

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ КИСЛОРОДА НА СУЛЬФИДНЫХ МЕДЬСОДЕРЖАЩИХ МИНЕРАЛАХ

© 2000 г. М. Р. Тарасевич, Г. А. Кудайкулова, К. А. Радюшкина

Институт электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва

Поступила в редакцию 11.03.99 г.

Методами рентгенофотоэлектронной спектроскопии, циклической вольтамперометрии, вращающегося дискового электрода исследованы состояние поверхности и реакция электрохимического восстановления кислорода на природных образцах борнита, халькопирита и халькозина в боратных буферных растворах. Показано, что поверхность образцов минералов в кислородсодержащей атмосфере покрыта соединениями меди и железа в высшей степени окисления, на которых и происходит реакция электровосстановления кислорода. Предполагается, что электрокаталитическая активность сульфидных минералов при катодной поляризации обусловлена участием в реакции электровосстановления кислорода редокс-центров – ионов железа (2+) в борните и халькопирите, а также связанных с сульфидной серой ионов меди (1+) в каждом из исследованных минералов.

Сопряженное электрохимическое восстановление кислорода является одной из важных катодных реакций флотационного процесса. Однако систематические исследования этой реакции выполнены только на пирите (FeS_2) [1–6]. Установлено, что в реакции электровосстановления O_2 пирит ведет себя как металлический электрод. Окисленная поверхность FeS_2 , покрытая оксидами и сульфоксидами железа, менее активна, чем восстановленная поверхность. Процесс электровосстановления O_2 протекает в две стадии с промежуточным образованием пероксида водорода, который электрохимически восстанавливается при потенциалах его образования. Таким образом, суммарный процесс электровосстановления O_2 на FeS_2 протекает с присоединением четырех электронов, а лимитирующей является стадия присоединения первого электрона.

Целью настоящей работы являлось изучение реакции электровосстановления O_2 на медьсодержащих сульфидных минералах: борните – Cu_5FeS_4 , халькопирите – CuFeS_2 и халькозине – Cu_2S .

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Измерения выполнены на борните и халькозине Джекказганского месторождения и халькопирите Лениногорского месторождения Казахстана. Состав исследованных минералов и структура их поверхностных слоев исследованы методами рентгеноструктурного анализа, рентгенофотоэлектронной спектроскопии (РФЭС), просвечивающей электронной микроскопии, электронографии, микродифрактографии. Измерения содер-

жания отдельных элементов выполнены спектральным и атомно-абсорбционным методами. Рентгенограммы порошкообразных минералов получены на приборе ДРОН-2 с CoK_α -излучением по методу Брегга–Вульфа.

Образец борнита в основном представляет собой борнит с небольшим вкраплением джарлеита ($\text{Cu}_{1,97}\text{S}$ и $\text{Cu}_{1,93}\text{S}$), а также неидентифицированной фазы, вклад которой составляет 4%. Халькопирит идентифицирован как $\gamma\text{-CuFeS}_{2-x}$ с незначительным дефицитом по сере; халькозин – со следами $\text{Cu}_{1,97-1,93}\text{S}$. По данным полуколичественного спектрального анализа, содержание в исследованных сульфидах меди некоторых элементов (Ag, Hg, Si, Sn и Pb) не превышает 10⁻²%. Анализ микрофотографий поверхности частиц минералов, подвергнутых сухому измельчению на воздухе, показал, что минералы состоят из кристаллов овальной формы.

Для измерения поляризационных кривых электровосстановления O_2 использованы кристаллические образцы борнита и халькопирита, выточенные в форме дисков, которые были запрессованы в тефлоновую оболочку. Порошок халькозина (диаметр частиц $3.4 < d < 7.0$ мкм) в виде тонкого слоя наносили на поверхность дискового электрода из анизотропного пироуглерода с помощью связующего (2%-ный раствор фтороласта Ф-4Д). Перед снятием поляризационных кривых восстановления кислорода в растворе, насыщенном инертным газом, измеряли циклические вольтамперограммы в интервале потенциалов от стационарного до потенциалов,

