

[文章编号] 1004- 0609(2000) 03- 0430- 03

FeS 阳极氧化电化学^①

徐洪辉, 李新海, 舒余德, 蒋汉瀛
(中南工业大学 冶金物理化学研究所, 长沙 410083)

[摘 要] 以高温合成法制备了 FeS, 用电位扫描、旋转电极、恒电位电解等技术研究了 FeS 在电解液 0.5 mol/L H₂SO₄+ 0.5 mol/L K₂SO₄(25 ℃, pH= 0.70) 中的阳极氧化过程。结果表明, FeS 阳极氧化过程遵循“活性氧化—钝化—活性氧化”规律, 在 0.7~ 1.4 V(vs SCE) 之间出现钝化区。第一个活性氧化区的 Tafel 方程为 $\eta = 0.468 + 0.0289 \ln J$, 在高过电位区, FeS 阳极反应受固相扩散传质步骤控制, 有少量高价态的 S 化合物生成。

[关键词] FeS; 磁黄铁矿; 阳极氧化

[中图分类号] O646.542

[文献标识码] A

金属硫化矿普遍存在于自然界中, 如 Cu₂S, Ni₃S₂, FeS₂, CuFeS₂ 和 FeS 等, 它们均有较好的导电性能。FeS 矿又名磁黄铁矿, 常与 Cu, Ni, Pb 等硫化矿伴生。虽然文献中关于 Cu₂S, Ni₃S₂, FeS₂ 和 CuFeS₂ 的电化学研究报道较多, 但对磁黄铁矿的电化学研究^[1~7] 报道较少。Pratt 等^[1] 探讨了磁黄铁矿 Fe₇S₈ 的空气氧化机理, 并指出矿物经氧化后表层分三个组成区, 最外层为氧化物(富氧区), 随后为贫铁区和未氧化区。LI Jun 等^[2] 研究了包括磁黄铁矿在内的一系列金属硫化矿的阳极氧化行为, 结果表明, 电极表面产物有 S, 并指出晶格中含 S²⁻ 的矿物出现多硫中间产物。Rao 等^[6] 考察了包括磁黄铁矿在内的多种金属硫化矿在开路条件下的电化学行为。湿法冶金过程广泛涉及到 FeS 的氧化和电化学行为, 因此, FeS 阳极氧化电化学的研究对伴生有 FeS 的硫化矿的强化浸出和浮选方法的改进有一定的指导意义。

1 实验

1.1 FeS 的合成及电极制作

用高温合成法制备 FeS。Fe 棒和 S 均为光谱纯。将 Fe 棒车削成铁屑, 清洗干净后, 采用氢气高温还原装置将铁屑进行还原处理。

按化学计量称取 Fe 和 S, 封装于充有高纯氩气的石英管中, 置于立式高温炉内。参考 Fe-S 二元系相图^[8], 首先缓慢升温至 400 ℃, 保温 5 h; 再缓慢升温至 1000 ℃, 保温 2 h; 最后升温至 1200 ℃, 保

温 1 h。冷却后, 将样品研磨成粉末, 分装于一端封口的内径 3 mm 的小石英管中, 数只套装于大石英管内, 充入高纯氩气后封装。1200 ℃下熔铸成圆柱体样品, 并在 1000 ℃下恒温热处理 5 h。将上述圆柱形 FeS 样品紧密嵌装于聚四氟乙烯圆棒中, FeS 与导电引线间采用金属 Ag 粉作电接触剂, 并用 AB 胶固定。

