

碳糊电极在硫化矿发电浸出过程中的应用研究

王少芬^{*1}, 方正², 王云燕³

(1. 长沙理工大学化学与环境工程系, 湖南 长沙 410077; 2. 中南大学化学化工学院, 湖南 长沙 410083;

3. 中南大学冶金学院, 湖南 长沙 410083)

摘要: 应用线性电势扫描法研究硫化矿的纯矿电极与碳糊电极体系在氯化钠电解液中的电化学行为. 结果表明, 乙炔黑在硫化矿浸出过程中起到电催化作用, 加入乙炔黑的碳糊电极较之纯矿电极, 其发电浸出输出电流和电压均有一定程度的增加, 同时活化能较传统浸出的低.

关键词: 硫化矿; 碳糊电极; 发电浸出; 电化学

中图分类号: TF 111.31

文献标识码: A

发电浸出是一湿法冶金新工艺, 本工作组已对硫化矿的发电浸出作了一系列研究^[1~6], 发现在硫化矿电极中加入乙炔黑是提高发电浸出电流及电压的关键因素之一. 为了更清楚地了解乙炔黑在硫化矿浸出过程所起到的作用, 本文研究了硫化矿碳糊电极在 NaCl 电解液中的循环伏安曲线特性.

1 实验部分

1.1 实验装置

发电浸出实验装置同作者前期研究^[2], 相关电化学测试装置如图 1, 包括: 恒温水浴系统 1, 控温 (± 0.1 °C)、电解槽系统 2 和电化学测试系统. 电解槽为一含有 PE 均相阴离子膜的长方形槽, 研究电极为各种矿物电极或矿物碳糊电极 (面积为 0.283 mm^2), 辅助电极为大面积 Pt 电极, 参比电极为饱和甘汞电极, 用带有 Luggin 毛细管的盐桥以消除液体接界电势及降低溶液欧姆电阻.

1.2 发电浸出电极制备

方法 (1): 将电极材料 (镍精矿, 铜精矿或闪锌矿) 2g 和一定比例 0.3% (by mass) 或 10% (by mass) 乙炔黑 (AB) 在玛瑙研钵中充分研磨、混合, 加入适量无水乙醇, 再添加一定比例的聚四氟乙烯 (PTFE) 作粘结剂, 混匀, 于红外灯下或电炉上加热使乙醇挥发, 然后装入直径为 1 cm 的自制模具中,

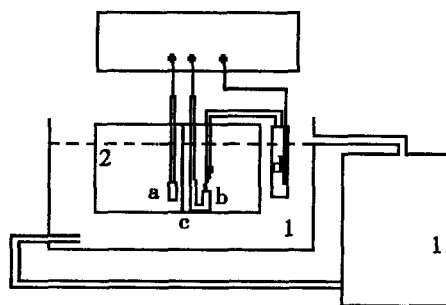


图 1 电化学实验装置

Fig 1 Schematic diagram of the experimental equipment for electrochemical study

1) constant temperature system, 2) electrolyte cell, a) Pt electrode, b) study electrode, c) ion-selective membrane, d) SCE electrode

在 2 MPa 压力下, 保持 5 min, 得电极片. 将其封入环氧树脂中, 留下两个圆截面, 一面用作浸出反应, 一面用环氧树脂与玻璃管连接, 利用汞作接触导电引出铜丝并密封. 方法 (2): 将电极材料 2 g 与一定量 0 或 3% (by mass) 乙炔黑混匀, 倒入自制滤网中, 插入碳棒作集流体. 这里, 因有滤网支撑, 故电极内不须再加粘结剂.