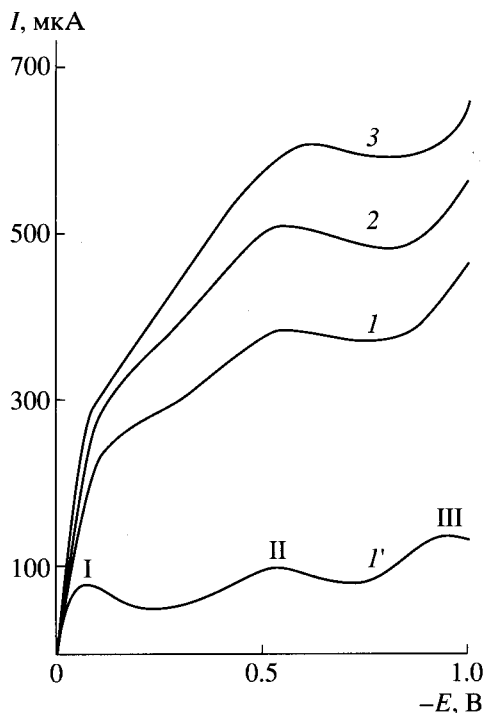


Рис. 1. Поляризационные кривые электровосстановления O_2 на Cu_5FeS_4 в $0.1\text{ M Na}_2B_4O_7$ при $v = 2\text{ мВ/с}$ и скоростях вращения электрода, об/мин: 1 – 630, 2 – 1120, 3 – 2700. Кривая I' – катодная вольтамперограмма в атмосфере He при $v = 100\text{ мВ/с}$.

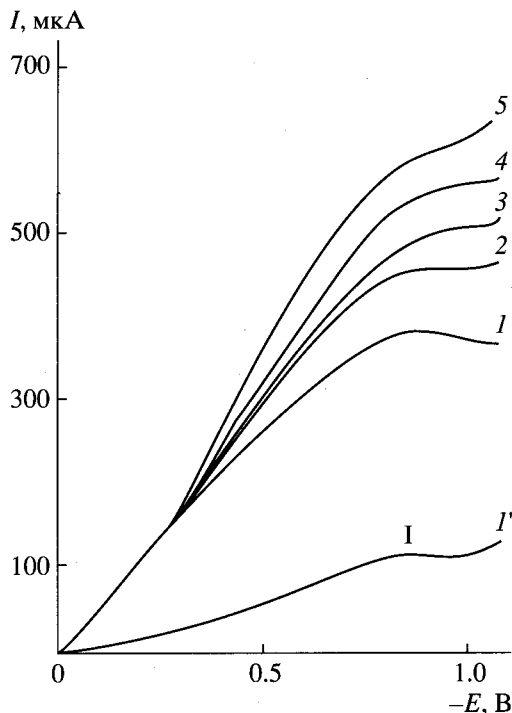


Рис. 2. Поляризационные кривые электровосстановления O_2 на $CuFeS_2$ в $0.1\text{ M Na}_2B_4O_7$ при $v = 2\text{ мВ/с}$ и скоростях вращения электрода, об/мин: 1 – 630, 2 – 960, 3 – 1120, 4 – 1540, 5 – 2700. Кривая I' – катодная вольтамперограмма в атмосфере He при $v = 100\text{ мВ/с}$.

предшествующих катодному разложению минералов. Эти данные характеризовали состояние поверхности минералов. Затем раствор насыщали кислородом и снимали кривые в том же интервале потенциалов при различных скоростях вращения электрода.

Для идентификации соединений, образующихся на поверхности минералов в интервале потенциалов электровосстановления O_2 , снимали РФЭ-спектры минералов после их поляризации при определенных значениях потенциалов. Образцы для измерения РФЭ-спектров получали следующим образом. Кристаллические образцы борнита, халькопирита и халькозина измельчали на воздухе. Навеску минерала (~1 г) помещали в золоченую платиновую сетку, опускали в предварительно освобожденную от кислорода инертным газом электрохимическую ячейку и поляризовали при заданном потенциале в течение различного времени. Затем образец высушивали в инертной атмосфере и запаивали в ампулы. РФЭ-спектры измеряли на электронном спектрометре ЭС-2402 с использованием MgK_{α} -излучения в вакууме 1.3×10^{-5} Па.