1.2 仪器与方法

使用的仪器有 H 型玻璃电解池(含 Pt 片辅助电极、饱和甘汞参比电极)、HDV-7C 型恒电位仪(福建三明无线电厂)、HD-1A 型电化学信号发生器(福建三明无线电厂)、LM20A 型函数记录仪(上海大华仪器厂)、旋转圆盘电极装置、25 型酸度计、Cu 库仑计(自制)。电解液为 0.5 mol/L H₂SO₄+ 0.5 mol/L K₂SO₄(25 ℃, pH= 0.70), 参比电极为饱和甘汞电极。采用电位扫描、旋转电极、恒电位电解(库仑计)等技术考察 FeS 阳极电化学过程。物相鉴定采用化学法和 X 射线衍射分析技术。实验温度 25 ℃, Ar 气保护气氛。每次实验前, FeS 研究电极需抛光和清洗, 电解池通氩气 20 min。

2 实验结果及讨论

2.1 FeS 阳极稳态极化曲线

FeS 阳极稳态极化曲线如图 1 所示。在 0.45 V 左右出现第一个阳极氧化峰 I, 在 0.65 V 左右达极大值, 然后进入钝化区, 当电极电位继续上升至 1.45 V 左右, 再度出现第二个阳极氧化峰 II。当回

① [收稿日期] 1999- 07- 20; [修订日期] 1999- 12- 10

[作者简介] 徐洪辉(1964-), 男, 博士, 讲师。

扫电位分别选在峰 II 的 A 点和 B 点, 出现两种不同的回扫路线(见图 1, 分别用实、虚线表示), 其中, A 点电位处在第二个阳极氧化峰的上升区, B 点电位处在第二个阳极氧化峰的峰值电位之后。从 A 点电位回扫时, 回扫电流大于正扫电流; 从 B 点电位回扫时, 回扫电流小于正扫电流, 这一点与 CuFeS_2 的行为极其相似^[9]。当电位继续回扫时, 出现峰 I', 但较峰 I 位置后移。实验还发现, 在峰 I 也存在与 A, B 点相似的回扫点。

对第一个阳极氧化峰 I 的 Tafel 区, 进行 η 对 $\ln J$ 的数据处理(η 为过电位, J 为电流密度), 可得图 2。 η 与 $\ln J$ 具有很好的线性关系, Tafel 方程为 $\eta = 0.468 + 0.0289 \ln J$ 。

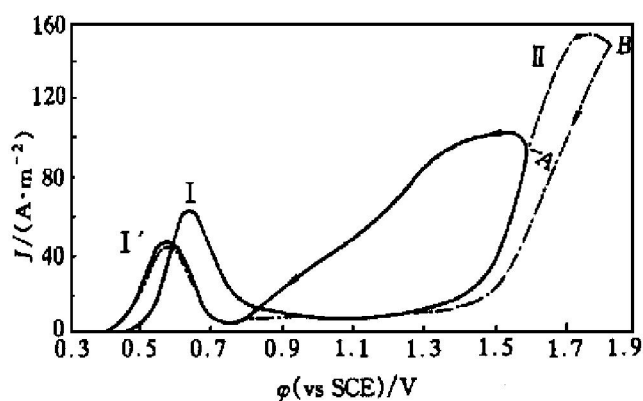


图 1 FeS 阳极稳态极化曲线

Fig. 1 Anodic polarization curve of FeS
($\nu = 1.2 \text{ mV/s}$)

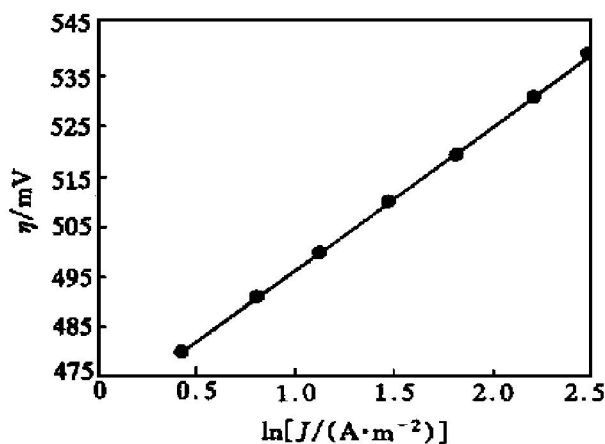


图 2 $\eta - \ln J$ 关系图

Fig. 2 Relationship between η and $\ln J$

2.2 固相扩散传质控制步骤的确立

旋转圆盘电极实验表明, 当固定电位扫描速度不变, 改变电极旋转速度时, 阳极氧化峰的峰电流基本上不受影响。固定电极旋转速度(2500 r/min), 改变电位扫描速度, 得峰值电流密度与电位扫描速