电化学研究电极的结构如图 2 示意, 此种形状

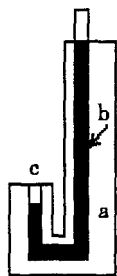


图 2 电化学研究电极结构示意图

a) 玻璃管, b) Pt 丝电极, c) 碳糊或硫化矿

Fig 2 Schematic illustration of the electrochemical studying electrode

a) glass tube, b) Pt electrode, c) carbon paste or sulfide minerals

的电极可避免实验过程中矿物或碳糊因重力影响而剥落. 制作方法: 将 Pt 丝烧结在前段为 U 型玻璃棒中, 使电极面朝上, 然后将 Pt 丝溶解一部分, 作为装载矿物用. 使用前注入待测矿物, 用块状玛瑙压实电极. 抛光

1.3 试剂

矿样: 湖南水口山的闪锌矿原矿 (Zn 61.39%, by mass), 以高冰镍 (Ni_3S_2) 为主要成分的金川浮选镍精矿 (Ni 55.2%, by mass), 以黄铜矿 (CuFeS_2) 为主要成分的贵溪铜精矿 (Cu 22.3%, by mass). 所有溶液均用分析纯试剂及蒸馏水配置. 实验时将溶液注入电解槽, 用 DL501 型超级恒温槽控温.

2 结果与讨论

2.1 纯硫化矿电极与硫化矿碳糊电极的放电行为

图 3 示出各硫化矿电极和碳糊电极放电过程的极化曲线和输出功率随电流变化. 由图可见, 于矿物电极内加入乙炔黑可大幅度提高发电效率, 但变化幅度各有不同. 对闪锌矿 (图 3a) 和铜精矿 (图 3b), 乙炔黑的加入使电极的放电曲线形状发生了很大变化, 这是因为纯闪锌矿和铜精矿本身的导电性不是很好, 故在发电浸出过程中, 加入乙炔黑导

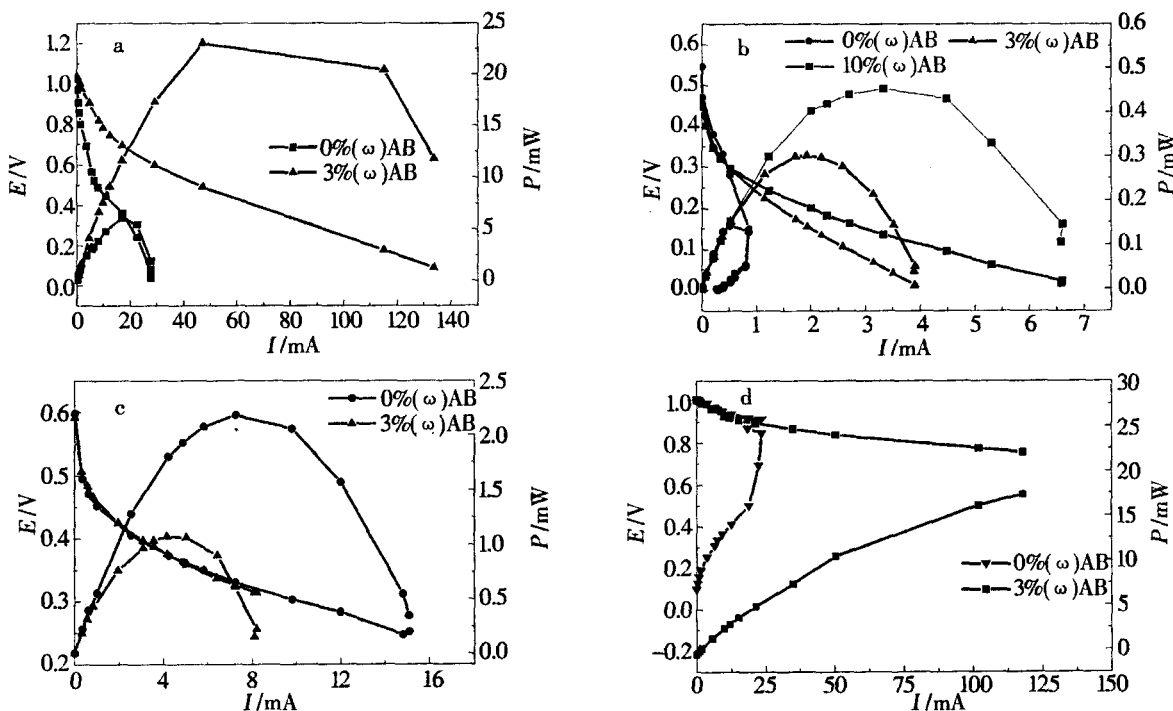


图 3 电极内乙炔黑对发电浸出的影响

Fig 3 Influence of acetylene black in electrodes on the electrogenerative leaching

a) the $E \sim I \sim P$ curves of sphalerite filter net electrode, b) the $E \sim I \sim P$ curves of compacted chalcopyrite concentrates electrode, c) The $E \sim I \sim P$ curves of compacted nickel concentrates electrode, d) evans diagrams of nickel concentrates filter net electrode

