

[文章编号] 1004-0609(2000)04-0572-04

氨性溶液中砷黄铁矿阳极氧化过程的电化学^①

余景开, 方兆珩

(中国科学院 化工冶金研究所, 北京 100080)

[摘 要] 通过电化学研究, 考察了氨溶液中砷黄铁矿的阳极氧化反应。实验表明氧化生成的表面膜对反应有抑制作用, 该膜具有多孔性, 可使反应继续进行。低温时, 阳极氧化过程由电化学反应控制; 高温时, 反应受扩散过程控制。氨浓度对氧化过程的反应速率没有显著影响, 溶液中 Cu^{2+} 能降低氧化峰电位, 改变氧化表面膜的形态, 使膜的孔隙增大, 反应速度加快。砷黄铁矿的阳极氧化总反应为 $\text{FeAsS} + 11\text{H}_2\text{O} = \text{Fe}(\text{OH})_3 + \text{SO}_4^{2-} + \text{HAsO}_4^{2-} + 18\text{H}^+ + 14\text{e}^-$ 。

[关键词] 砷黄铁矿; 阳极氧化; 氨溶液; 电化学

[中图分类号] TQ 035

[文献标识码] A

含砷金矿一般为难处理矿石, 砷黄铁矿是金的主要载体矿物, 为使这类矿石易于氧化浸出, 必须对其进行预处理; 而分解载体矿物使金解离的最有效的预处理方法之一是湿法加压氧化, 碱性条件则有利于砷黄铁矿氧化反应的进行。砷黄铁矿在碱性溶液中氧化过程的研究, 基本上在氢氧化钠介质中进行, 但其价格较贵, 难以再生利用, 使生产成本过高, 给工业应用带来了阻力。国外工业应用的加压氧化法, 压力都比较高, 给生产操作和设备维修造成困难。中国科学院化工冶金研究所开发出了催化氧化氨浸-氰化提金技术^[1], 由于采用氨水溶液, 试剂可以循环使用, 经济效益高; 该工艺又有效地降低了操作温度和压力, 是难浸金矿预处理工艺的一项突破性进展。但反应速度慢是这一预处理工艺的弱点, 提高反应速度, 缩短预处理时间是工艺改进和工程应用的关键。作者通过电化学研究, 探讨了砷黄铁矿在氨性溶液中的阳极氧化行为。

1 实验方法

砷黄铁矿试样采自中国湖南省。能谱分析结果表明, 矿样中的铁、砷、硫含量分别为 34.34%, 43.36%, 18.01%; 并含少许脉石, 其中含有少量的铝、硅与钙, 铁、砷、硫, 摩尔比约为 1:1:1。XRD 分析表明矿样中只含有砷黄铁矿。将砷黄铁矿矿样切成 $1\text{ cm} \times 0.6\text{ cm} \times 0.5\text{ cm}$ 的长方块, 将外

表面磨平, 抛光, 在块的一端焊接上铜质导线, 封装在环氧树脂中, 只留一面与溶液接触, 作为砷黄铁矿阳极氧化反应试验的阳极。每次进行实验前, 电极表面均经过 600# 砂纸打磨, 抛光, 并用去离子水冲洗处理, 以降低表面状态对电极过程的影响。电极表面积为 0.6 cm^2 。实验采用 EG&G PARC 的电化学设备。实验装置参照文献[2]。

2 结果与讨论

2.1 电位扫描

从稳定电位开始正向扫描砷黄铁矿阳极氧化循环伏安曲线如图 1 所示。实验考察了不同的起始扫描电位和起始扫描方向对砷黄铁矿阳极氧化的影响, 没有发现明显的差异。由图 1 可知, $25\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 5% 稀氨水溶液中砷黄铁矿发生阳极氧化反应的起始电位为 95 mV, 峰电位为 250 mV (vs SCE, 下同)。阴极还原电流小于阳极氧化电流, 表明砷黄铁矿在氨水中的氧化为电化学不可逆过程。以不同速率进行扫描时, 发现氧化过程的峰电位随电位扫描速率 v 变化, 扫描速率每增大 10 倍, 峰电位约正移 10 mV, 峰电位是电位扫描速率的函数正是不可逆过程的动力学特征^[3]。

第二次扫描的电流比第一次的电流显著减小, 后续扫描过程中, 电流基本上与第二次扫描的电流相等。这是由于阳极过程中电极表面生成了黄褐色

① [基金项目] 国家自然科学基金资助项目(59674023)