Раствор $0.1\text{ M Na}_2B_4O_7$ (рН 9.2) приготавливали на бидистиллате из соли $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ квали-

фикации “ос.ч.” Потенциалы приведены относительно хлорсеребряного электрода сравнения.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1, 2 приведены поляризационные кривые восстановления кислорода на борните и халькопирите. Для борнита (рис. 1) после начального резкого подъема поляризационной кривой в интервале потенциалов от $E_{стак}$ до -0.15 В ($dE/d\lg I \approx 0.10\text{--}0.12\text{ В}$) скорость реакции замедляется. Затем наблюдается монотонный рост тока, а при $E = -(0.6\text{--}0.9)\text{ В}$ значение тока при скоростях вращения электрода до 1500 об/мин соответствует предельному диффузионному току четырехэлектронной реакции. В отличие от этого на халькопирите (рис. 2) при смещении E в катодную сторону от $E_{стак}$ происходит монотонный рост тока ($dE/d\lg I \approx 0.25\text{ В}$). Значения предельных диффузионных токов четырехэлектронной реакции достигаются при $E = -(0.8\text{--}1.0)\text{ В}$ и при скоростях вращения электрода не выше 1500 об/мин.

Вольтамперограммы (ВА), полученные на этих электродах в атмосфере инертного газа и характеризующие состояние поверхности в области

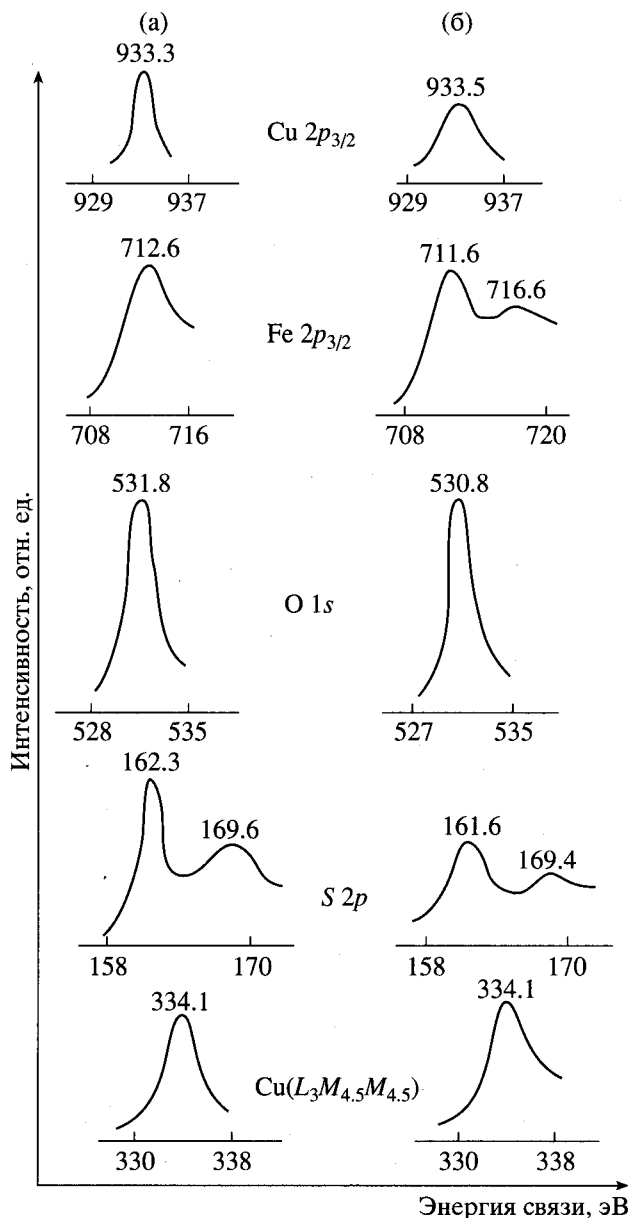


Рис. 3. РФЭ-спектры $\text{Cu}2p_{3/2}$, $\text{Fe}2p_{3/2}$, $\text{O}1s$, $\text{S}2p$ и Оже-спектр $\text{Cu}(L_3M_{4.5}M_{4.5})$ образцов Cu_5FeS_4 (а) и CuFeS_2 (б), измельченных на воздухе.

