

硫化钠电化学氧化还原反应过程

张海林, 贾瑞强, 商梦石

(昆明理工大学, 云南 昆明 650093)

摘要:硫化钠在选矿中广泛的使用,它是一些金属氧化矿的硫化剂,同时也是硫化矿物浮选广泛使用的抑制剂。本文采用电化学方法研究了在碱性条件下硫化钠在 Pt 电极上的氧化还原反应过程。结果表明,溶液中既不存在亚硫酸根离子和硫代硫酸根离子及其反应,溶液中有硫酸根离子。

关键词:硫化钠;电化学;硫;硫酸根离子

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2017.02.006

中图分类号:TD952 文献标志码:A 文章编号:1000-6532(2017)02-0024-04

硫化钠是一种广泛的应用的重要浮选调整剂。硫化钠可以用作有色金属硫化物的抑制剂,金属氧化物的活化剂,混合精矿捕收剂的脱药剂,矿浆电位的调整剂,废水处理时的离子沉淀剂等^[1]。在处理有色金属硫化矿时,硫化钠可以通过调节矿浆 pH 和矿浆电位 Eh 来实现矿物的无捕收剂浮选;硫化钠用量大些时,可以消除矿浆中的活化离子、抑制硫化矿;作为混合精矿的脱药剂和氧化矿的硫化剂时,硫化钠的用量较大。在使用硫化钠时,硫化钠用量不足,不能达到预想的效果;用量过多,又会起反作用,控制硫化钠的用量和作用时间是合理使用硫化钠的关键^[2]。

本文通过电化学的研究方法,利用动电位扫描测试电位和电流的变化关系,进一步研究 S²⁻在铂电极表面反应的机理。目的在于揭示硫化钠在溶液中进行了哪一级的氧化还原反应,为硫化钠的活化提供理论基础,为调整剂的研发提供理论参考^[3]。

1 试验部分

1.1 仪器与试剂

ZenniumE 型电化学工作站,德国 Zahner 电化学公司生产,试验时计算机自动采集加工数据^[4]。硫化钠(Na₂S·9H₂O)由天津中化蒙联硫化钠生产厂家工厂出口公司生产,级别为分析纯(AR)。为了

防止硫化钠在试验过程中被氧化,试验所用硫化钠溶液需现配现用,用水采用去离子纯水,电导率为 4.7×10⁻³ S/m。

1.2 试验方法

试验采用全玻璃电解池三电极系统,研究电极为铂片,参比电极为饱和甘汞电极,辅助电极是大面积铂网。参比电极放置于辅助电极和工作电极之间,靠近工作电极一侧。自制 0.1 mol/L NaOH 电解质溶液^[5]。本文中所指电位均相对 SCE 而言。

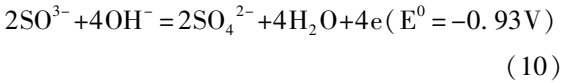
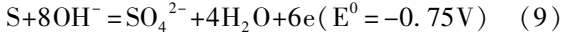
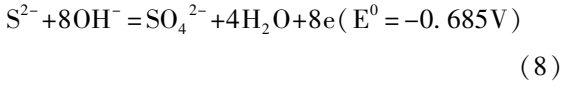
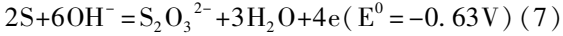
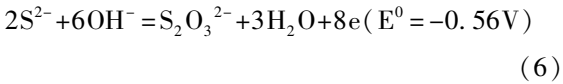
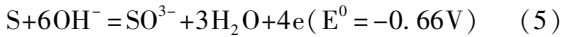
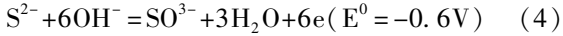
测试之前电极用 65% 的硝酸溶液洗涤 2 min,再用乙醇清洗,最后用去离子水冲洗,放在空气中干燥。用 0.1 mol/L NaOH 电解液在 0.25 ~ 0.95 V 的范围内以 20 mV/s 的扫描速率循环扫描,使研究电极激活^[6]。电化学试验动电位扫描速率为 1 mV/s。

1.3 试验内容

1.3.1 硫化钠溶液可能氧化还原反应体系

硫化钠的氧化还原反应体系特别的复杂,在有可能参加电化学反应硫的价态有-2、0、+2、+4、+6 共五个价位,价态和生成硫的化合物繁多,而且许多硫的化合物价位都相差不大。硫化钠在强碱性条件下,硫元素发生下面的十个反应从热力学上讲都是可能发生的^[7]。