[收稿日期] 1999-06-28; [修订日期] 2000-01-12

[作者简介] 余景开(1973-), 男, 硕士。

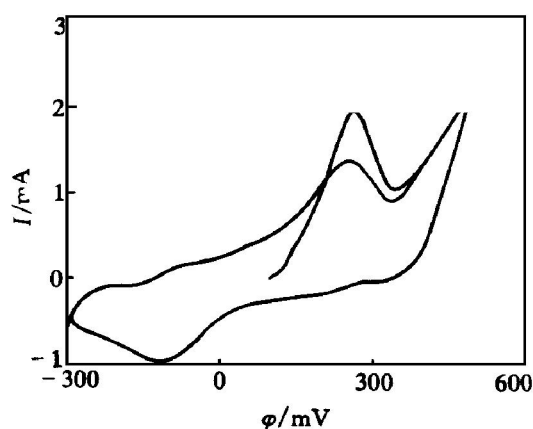


图 1 氨水溶液中砷黄铁矿阳极氧化电位扫描曲线

Fig. 1 Potential sweeping of anodic oxidation of arsenopyrite in ammonia solution

的成相氧化膜, 阻碍了电极表面与试剂直接接触, 从而阻碍砷黄铁矿的进一步氧化。图 2 显示了 pH11 的氨水溶液中砷黄铁矿的氧化表面形貌, 由图可知, 电极表面氧化膜具有多孔性, 说明反应可以稳态进行。峰电流下形成的表面膜的能谱分析结果表明, 硫含量约为 3%, 砷含量小于 0.2%。

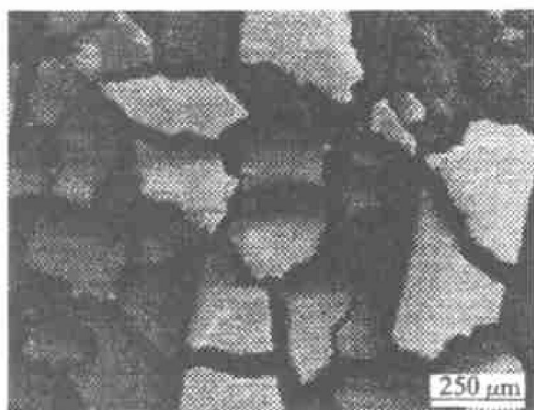


图 2 氨水溶液中砷黄铁矿氧化表面形貌

Fig. 2 SEM micrograph of oxidized surface of arsenopyrite in ammonia solution

不同浓度氨水溶液中砷黄铁矿氧化的电位扫描结果表明, 氨水溶液浓度为 5% ~ 10% 时, 阳极氧化电流没有显著变化。这一现象表明, 氨浓度对砷黄铁矿阳极氧化速率的影响不大, 增加氨水浓度并不能显著提高砷黄铁矿氧化的反应速率。实验均采用 5% 的氨水溶液作为反应介质。

相同 pH 值的氢氧化钠溶液与氨水溶液中阳极氧化的电位扫描对比实验表明, 氢氧化钠溶液中, 起始氧化电位较高, 氧化电流也小于氨水溶液中的相应值, 氨水溶液中砷黄铁矿的氧化过程较易进

行。扫描电镜分析结果(图 3 所示)表明氢氧化钠溶液中生成的氧化膜表面平整、裂隙也较小, 因而对反应的阻碍作用较大。采用氨水溶液作为处理砷黄铁矿的介质, 其操作压力和温度就有可能低于氢氧化钠溶液, 工业生产易于操作和维护。

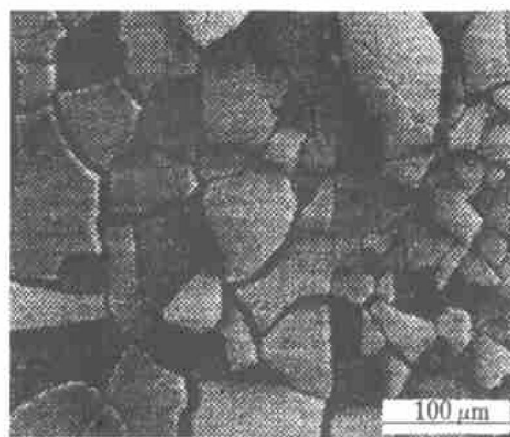


图 3 氢氧化钠溶液(pH= 11)中砷黄铁矿氧化表面形貌

Fig. 3 Micrograph of oxidized surface of arsenopyrite in NaOH solution

实验结果表明, 温度升高, 峰电位下降, 呈非线性关系。25~ 50 °C 区间内, 峰电流逐渐增加; 在 50~ 65 °C 之间, 峰电流基本维持不变; 而在 65 °C 后, 峰电流又有增加。将不同温度下低扫速(0.5 mV/s)时的峰电流对数对温度的倒数作图, 得图 4 的曲线, 它由三段折线组成, 反映存在两种不同的反应过程。两斜线段 1, 2 拟合的线性方程分别为

$$\lg I_{p, 1} = 10.0 - 2.9/T \quad (1)$$

$$\lg I_{p, 2} = 4.3 - 1.2/T \quad (2)$$

由式(1), (2)的斜率可以求得两段温度区间内, 相应于总反应过程的表观活化能分别为 56 kJ/mol (25~ 50 °C) 及 23 kJ/mol (65~ 85 °C)。表观活化能值的区别, 说明总反应可能在高温时发生了改