表 1 发电浸出体系的表观活化能
Tab 1 The apparent activation energy of the electrogenerative-leaching system

System	$\lg i_M = \frac{E_a}{2.303RT} + B$	Temperature range/K	Activation energies / $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	Reference values of traditional leaching / $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
Sphalerite	$\lg i_M = -1340.4 \frac{1}{T} + B$	292.0 ~ 321.8	25.7	65 ^[8]
Nickel concentrate	$\lg i_M = -1808.6 \frac{1}{T} + B$	298.4 ~ 321.4	34.6	
Chalcopyrite oncentrate	$\lg i_M = -902.3 \frac{1}{T} + B$	302.2 ~ 316.2	27.7	42 ~ 69 ^[9~11]
	$\lg i_M = -1447.7 \frac{1}{T} + B$	316.2 ~ 331.8	17.3	

电剂是必要的;而对镍精矿(图 3c、d),尽管无乙炔黑时电极的导电性亦甚良好,但乙炔黑的加入却能有效地增大浸出液对电极的渗透,即较大增加了电极的比表面,使得发电浸出的输出电流和功率得到提高。

2.2 各硫化矿 FeCl₃体系发电浸出活化能

在 293 ~ 332 K 范围内分别测定温度对掺乙炔黑的闪锌矿、镍精矿和铜精矿电极于 FeCl₃体系中发电浸出的影响,包括各研究电极发电浸出电势、输出电流及电池输出电压。表 1 列出以输出电流(*I*)或电流密度(*i*)作为发电浸出速率的标度,于不同温度下最大输出电流密度(*i_m*)随温度(1/*T*)的变化关系。

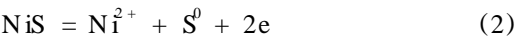
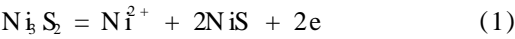
比较表中数据可见,上述各电极发电浸出的活化能较之于 FeCl₃体系常规浸出的活化能降低了许多。这说明在硫化矿中加入乙炔黑也许能使电极具

有电催化活性,从而大幅度降低了过程的活化能。

2.3 硫化矿电极伏安行为

1) 镍精矿电极

图 4 为镍精矿电极及其碳糊电极在 -0.5 ~ +1.4 V 范围内于 NaCl 溶液中的循环伏安曲线。比较图 4 a、b 可知,两者的 *I* ~ *E* 曲线形状大体相同,但前者峰电流较小,且峰电位正移。这表明矿物中的乙炔黑不影响反应机理,但可增大镍精矿电极比表面,从而增大电流。由此可见,虽镍精矿具有金属导电性,但在电极内加入乙炔黑对发电浸出是有利的。图中,阳极溶解显示 A、B 两个峰,分别对应于如下反应:



回扫时,出现的 C、D 阴极峰分别表征式(1)、式(2)的逆反应。又从图 4 阴、阳极峰峰形判断,可知

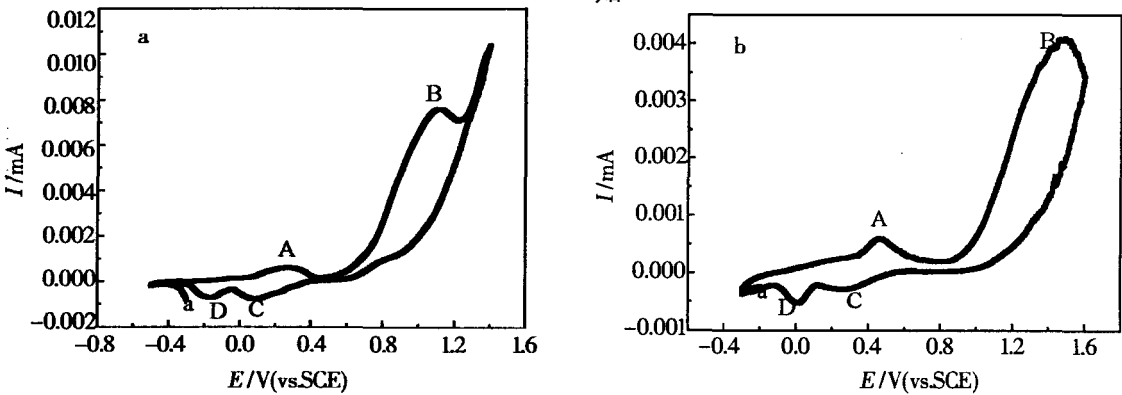


图 4 镍精矿电极在 NaCl 溶液中的循环伏安曲线

Fig 4 The cyclic voltammety curves of nickel concentrate electrode in NaCl solution

a) nickel concentrate carbon paste electrode, 20% (by mass) AB, 2.55% (by mass) PTFE, scan rate: 10 mV · s⁻¹, b) nickel concentrate electrode scan rate: 10 mV · s⁻¹

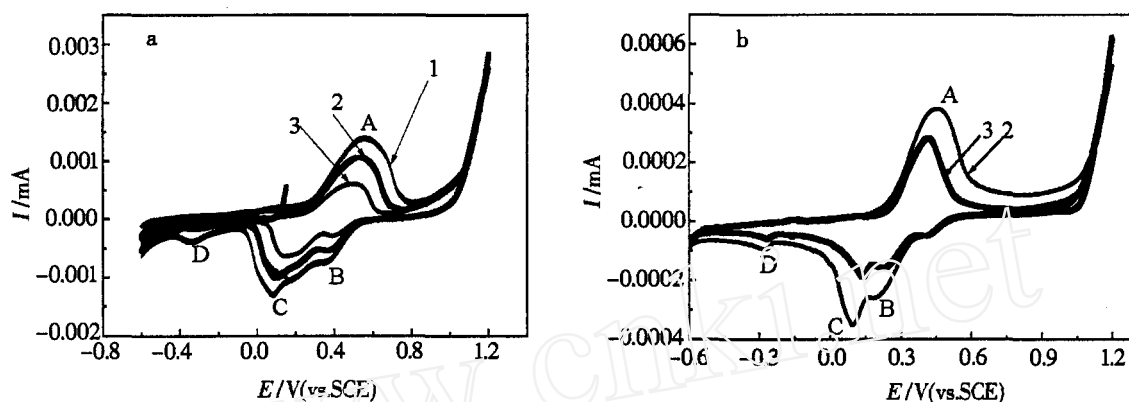


图 5 铜精矿电极在 NaCl 溶液中的循环伏安曲线

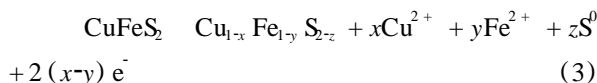
Fig 5 The cyclic voltammety curves of Chalcopyrite concentrate electrode in NaCl solution

a) chalcopyrite concentrate electrode carbon paste electrode, 10% (by mass) AB, 8 2% (by mass) PTFE, scan rate / $\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$: curve 1) 15, curve 2) 10, curve 3) 5, b) Chalcopyrite concentrate electrode, scan rate / $\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$: curve 2) 10, curve 3) 5

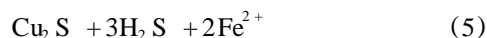
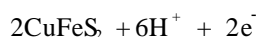
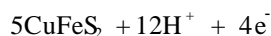
镍精矿阳极溶解是一不可逆的电极反应.