потенциалов восстановления кислорода, также значительно отличаются (рис. 1 и 2, кривые 1'). Кривые, полученные на борните, характеризуются тремя катодными максимумами, на халькопирите – одним. По данным РФЭС, количественное соотношение элементов в первых 4–5 атомных слоях борнита и халькопирита следующее: $\text{O}_{7.02}\text{S}_{4.74}\text{Fe}_{1.0}\text{Cu}_{0.48}$ – борнит, $\text{O}_{5.10}\text{S}_{1.57}\text{Fe}_{1.0}\text{Cu}_{0.39}$ – халькопирит.

Как видно из этих данных, поверхность обоих минералов, измельченных на воздухе, обогащена кислородом и обеднена медью. Кроме того, по-

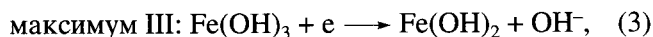
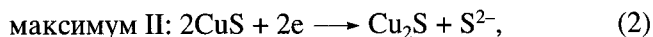
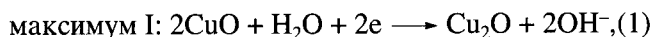
верхность борнита обогащена серой. РФЭ-спектры для $2p$ и $1s$ уровней соответственно серы, железа и кислорода ($\text{S}2p$, $\text{Fe}2p_{3/2}$, $\text{O}1s$) образцов минералов, подвергнутых сухому измельчению на воздухе, приведены на рис. 3. В спектре $\text{S}2p$ для обоих минералов наблюдаются два максимума – интенсивный максимум с энергией связи $E_{\text{св}} \sim 162$ эВ, характерный для отрицательно заряженных ионов S^{2-} , и максимум при $E_{\text{св}} 169$ эВ, связанный с SO_4^{2-} -ионами [7]. Из соотношения этих максимумов видно, что вклад сульфатной серы в борните больше, чем в халькопирите. Спектр $\text{S}2p$ указывает на отсутствие элементарной серы, которая должна иметь $E_{\text{св}} \sim 163$ эВ либо приводить к уширению пика, присущего S^{2-} . Спектр $\text{O}1s$ для обоих минералов имеет один пик (рис. 3) при $E_{\text{св}}$ от 531 до 532 эВ, что характерно для кислорода, связанного в гидратированный оксид [8]. Положение максимума $\text{Fe}2p_{3/2}$ для борнита и халькопирита отличается на 1 эВ в сторону более высоких значений энергии для борнита. Это указывает на то, что железо в поверхностных слоях халькопирита находится в форме оксида Fe_2O_3 , а в случае борнита в виде сульфата $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$.

Обращает на себя внимание отсутствие максимума при 708 эВ, характерного для Fe и связанного с S^{2-} [9]. Величины $E_{\text{св}}$ $\text{Fe}2p_{3/2}$ существенно отличаются от значений $E_{\text{св}}$, характерных для неокисленного состояния этих минералов.

Согласно данным, полученным в работах [10, 11], $E_{\text{св}}$ $\text{Fe}2p_{3/2}$ составляет 711.4 эВ, а $E_{\text{св}}$ $\text{Cu}2p_{3/2}$ – 932.0–932.2 эВ. Сопоставление с литературными данными [10–12] показывает, что наблюдаемая в спектре $\text{Cu}2p_{3/2}$ величина $E_{\text{св}}$ характерна для $\text{Cu}(2+)$ в CuO . Это подтверждается также данными Оже-переходов. Модифицированный оже-спектр $\text{Cu}(L_3M_{4.5}M_{4.5})$ имеет максимум с $E_{\text{св}}$, равным 335.9 и 335.8 эВ для борнита и халькопирита соответственно. Сравнение количественного соотношения оксидов меди и железа на борните и халькопирите (по интегральным площадям под максимумами в РФЭ-спектрах) позволяет сделать вывод, что этот слой оксида на борните толще, чем на халькопирите. Следует отметить, что CuO и CuS имеют довольно близкие значения $E_{\text{св}}$ $\text{Cu}2p_{3/2}$ [13, 14]. Однако, согласно [14], величина $E_{\text{св}}$ $\text{Cu}2p_{3/2}$ 933 эВ позволяет предполагать наличие соединения CuO . Таким образом, анализ РФЭ-спектров образцов борнита и халькопирита, измельченных на воздухе (табл. 1), показал, что под воздействием кислорода воздуха поверхность борнита и халькопирита покрывается оксидами меди (2+) и железа (3+).

