solution at pH 6.9

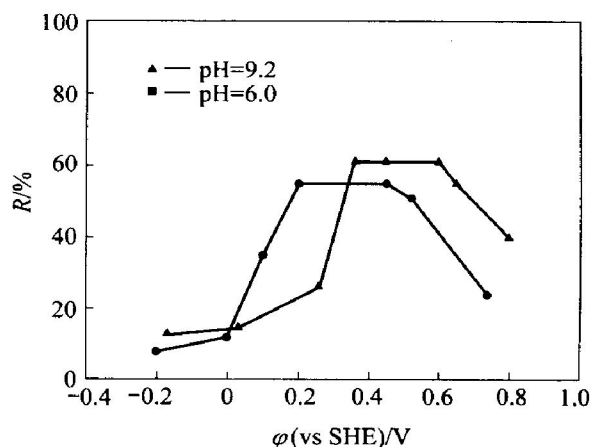


图 3 脆硫锑铅矿自诱导浮选回收率与矿浆电位的关系

Fig. 3 Relationship of self-induced flotation recovery with pulp potential

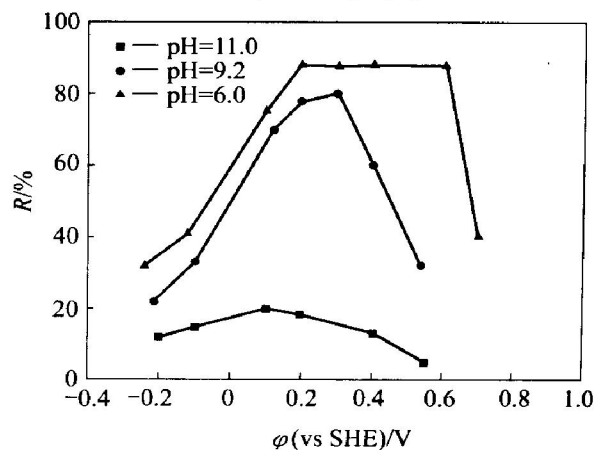


图 4 脆硫锑铅矿浮选回收率与矿浆电位的关系

Fig. 4 Relationship of collector flotation recovery with pulp potential

0.373V 时, 存在明显的元素硫的吸附膜, 使得矿物表面疏水而具有无捕收剂可浮性; 有 DDTC 时, 电位在 0.100~0.473V 区间, 存在 DDTC 的化学吸附并产生 DDTC-金属离子盐沉积, 使矿物表面疏水而具有可浮性。

2.3 双电层微分电容、电化学电阻与矿物疏水性能的关系

图 5 所示是不同 DDTC 浓度下的交流阻抗谱 (EIS), 有关参数见表 2。

表 2 不同 DDTC 浓度下的交流阻抗参数

Table 2 Impedance parameters under different DDTC concentration conditions

$c(\text{DDTC}) / (\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1})$	$R_r / \text{k}\Omega$	$C_d / (\mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2})$
0	11.80	274.4
0.1	45.60	107.6
0.5	42.79	154.3
1.0	39.95	186.5

R_r is parization resistance; C_d is double capacitance

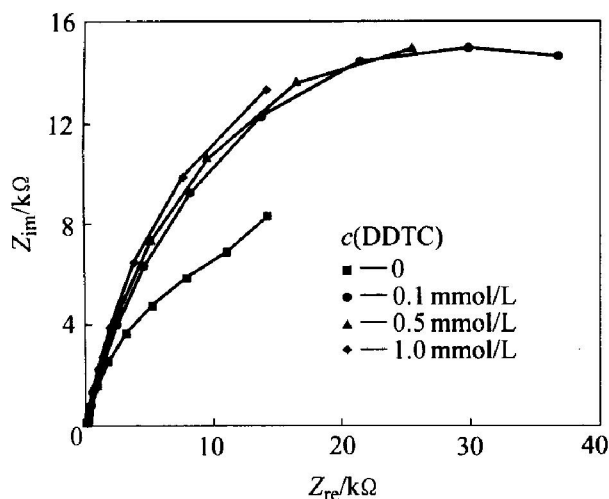


图 5 脆硫锑铅矿在含不同 DDTC 浓度的 0.1 mol·L⁻¹ KNO₃ 溶液中的交流阻抗谱

Fig. 5 EIS of jamesonite electrode in 0.1 mol·L⁻¹ KNO₃ solution containing different concentrations of DDTC