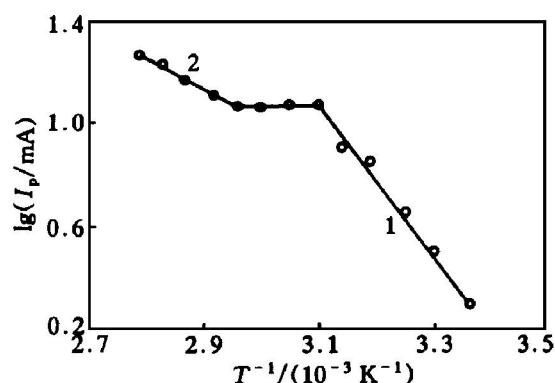


图 4 峰电流 Arrhenius 曲线

Fig. 4 Arrhenius plot of peak currents

变。温度较低时总氧化过程速率为电化学反应控制,随着温度升高,反应速度逐渐加快,达到一定程度后,总氧化过程速率转变为扩散控制。

实验考察了二价铜离子对氧化过程的影响。在氨水介质中加入 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 含量为 2 g/L 。含铜氨水溶液中峰电位负移,峰电流变大,说明铜离子参加了反应过程,反应易于进行。铜离子在反应过程中可能起了类似催化剂的作用。

2.2 电位阶跃

为彻底消除浓差极化对电化学过程的影响,即突出电化学反应控制,应用电位阶跃法确定阳极过程的 Tafel 曲线,以及电化学反应控制的表观反应活化能^[6]。

电位阶跃的起始电位为电极的稳定电位。将电位阶跃时初始一段时间内 $J(t)$ 与 $t^{1/2}$ 之间的关系曲线外推到 $t = 0$, 可以求出达到电位时的瞬时电流值 $J(t) = 0$, 表示该电位下无浓差极化时的法拉第电流密度。在 $25 \sim 85 \text{ }^\circ\text{C}$ 之间进行电位阶跃实验,得到图 5 所示的 $\lg J_{t=0}$ 与 $1/T$ 的关系曲线。拟合的线性方程为

$$\lg J_{t=0} = 7.99 - 2.19 \frac{1}{T} \quad (3)$$

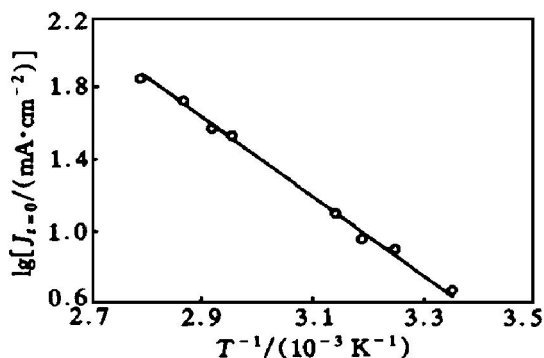


图 5 砷黄铁矿阳极氧化过程的 Arrhenius 曲线

Fig. 5 Arrhenius plot of anodic oxidation of arsenopyrite

根据反应活化能理论,由公式 $\partial \lg J / \partial T = A / (2.303RT^2)$, 可求得反应的表观活化能 $A = 42 \text{ kJ/mol}$ 。这一数值略低于低温区内由峰电流值计算得到的反应活化能,但同样表明电子转移的电化学反应是该过程的速率控制步骤。

进行一系列不同电位的阶跃实验,分别求出 J , 作出阳极氧化的 Tafel 曲线,如图 6 所示。

直线的斜率比典型的简单电子转移反应的曲线斜率高出很多^[6],这一特征表明砷黄铁矿的阳极氧化过程的反应机理比较复杂。

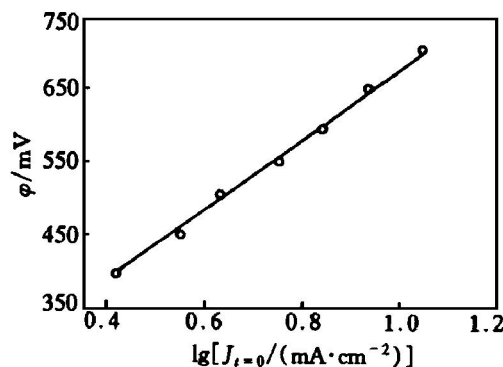


图 6 砷黄铁矿阳极 Tafel 曲线

Fig. 6 Anodic Tafel plot of arsenopyrite

2.3 恒电位库仑分析

$25 \text{ }^\circ\text{C}$, 600 mV 电位及搅拌条件下分别进行了恒电位库仑测定实验,计量时间从 6 h 到 12 h 。以 Q/F 对溶入溶液中的 As 量作图,拟合的线性方程为