Информация о составе поверхности минералов при потенциалах электровосстановления O_2

может быть получена также с помощью электрохимических спектров, т.е. ВА этих минералов (рис. 1 и 2, кривые 1'). Как видно из рис. 1 (кривая 1') на катодной ВА борнита в инертной атмосфере имеются три максимума. Эти максимумы могут быть связаны с реакциями:



т.е. происходит последовательное восстановление оксида и сульфида меди (2+), а при потенциалах отрицательнее -0.6 В – оксида железа (3+). Соответственно по мере смещения потенциала в катодную сторону восстановление кислорода должно протекать на всех этих соединениях. Для проверки этих предположений были сняты поляризационные кривые восстановления кислорода на CuO , Cu_2O (рис. 4) и Cu_2S (рис. 5). Как видно из данных рис. 4, электровосстановление O_2 на CuO и Cu_2O протекает с низкой скоростью, площадка предельного диффузионного тока не наблюдается, и величина тока незначительна. Резкий подъем тока при $E < -0.6\text{ В}$ связан с разложением этих оксидов. На медном электроде поляризационная кривая (рис. 4) характеризуется единой волной с хорошо выраженной площадкой предельного диффузионного тока при $E = -(0.8-1.2)\text{ В}$, соответствующего четырехэлектронной реакции [15]. Таким образом, реакция электровосстановления O_2 на нанесенных на пирографит с помощью связующего тонких (1 мг/см^2) слоев оксидов CuO и Cu_2O протекает с небольшой скоростью. Согласно данным [16], на медном электроде при $\text{pH } 7.3$ в интервале потенциалов $-(0.45-0.05)\text{ В}$ (нас.к.э.) присутствует адсорбированный монослой Cu_2O , при более положительных потенциалах – CuO . Можно предполагать, что образование даже тонкого слоя оксидов меди тормозит реакцию восстановления кислорода, которая протекает только на свободной от оксидов поверхности меди. Это позволяет считать, что в случае электрода из борнита реакция идет на освобождающейся в результате протекания реакции с максимумом I поверхности минерала, т.е. на сульфиде меди. В пользу такого предположения свидетельствуют приведенные на рис. 5 поляризационные кривые восстановления кислорода на Cu_2S . Обращает на себя внимание близкое сходство формы кривых на халькозине и борните, а также сходство ВА (максимумы I и II) в инертной атмосфере. Максимумы I и II наблюдаются при тех же потенциалах, что и в случае борнита, и соответствуют процессам, описываемым реакциями (1) и (2).

Такая схема протекания поверхностных процессов и их влияние на реакцию электровосстановления O_2 подтверждается и результатами