2) 铜精矿电极

图 5 示出铜精矿电极及其碳糊电极在 NaCl 溶液中的循环伏安曲线. 图中显示的阳极溶解峰 A, 乃对应于铜精矿部分氧化反应:



回扫时, 出现阴极峰 B、C、D, 由文献^[7]可知, 峰 B 对应于铜精矿部分氧化的逆反应, 而从 A、B 两峰的面积大小差异可知, 该反应为不可逆反应; 峰 C 和峰 D 分别对应于铜精矿两个还原反应:



比较图 5a、b 可见, 铜精矿电极循环伏安曲线形状与其碳糊电极相近, 但峰电流较小, 且峰的位置向正向移动. 此结果同样表明, 乙炔黑并未影响其电极反应机理, 但可使铜精矿比表面增大, 同时减小电极反应电阻过电势. 由两图的阴、阳极峰峰形可见, 铜精矿的阳极溶解是不可逆反应. 另外, 随着扫描速率增加, 峰电流增加, 而且阳极峰的位置

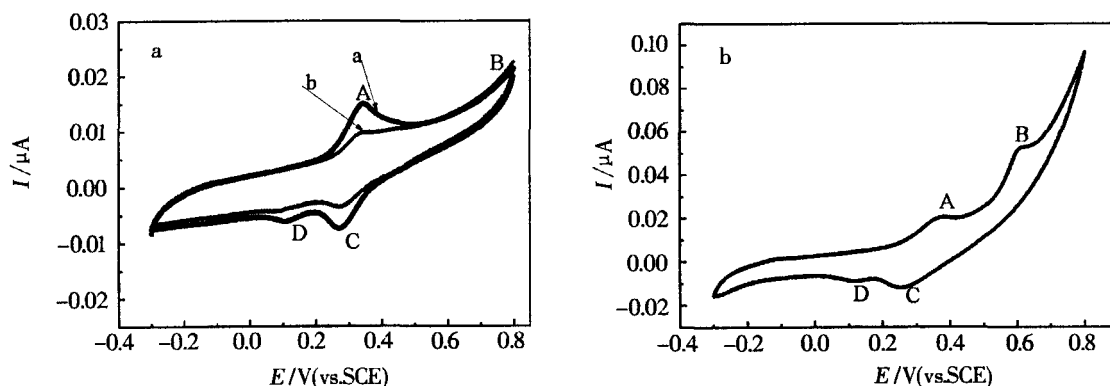


图 6 闪锌矿电极在 NaCl 溶液中的循环伏安曲线

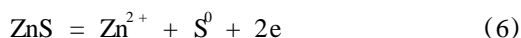
Fig 6 The cyclic voltammety curves of sphalerite electrode in NaCl solution

a) mechanically activated sphalerite electrode = $10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$, grinding time : a, 180 min, b, 90 min, b) sphalerite electrode carbon paste electrode, 3% (by mass) AB, 2.5% (by mass) PTFE, scan rate : $10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$, grinding time : 180 min

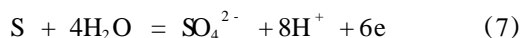
向正向移动,阴极峰的位置向负向移动.

3) 闪锌矿电极

图 6 为闪锌矿及其掺乙炔黑的碳糊电极在 NaCl 溶液中的循环伏安曲线. 由图可见,外加电势从 -0.3 V 正向扫描,出现阳极峰 A,反应为



继续正扫,又出现阳极峰 B,此乃硫的进一步氧化:



回扫时,出现与 A、B 对应的阴极峰 C、D,由峰的相对大小可知闪锌矿的阳极溶解是不可逆的. 图中并列给出活化时间不同的原矿电极的循环伏安曲线,由图可见,活化 180 min 的矿比活化 90 min 的有更大的峰电流,说明机械活化有利于获得更大的发电浸出输出功率. 比较图 6a、b 可见,闪锌矿碳糊电极循环伏安曲线形状与碳糊电极相同,乙炔黑不影响闪锌矿电极反应机理,但乙炔黑加入,使得峰电流较大,这表明由于闪锌矿导电性差,乙炔黑的加入大大增加了电极导电性;且电极极化过电势减小,电流增加. 实验同时表明,由乙炔黑与粘结剂组成的碳糊电极(电极内不含硫化矿)在测试的电位范围内都是稳定的,无氧化或还原峰出现,可视为惰性电极.