2.3.1 电化学电阻与矿物表面疏水产物的关系

电化学电阻表征电化学反应速度, 电阻越大, 电化学反应速度越慢。从表 2 的数据可知出, 无 DDTC 时, 电化学电阻较小, 而有 DDTC 时, 电化学阻抗明显增大, 增大了约 4 倍。对于反应 (8)



$$\Phi = 0.3154 - 0.059 \log [\text{Et}_2\text{NCSSH}] -$$

$$0.0597 \text{pH}$$

因此当 pH 为 6.89、DDTC 浓度分别为 1.0×10^{-4} 、 5.0×10^{-4} 、 $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 电极电位 Φ 分别计算为 0.221、0.180、0.162V, 而实验电位均低于该计算电位, 表明不可能存在 DDTC 氧化成二聚物的反应, 因此就没有 DDTC 二聚物的吸附, 这说明 DDTC 在脆硫锑铅矿表面并产生了化学吸附, 使表面氧化反应难以进行; 但从图 1 及交流阻抗数据看, 脆硫锑铅矿表面仍存在硫的氧化。所以, 脆硫锑铅矿在无 DDTC 存在时因表面存在疏水性硫而浮选; 有 DDTC 存在时因表面存在 DDTC 的化学吸附及疏水性硫的协同效应而浮选, 浮选效果更好, 这与图 3、4 的结果是一致的。随着 DDTC 浓度的增大, 电化学阻抗呈现稍为减少趋势, 但变化不大, 说明有 DDTC 金属盐的沉积。

2.3.2 双电层电容与矿物疏水性能的关系

从表 2 可看出, 无 DDTC 时, 容抗弧较小, 双电层电容较大; 而有 DDTC 时, 容抗弧明显增大, 双电层电容也明显小于无 DDTC 时的双电层电容。随着 DDTC 浓度的增大, 容抗弧变化不明显, 而双电层电容却增大。

根据 Gouy、Chapman 及 Stern 模型理论, 扩散层电位差 (Φ_1) 和电极表面电荷密度 (q)、溶液浓度 (c) 之间存在如下关系:

$$q = \sqrt{8cRT\epsilon_0\epsilon_r} \sinh \left[\frac{|Z|\Phi_1 F}{2RT} \right] \quad (10)$$

由于 DDTC 在脆硫锑铅矿电极上发生特性吸附, 因此实验中将把双电层当作平板电容器处理, 且把紧密层 C_1 看成常数, 而把双电层电容的变化归结为分散层电容 C_2 , 将紧密层和分散层视为两个串联的电容, 则可推导出:

$$\Phi_a = \Phi_1 + \frac{1}{C_1} \sqrt{8cRT\epsilon_0\epsilon_r} \sinh \left[\frac{|z|\Phi_1 F}{2RT} \right] \quad (11)$$

式中 Φ_a 为整个双电层的电位。当电极表面电荷密度和溶液浓度都很小时, 即 $\Phi_1 F$ 的绝对值远小于 RT 时, 按级数展开, 略出高次项, 则

$$\Phi_a = \Phi_1 + \frac{1}{C_1} \sqrt{\frac{2c\epsilon_0\epsilon_r}{RT}} F \Phi_1 \quad (12)$$

在稀溶液中, 上式第二项可以忽略, 则

$$C_2 = \frac{q}{\Phi_1} = \sqrt{\frac{2c\epsilon_0\epsilon_r}{RT}} F \quad (13)$$

根据平板电容器公式

$$C = \frac{\epsilon_0\epsilon_r}{l} \quad (14)$$

由此可得

$$l = \frac{1}{F} \sqrt{\frac{RT \epsilon_0 \epsilon}{2C}} \quad (15)$$

所以, 扩散层有效厚度 l 与 $C^{1/2}$ 成反比, 这就解释了微分电容随 DDTC 浓度增大而增大的现象。当有机物在电极界面发生吸附时, 根据 $C_d = 4\pi\epsilon/d$, ϵ 为被吸附物的介电常数, d 为被吸附物的分子直径, 由于介电常数较小的有机物排挤出介电常数大的水分子后, ϵ 变小, 故有 DDTC 存在时的微分电容都比无 DDTC 存在时的微分电容小, 矿物的疏水性大。DDTC 是一个有机阴离子, 不仅带电荷 (ϵ 相对较大), 而且变形性大, 吸附后与电极发生键合, 能更有效地靠近电极表面, 使有机阴离子成为扁平状态, 故 d 变小而 ϵ 增大, 微分电容随 DDTC 浓度增大而增大, 吸附量增加。