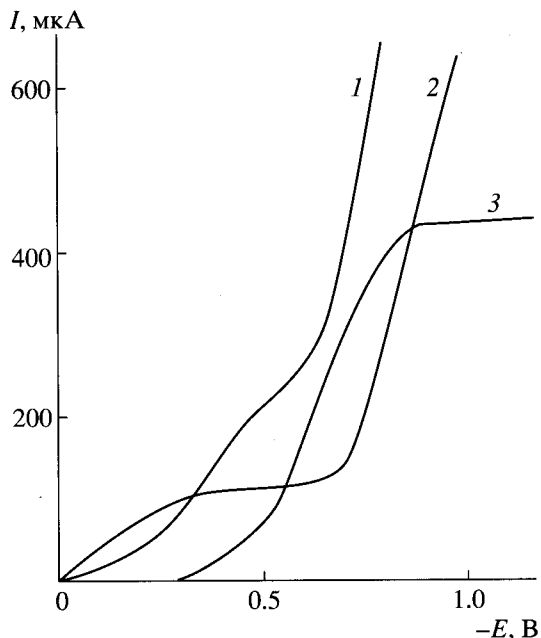


Рис. 4. Поляризационные кривые электровосстановления O_2 на: 1 – CuO , 2 – Cu_2O , и 3 – Cu в $0.1\text{ M Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ при $v = 2\text{ мВ/с}$ и скорости вращения электрода 630 об/мин .

РФЭС (табл. 2). Поскольку, как отмечалось выше, спектр $\text{Cu}2p_{3/2}$ для оксидов и сульфидов меди практически одинаков, более информативным является Оже-спектр $\text{Cu}(\text{L}_{3, \text{M}_{4,5}, \text{M}_{4,5}})$. Поэтому для анализа состояния меди в исследуемых образцах Cu_2S использовались двухкоординатные диаграммы $E_{\text{св}} \text{Cu}2p_{3/2} - \alpha' \text{Cu}$ (табл. 2). В сочетании с анализом $\text{S}2p$ это позволило сделать вывод, что при стационарном потенциале поверхностный слой Cu_2S состоит из CuO , CuS , S_8 и CuSO_4 . После восстановления при потенциале -0.2 В , т.е. при потенциале катоднее максимума I, CuO и S_8 отсутствуют, а на поверхности имеются CuS и CuSO_4 .

Следовательно, процесс коррозии Cu_2S в водных щелочных растворах при стационарном по-

Таблица 1. Характеристики РФЭ-спектров борнита и халькопирита после их контакта с 0.1 M раствором $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ на воздухе

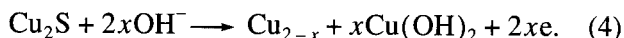
Минерал	$E_{\text{св}}, \text{эВ}$			
	$\text{O}1s$	$\text{S}2p$	$\text{Fe}2p_{3/2}$	$\text{Cu}2p_{3/2}$
Cu_5FeS_4	531.8	162.3	712.6	933.3
–	–	169.5	–	–
CuFeS_2	530.8	161.6	711.6	933.3
–	–	169.4	–	–

Таблица 2. Характеристики РФЭ-спектров Cu_2S

Образец Cu_2S при E , В	$E_{\text{св}}$, эВ			$S2p$		$n_{\text{O}}/n_{\text{Cu}}$	$n_{\text{S}}/n_{\text{Cu}}$
	O1s	$\text{Cu}2p_{3/2}$	$\alpha'\text{Cu}$	$E_{\text{св}}$, эВ	отношение форм		
Стац.	531.2	934.1	1851.5	161.7 164.4 168.8	2 i 5	25.34	6.24
-0.2	531.9	935.2	1851.9	162.1 168.7	5 1	12.00	2.85

Примечание. Величина $\alpha'\text{Cu} = E_{\text{св}} \text{Cu}2p_{3/2} + E_{\text{кин}} \text{Cu}(\text{L}_3\text{M}_{4,5}\text{M}_{4,5})$.

тенциале в общем виде может быть представлен уравнением реакции:



В результате происходит обогащение поверхности минерала серой и кислородом.

Таким образом, сульфиды меди (CuS и Cu_2S) являются достаточно активными катализаторами реакции восстановления кислорода при небольших поляризациях (0.25 В относительно $E_{\text{стац}}$). Наличие на поверхности борнита сульфидов меди также катализирует эту реакцию. Можно предполагать, что активными центрами в этом случае

являются ионы меди (1+). Площадка предельного диффузионного тока четырехэлектронной реакции наблюдается при потенциалах, соответствующих восстановленным до меди оксидам меди и наличию ионов железа (2+). Находящиеся на поверхности халькопирита оксиды железа ответственны за монотонный рост тока при потенциалах от стационарного до -0.6 В (рис. 2). Площадка предельного диффузионного тока четырехэлектронной реакции наблюдается при потенциалах, соответствующих редокс-реакции $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$, как это наблюдалось и на пирите [3].