当电位从-1.0 V 到 1.0 V 的极化过程上述的 10 个反应方程均有可能发生。其中,反应方程(1)和(3)是析出多硫化物和单质硫的反应方程(4)、(5)为生成亚硫酸根离子的反应;反应方程(6)、(7)是为生成硫代硫酸根离子的反应;反应方程(8)~(10)为生成硫酸根离子的反应。因此,必须分析硫化钠溶液中硫离子在电化学氧化还原过程中的动力学参数和热力学状态,才能证明反应的发生^[8]。

1.3.2 硫离子在碱性溶液中的电化学氧化过程

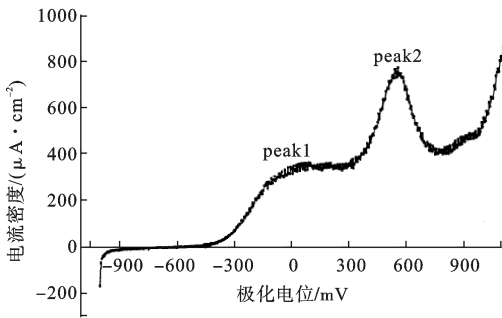


图1 4.62×10⁻³ mol/L Na₂S 在 pH=13.30 和 T=25.2℃ 的 0.1 mol/L NaOH 电解液中铂电极上动电位曲线

Fig.1 Polarization curve for Pt electrode in 0.1 mol/L NaOH solution containing 4.62×10⁻³ mol/L Na₂S at pH=13.30 at T=25.2℃.

Pt 电极在硫化钠碱性溶液中的动电位扫描曲线见图1。由图1可知,随着极化电位不断的扫描电位正移,在-450 mV 是开始出现正的电流密度,发生氧化反应。当极化电位约到-100 mV 时,出现第一个电流峰;极化电位约到 500 mV 时出现第二

个电流峰值;在极化电位约到 800 mV 时为氧的析出反应。电流密度前后出现了两个电流峰值,显然第二个电流峰值要高于第一个电流峰值。同时,实验过程中可以看到第一个电流峰值出现时电极表面出现了白色沉积物质,第二个电流峰值之后,白色的沉积物质仍然存在^[9]。

动电位曲线中的两个电流峰值,有可能是之前列出的一种反应方程或几种电化学反应方程,需要对这两个过程进行具体分析以确定各自的反应。

1.3.3 热力学状态分析

电极电势的高低是物质氧化还原能力的量度。如果氢离子或氢氧根离子参加电极反应,则体系的电极电势不仅与电极反应物质的氧化态和还原态的活度有关,也与溶液的 pH 值有关。因此,就一般而言,电极电势是温度、反应物和产物的活度以及溶液 PH 值的函数。在确定的温度和活度下,则电极电势随溶液的 pH 值变化^[10]。

由硫元素的电势-pH 图可以清楚知道硫元素的不同硫化化合物的生成条件及稳定存在的 pH 值和电势范围,还能判断有关反应进行的可能性。一般的氧化还原反应规律是:高电势电极与低电势电极的氧化态和还原态分别用[氧化态]₁、[氧化态]₂、[还原态]₁、[还原态]₂表示。当以[氧化态]₁为氧化剂,[还原态]₁为还原剂是,氧化还原反应克表示为 [氧化态]₁+ [还原态]₂= [还原态]₁+ [氧化态]₂。

硫化钠在碱性条件下,图2 主要反应 pH 值大于 7 的情况。

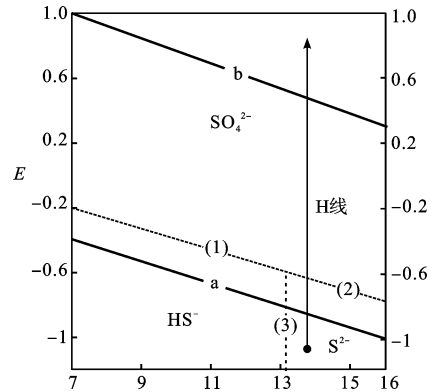


图2 在 25℃ 时硫水体系的 E-pH

Fig.2 E-PH diagram for the sulfur-water system at 25℃

a. 氢的电极反应: $2H^+ + 2e = H_2 (P\theta)$

b. 氧的电极反应: $O^2(P\theta) + 4H^+ + 4e = 2H_2O$

(1) 表示的反应: $HS^- + 4H_2O = SO_4^{2-} + 8H^+ + 8e$

(2) 表示的反应: $HS^- + 4H_2O = SO_4^{2-} + 8H^+ + 8e$

(3) 表示的反应: $HS^- = S^{2-} + 8H^+$

从图 2 中可看出:在碱性溶液中,在较低的电位下可以稳定存在的物质是 HS^- 和 S^{2-} ;在较高电位下可以稳定存在的物质是 SO_4^{2-} 。此现象已作解释,认为上述的电化学氧化过程中,硫离子的氧化首先形成单质硫,在该氧化过程中有多硫化物中间体的产生。多硫化物和单质硫能以多种亚稳态的形式存在。既然单质硫是以聚合体形式存在。分子是由硫原子相互结合而形成的环状分子或链状分子。因此在硫离子的电化学氧化过程中,多硫化物离子是最合理的中间体^[11]。其完整的 E-pH 状态图应具有如下形式:

第一个峰值反应: $S^{2-} + (x-1)S \rightarrow Sx^{2-} \rightarrow xS^0$

第一个峰值反应: $S^{2-} + 8OH^- = SO_4^{2-} + 4H_2O + 8e$

或者 $S + 8OH^- = SO_4^{2-} + 4H_2O + 6e$

但是,第一个峰值和第二个峰值反应产物则需要采用化学分析的鉴定方法。

2 试验结果及其分析

常规硫及其化合物的鉴定方法为:

(1) 单质硫:硫与哌啶(六氢吡啶)形成红色溶液。

(2) SO_3^{2-} :于除去 S^{2-} (用 $CdCO_3$ 形成 CdS 沉淀而除去)的溶液中,加品红一滴,溶液褪色即证明) SO_3^{2-} 存在。注意:反应必须在中性溶液中进行,若溶液显碱性,加一滴酚酞,然后通入 CO_2 至酚酞的红色褪去;若显酸性,加入 $CdCO_3$:溶液中和。

(3) $S_2O_3^{2-}$:于除去 S^{2-} 的溶液中加入稀盐酸或稀硫酸,加热,若溶液变浑浊即有 $S_2O_3^{2-}$ 存在。

(4) SO_4^{2-} :在被测溶液中用盐酸酸化,再加入 $BaCl_2$ 溶液,若有沉淀产生则含有 SO_4^{2-} 存在^[12]。

具体方法:

需要收集用于化学分析足够量的反应产物,则必须在峰电位附近的电位区域内进行恒定电位极化一段时间以后采可以收集,然后分析电解后的产物。

(1) 表 1 表示在第一个峰值电位附近区域电解后的产物。

(2) 表 2 表示在第二个峰值电位附近区域电解后的产物。

表 1 在不同极化电位下,研究铂网电极上生成的物质分析结果

Table 1 The results of the material analysis of the platinum electrode under different polarization potential

恒定电位/mV	电解时间/min	电解后物质
250	10	铂网上有一层硫膜
150	10	铂网上有一层硫膜
0	20	硫膜不均匀

表 2 在不同极化电位下,研究铂网电极上生成的物质分析结果

Table 2 The results of the material analysis of the platinum electrode under different polarization potential

恒定电位/mV	电解时间/min	电解后物质
500	20	铂网上有一层硫膜
600	20	铂网上有一层硫膜;有 SO_4^{2-}
700	20	铂网上有一层硫膜;有 SO_4^{2-}

经过化学分析结果:

第一个峰值的电化学反应的产物为:单质硫

第二个峰值的电化学反应的产物为:单质硫; SO_4^{2-} ,没有 SO_3^{2-} 和 $S_2O_3^{2-}$ 离子存在。

由此可以得出结论:第一个峰值对应的反应式为(1)~(3)生成单质硫;第二个峰值对应的反应可能是(8)、(9)生成硫酸根离子的反应式。

3 结 论

本试验采用动电位扫描铂电极研究了硫化钠电化学氧化还原动力学行为变化。大面积铂网电极在极化电位约到 -100 mV 时,出现第一个电流峰;极化电位约到 500 mV 时出现第二个电流峰值。在第一个峰值出现时伴随电极表明有白色物质,经化验为硫单质,且到第二个峰值出现以后硫单质依然存在。研究结果表明溶液中既不存在亚硫酸根离子和硫代硫酸根离子及其反应,溶液中有硫酸根离子。此结论可以为硫化钠的硫化活化提供理论依据,并为调整剂的研发提供理论参考。

参考文献:

- [1] 邓杰. 低品位硫化镍矿中含镍硫化矿物同步疏水的理论与技术研究[D]. 长沙:中南大学,2012.
- [2] 邱廷省,丁声强,张宝红,等. 硫化钠在浮选中的应用技术现状[J]. 有色金属科学与工程,2012(06):39-43.
- [3] 钱兆红. 铝在中性介质中腐蚀特性的电化学和原位 SECM 研究[D]. 济南:山东大学,2012.

(下转 34 页)