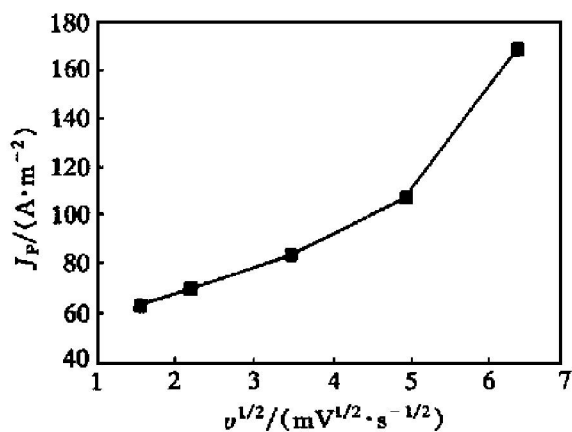


图 3 $J_p - \nu^{1/2}$ 关系图

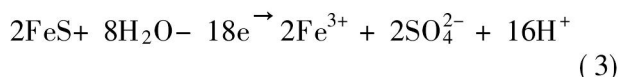
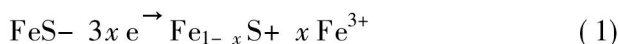
Fig. 3 Variation of J_p with $\nu^{1/2}$

度的关系(图 3)。

实验结果表明, 液相传质过程对电极反应的影响很小, 电极反应受固相扩散传质步骤控制。随着电位扫描速度的增加, 峰电位后移, 电极反应不可逆程度增大, 峰电流 J_p 与电位扫描速度 $\nu^{1/2}$ 的线性关系变差。

2.3 阳极电极反应方程的探讨

可能的阳极电极反应为



分别在 0.62 V , 0.75 V , 1.1 V , 1.50 V , 1.65 V 进行长时间的恒电位电解实验, 用自制的 Cu 库仑计计量通过研究电极的总电量。实验结束后, 电极表面有浅黄色物质, 经 X 射线衍射分析鉴定, 浅黄色物质为单质 S。电解液用亚铁氰化钾和铁氰化钾的显色反应鉴定 Fe^{3+} 和 Fe^{2+} , 结果表明, 存在三价铁离子的显色反应, 二价铁的显色反应不明显; 因此, 证实阳极电极反应式(2)成立。库仑电量分析结果列于表 1, 表中, Q 为通过电路的总电量, $n_T(\text{Fe}^{3+})$ 为生成三价铁 Fe^{3+} 的总摩尔数, N 为生成单位摩尔 Fe^{3+} 消耗的电量(相当于反应式中的电子传递数)。

若阳极反应按式(2)进行, 则 $N = 3$ 。对照表 1 的实验结果可以看出, 只有在 1.50 V 和 1.65 V 条件下的 N 明显大于 3。在低电位区, 电极反应基本上按式(1)和式(2)进行, 产物除 Fe^{3+} 和 S 外, 还产生部分缺铁硫化物(因量少, 其 X 射线衍射谱线不明显)。在高电位区($> 1.5 \text{ V}$), 才有部分的 S 氧化成高价态产物(即存在反应式(3))。实验后的电解液与 BaCl_2 溶液的沉淀反应也说明了这一点。

表1 恒电位电解实验数据
Table 1 Experimental data of
potentiostatic electrolysis

Experimental condition	Q/C	$n_T(\text{Fe}^{3+})/10^{-5} \text{ mol}$	N
0.62 V, 36 h	10.62	4.35	2.530
0.75 V, 37 h	35.22	11.32	3.224
1.1 V, 36 h	26.70	9.45	2.927
1.50 V, 37 h	81.54	21.53	3.936
1.65 V, 22 h	117.00	21.16	5.731