На основании комплексного исследования состояния поверхности сульфидных медьсодержащих минералов и их электрокаталитической активности в реакции катодного восстановления кислорода можно сделать следующие выводы. На Cu_2S и CuS , а также обогащенном медью борните реакция электровосстановления кислорода протекает при значительно более положительных потенциалах, т.е. имеет место снижение перенапряжения по сравнению с пиритом [3] и халькопиритом. Активными центрами реакции в случае Cu_2S и CuS являются ионы меди (1+), связанные с сульфидной серой, а при значительных величинах перенапряжения ионы железа (2+) в борните и халькопирите.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Вигдергауз В.Е., Радюшкина К.А. Повышение полноты и комплексности извлечения ценных компонентов при переработке минерального сырья. М.: ИПКОН АН СССР, 1986. С. 8.
2. Сисенов Г.К., Тарасевич М.Р. // Журн. прикл. химии. 1988. Т. 61. С. 1247.
3. Кудайкулова Г.А., Тарасевич М.Н., Радюшкина К.А. // Электрохимия. 1990. Т. 26. С. 1025.
4. Biegler T., Rand D.A., Woods R.J. // J. Electroanalyt. Chem. 1975. V. 60. P. 151.
5. Biegler T., Rand D.A., Woods R.J. // J. Electroanalyt. Chem. 1976. V. 70. P. 265.

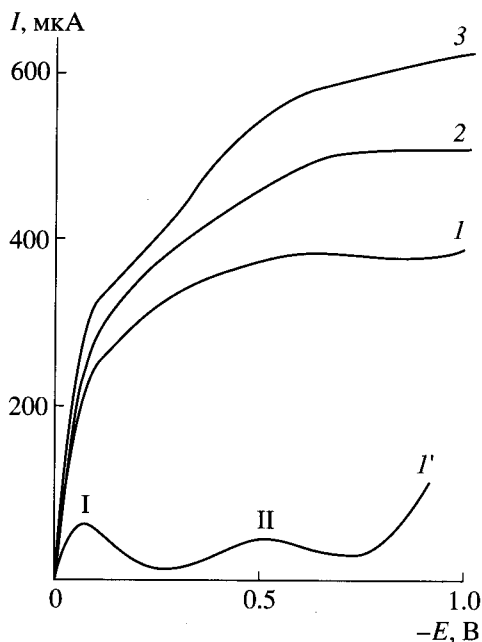


Рис. 5. Поляризационные кривые электровосстановления O_2 на Cu_2S в 0.1 М $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ при $v = 2$ мВ/с и скоростях вращения электрода, об/мин: 1 – 630, 2 – 1120, 3 – 2700. Кривая I' – катодная вольтамперограмма в атмосфере He при $v = 100$ мВ/с.

6. Pillai K.C., Bockris J.O.M. // J. Electrochem. Soc. 1984. V. 131. P. 568.
7. Panzner G., Egert R. // Surface Sci. 1984. V. 144. P. 651.
8. Нефедов В.И., Черепин В.Т. Физические методы исследования поверхности твердых тел. М.: Наука, 1983. С. 33.
9. Ennaonui A., Fiechter S., Jaegermann W., Tributich H. // J. Electrochem. Soc. 1986. V. 133. P. 97.
10. Allen Y.C., Curtis M.T., Hopper A.I. et al. // J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1974. V. 14. P. 1525.
11. Brion D. // Appl. Surface Sci. 1980. V. 5. P. 133.
12. Wagner C.D., Gale L.H., Raymond B.H. // Anal. Chem. 1979. V. 51. P. 466.
13. Nakai J., Sugitani J. // J. Inorg. Nucl. Chem. 1978. V. 40. P. 789.
14. Panzner G., Egert R., Schmidt H.P. // Surface Sci. 1985. V. 151. P. 400.
15. Parker A.J., Paul R.L., Power G.P. // Austr. J. Chem. 1981. V. 34. P. 13.
16. Burstein G.T., Newman R.C. // J. Electrochem. Soc. 1981. V. 128. P. 2270.