3 结论

1) 随着二乙基二硫代氨基甲酸钠(DDTC)浓度增加, φ_{corr} 负移, I_{corr} 减少, 抑制了阴极反应, 促进了阳极反应。

2) DDTC 与电极界面的金属离子形成化学吸附并产生沉淀盐沉积, 有 DDTC 比无 DDTC 存在时的电化学电阻增大了近 4 倍, 产生疏水性硫的氧化反应速度大大降低; DDTC 在脆硫锑铅矿表面的化学吸附, 使介电常数降低, 疏水性增强, 电容减小。

3) 随着 DDTC 浓度的增加, 电化学电阻稍微减小, 电容增大。DDTC 在脆硫锑铅矿表面呈现扁平吸附, 并存在 DDTC-金属离子盐的沉积。

4) 脆硫锑铅矿在有 DDTC 时, 主要表现为化学吸附并生成 DDTC-金属离子沉淀膜而浮选, 也存在疏水性硫的协同作用, 可浮电位范围为: 0.100 ~ 0.473V; 无 DDTC 存在时, 因存在明显的硫钝化膜, 可实现无捕收剂浮选, 可浮电位范围为: 0.173 ~ 0.373V。

REFERENCES

- [1] 王淀佐. 浮选理论的新进展[M]. 北京: 科学出版社, 1992. 70 - 138.
WANG Dian-zuo. New Developments of Flotation Theory[M]. Beijing: Science Press, 1992. 70 - 138.
- [2] Wood R. 硫化矿浮选的电化学[J]. 国外金属矿, 1993, 30(4): 10 - 28.
Wood R. Electrochemistry of Sulfide Mineral Flotation [M]. Foreign Metal Mineral, 1993, 30(4): 10 - 28.
- [3] 王淀佐, 胡岳华. 浮选溶液化学[M]. 长沙: 湖南科技出版社, 1989. 190.
WANG Dian-zuo, HU Yue-hua. Solution Chemistry of Flotation[M]. Changsha: Hunan Science Technology Press, 1989. 190.
- [4] Guy P J, Trathar W J. The Effects of Oxidation and Mineral Interaction on Sulphide Flotation[A]. Forsberg K S E. Flotation of Sulphide Minerals[C]. Netherlands: Elsevier, 1985. 61 - 79.
- [5] Richardson P E, Hu Q, Finkelstein N P, et al. An electrochemical method for the study of the flotation chemistry of sphalerite[J]. Int J Miner Process, 1994, 41(1): 71 - 76.
- [6] 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(2): 215 - 223.
- [7] 程玉峰, 杜元龙, 曹楚南. Na_2SO_4 溶液中环己胺的抗缓蚀机理及其吸附与脱附行为[J]. 中国腐蚀与防护学报, 1997, 17(2): 142 - 145.
CHENG Yu-feng, DU Yuan-long, CAO Chu-nan. Inhibition and adsorption/desorption of cyclohexylamine phosphate in Na_2SO_4 solution[J]. The Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection, 1997, 17(2): 142 - 145.
- [8] 王建明, 曹楚南, 林海潮. 酒石酸铅对锌在碱液中的缓蚀作用及其与四丁基溴化铵的协同效应[J]. 中国腐蚀与防护学报, 1997, 17(1): 36 - 39.
WANG Jian-ming, CAO Chu-nan, LIN Hai-chao. Inhibition and synergistic effect of lead tartrate with tetrabutylammonium bromide for zinc in alkaline solutions[J]. The Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection, 1997, 17(1): 36 - 39.
- [9] 唐漠堂. 氯法-干馏法的研究—理论基础和实际应用[D]. 长沙: 中南工业大学, 1986. 94.
TANG Mo-tang. The Study of Chloridization and Dry Fraction Method—Basic Theory and Practice Application [D]. Changsha: Central South University of Technology, 1986. 94.
- [10] 甘复兴, 汪的华, 邹津耘. 界面缓蚀剂的吸附稳定性[J]. 电化学, 1999, 5(2): 157 - 161.
GAN Fu-xing, WANG Di-hua, ZOU Jin-yun. The adsorption stability of interface corrosion inhibitor [J]. Electrochemistry, 1999, 5(2): 157 - 161.

(编辑 龙怀中)