3 结论

FeS 阳极氧化过程遵循活性氧化—钝化—活性氧化规律, 在 0.45 V 左右出现第一个阳极氧化峰, 在 0.65 V 左右达极大值, 然后进入钝化区, 当电极电位上升至 1.45 V 左右, 再度出现第二个阳极氧化峰。FeS 在 0.5 mol/L H_2SO_4 + 0.5 mol/L K_2SO_4 (25 °C 溶液, pH= 0.70) 中的电极电位为 0.092 V (vs SCE)。在低过电位区, 电化学反应为速度控制步骤, Tafel 方程为 $\eta = 0.468 + 0.0289 \ln J$ 。在高过电位区, 固相扩散传质为速度控制步骤, 少量的硫氧化成高价态化合物。

[REFERENCES]

- [1] Pratt A R, Muir I J and Nesbitt H W. X-ray photoelectron and Auger spectroscopy studies of pyrrhotite and mechanism of air oxidation [J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 1994, 58(2): 827.
- [2] LI Jun, ZHU Ximeng and Wadsworth M E. Raman spectroscopy of natural metal sulfide [A]. *Hager J. EPD Congr 1993, Proc Symp TMS Annu Meet [C]*, 1993. 229.
- [3] Cheng X, Iwanski I and Smith K A. An electrochemical study on cathodic decomposition behavior of pyrrhotite in deoxygenated solutions [J]. *Miner Metall Process*, 1994, 11(3): 160.
- [4] GUO Xian-jian(郭先建) and LIU Chun-peng(刘纯鹏). FeS 的水蒸汽高温氧化动力学 [J]. *Engineering Chemistry and Metallurgy(化工冶金)*, 1994, 15(3): 209.
- [5] Acar S and Somasundaran P. Effect of dissolved mineral species on the electrokinetic behavior of sulfides [J]. *Miner Eng*, 1992, 5(1): 27.
- [6] Rao M K Y and Natarajan K A. Electrochemical Behavior of sulfide minerals under open circuit conditions [J]. *Trans Indian Inst Met*, 1986, 39(6): 582.
- [7] Orlova T A and Stupnikov V M. Mechanism of oxidative dissolution of sulfides [J]. *Zh Prkl Khim*, 1988, 61(10): 2172.
- [8] Ortrud Kubaschewski. *Iron Binary Phase Diagrams [M]*. Berlin/Heidelberg: Springer-verlag, 1982: 125.
- [9] Biegler T and Swift D A. Anodic behavior of pyrite in acid solutions [J]. *J Appl Electrochem*, 1979, 9(5): 545.

Electrochemistry of FeS anodic oxidization

XU Hong-hui, LI Xin-hai, SHU Yur-de, JIANG Han-yin

(*Institute of Metallurgical Physiochemistry, Central South University of Technology, Changsha 410083, P. R. China*)

[Abstract] FeS was synthesized with Fe and S at high temperature. The electrochemical techniques, such as potential sweep, rotated disc electrode, and coulometry, were employed to probe the anodic oxidization behavior of FeS in the solution of 0.5 mol/L H_2SO_4 + 0.5 mol/L K_2SO_4 (0.25 °C, pH= 0.70). Experimental results demonstrated that the anodic oxidization behavior obeys the mode of activation oxidization—passivation—activation oxidization. Passivation occurs in the range of 0.7~ 1.4 V (vs SCE). The Tafel equation for the first activation oxidization zone is $\eta = 0.468 + 0.0289 \ln J$. Under the condition of higher over-potential, the anodic reactions are controlled by the step of the Fe solid diffusion. The products in anodic process are Fe^{3+} and S, and a small amount of sulfur compound with high valence is produced under higher over-potential.

[Key words] FeS; pyrrhotite; anodic oxidization

(编辑 吴家泉)