3 结 论

矿物电极加入乙炔黑使发电浸出输出电流和电压得到提高. 发电浸出过程的活化能与常规浸出活化能比较表明,硫化矿发电浸出过程活化能降低,电极中由于乙炔黑的加入而具有了一定电催化特性. 电极伏安行为研究结果表明,碳糊电极具有和对应矿物电极相似的电化学特性,矿物中的乙炔黑没有影响反应机理,矿物电极中加入乙炔黑后电极电阻极化过电势变小、循环伏安曲线中的特征峰电流明显增加.

参考文献 (References):

- [1] Zhang H Z (张衡中), Fang Z (方正), Zhang P M (张平民). Thermochemical, electrochemical research on leaching and generative leaching of Ni_3S_2 with FeCl_3 [J]. Nonferrous Metals, 1992, 44 (3): 69 ~ 73.
- [2] Wang S F (王少芬), Fang Z (方正), Chen Y G (陈阳国), et al. Exploration of electrogenerative leaching of PbS with FeCl_3 [J]. The Chinese Journal of Process Engineering, 2002, 2 (3): 235 ~ 240.
- [3] Wang S F (王少芬), Fang Z (方正), Chen Y G (陈阳国). An investigation on electrogenerative leaching of galena with FeCl_3 [J]. Journal of the Chinese Rare Earth Society, 2002, 20 (Spec Issue): 234 ~ 236.
- [4] Wang S F (王少芬), Fang Z (方正), Chen Y G (陈阳国), et al. Application of mechanical activation on the electrogenerative leaching process of galena [J]. The Chinese Journal of Hydrometallurgy, 2003, 22 (2): 93 ~ 96.
- [5] Wang S F (王少芬), Fang Z (方正), Zhang Q R (张全茹), et al. Electrogenerative leaching of nickel concentrates with ferric chloride [A]. 3rd International and 5th China-Japan Joint Symposium on Calorimetry and Thermal Analysis [C]. Lanzhou: Lanzhou University, 2002. 89.
- [6] Wang S F (王少芬), Fang Z (方正), Wang Y Y (王云燕), et al. Electrogenerative leaching of galena with ferric chloride [J]. Minerals Engineering, 2003, 16 (9): 869 ~ 872.
- [7] Price D W, Warren G W. 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.
- [8] Bobeck G E, Su H. Kinetics of dissolution of sphalerite in ferric chloride solution [J]. Metallurgical Transactions B, 1985, 16B (3): 413 ~ 424.
- [9] Dutrizac J E. Dissolution of chalcopyrite in ferric sulfate and ferric chloride media [J]. Metallurgical Transactions B, 1981, 12B (2): 371 ~ 378.
- [10] Majima Hiroshi, Awakura Yasuhiro, Hirato Tetsuji, et al. Leaching of chalcopyrite in ferric chloride and ferric sulfate solutions [J]. Canadian Metallurgical Quarterly, 1985, 24 (4): 283 ~ 291.
- [11] Tomáš Havlík, Milan Kröbiana, Peter Baláž, et al. Leaching of chalcopyrite concentrate with ferric chloride [J]. International Journal of Mineral Processing, 1995, 43 (1 ~ 2): 61 ~ 72.

Application of Carbon Paste Electrode on the Electrogenative-leaching Process of Sulfide Minerals

WANG Shao-fen^{*1}, FANG Zheng², WANG Yun-yan³

(1. *Department of Chemical and Environment Engineering, Changsha University of Science and Technology, Changsha, 410077, China,*

2. *Institute of Chemistry and Chemical Engineering, Central South University, Changsha Hunan 410083 China,*

3. *School of Metallurgy, Central South University, Changsha 410083, China)*

Abstract: The cyclic voltammetry curves of sulfide mineral electrodes or corresponding carbon paste electrodes in NaCl electrolytes have been obtained in this study. The experimental results indicate that acetylene black revealed the electro-catalytic property in the electrogenerative-leaching process of sulfide minerals. The output current and potential of carbon paste electrodes were increased to some degrees while the activation energies were lower.

Key words: Sulfide minerals, Carbon paste electrode, Electrogenative-leaching, Electrochemistry