$$Q/F = 13.9 \times n(\text{As}) \quad (4)$$

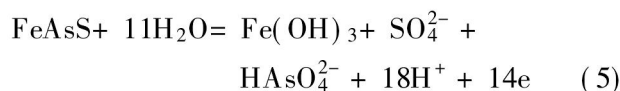
式中 Q 为电量, F 为法拉第常数, $n(\text{As})$ 为砷溶量,直线斜率为 13.9 ,可以推知该电位下反应过程的总电子转移数为 14 ,与总反应式中的电子转移数相符。

3 讨论

利用电位扫描和电位阶跃法研究了砷黄铁矿在氨性溶液中的阳极氧化,该反应为不可逆电极过程。氧化反应生成的不溶表面膜对反应过程有抑制作用,但膜的多孔性质使反应又可以缓慢进行。Tafel 曲线的斜率比典型的简单电子转移反应的曲线斜率高出很多,这一特征证实表面膜对氧化反应有抑制作用。改变表面膜的性质,使其松散、多孔,则可提高砷黄铁矿的氧化反应速度。氢氧化钠、氨水和含 $\text{Cu}(\text{II})$ 氨水三种不同条件下,表面氧化膜的孔隙性依次增大,含铜氨水溶液最有利于砷黄铁矿的氧化。

温度升高,氧化峰电位负移,峰电流增加,加快了反应速度,有利于氧化过程的进行。高温时,氧化过程的活化能有较大幅度的降低,反应过程的速度控制步骤发生了改变,由低温下的电化学反应控制转变成高温下的扩散过程控制。

恒电位库仑分析表明,高电位下砷黄铁矿阳极过程的电子转移总数为 14 ,总反应方程式可表示为



4 结论

1) 砷黄铁矿在氨水溶液中的阳极氧化过程是一个生成表面氧化膜的不可逆过程, 表面膜的生成抑制砷黄铁矿的进一步氧化, Cu(II) 离子使表面膜孔隙率增大, 有利于加快反应速度。

2) 砷黄铁矿在氨水溶液中的阳极氧化过程, $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以下为电化学反应控制, 更高温度下, 转为扩散控制。

[REFERENCES]

- [1] XIA Guang-xiang(夏光祥). New Technique for Extraction of Gold From Refractory Ores(难浸金矿提金新技术) [M]. Beijing: Metallurgical Industrial press, 1996. 162.
- [2] Ahlberg E and Frel M. The anodic dissolution of iron in acidic acetonitrile-water solutions [J]. *Electrochimica Acta*, 1989, 34(2): 187– 196.
- [3] Anson F. *Electrochemistry & Electroanalytical Chemistry*(电化学和电分析化学) [M]. Beijing: Peking University Press, 1983. 173.
- [4] Sanchez V and Hiskey J B. An electrochemical study of the surface oxidation of arsenopyrite in alkaline media [J]. *Metallurgical Transactions B*, 1988, 19B: 943– 949.
- [5] YU Jing-kai(余景开) and FANG Zhao-heng(方兆珩). 砷黄铁矿氧化的热力学研究 [J]. *Academic Periodical Abstracts of China*(中国学术期刊文摘), 1999, 1: 95 – 97.
- [6] ZHOU Zhong-bai(周仲柏) and CHEN Yong-nian(陈永年). *Introduction to Kinetics of Electrode Process*(电极过程动力学基础教程) [M]. Wuhan: Wuhan University Press, 1989. 312.

Electrochemical study on anodic oxidation of arsenopyrite in ammonia solutions

YU Jing-kai, FANG Zhao-heng

(Institute of Chemical Metallurgy, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, P. R. China)

[Abstract] Anodic process of arsenopyrite in ammonia solutions was studied by electrochemical methods. The process is an irreversible reaction with formation of a ferric oxidized film and slowed down by the film. The process rate is controlled by the electrochemical reaction on the electrode surface in the low temperature range, or alternatively by the diffusion process through the film in the higher temperature range. The concentration of ammonia has no remarkable effect on the process, and cupric ion in solutions makes the anodic peak potential shift negatively and the surface film porous, resulting in oxidation process to be accelerated. The overall reaction can be expressed as $\text{FeAsS} + 11\text{H}_2\text{O} = \text{Fe}(\text{OH})_3 + \text{SO}_4^{2-} + \text{HAsO}_4^{2-} + 18\text{H}^+ + 14\text{e}$

[Key words] arsenopyrite; anodic process; ammonia solution

(编辑 龙怀中)