

文章编号: 1004-0609(2004)10-1763-07

脆硫锑铅矿在乙硫氮-饱和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 体系中的电化学

余润兰^{1,2}, 邱冠周¹, 胡岳华¹, 覃文庆¹

(1. 中南大学 资源加工与生物工程学院, 长沙 410083;

2. 衡阳师范学院 化学与材料科学系, 衡阳 421008)

摘要: 采用循环伏安和交流阻抗法研究了脆硫锑铅矿在乙硫氮-饱和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 体系中的电化学, 讨论了电位调控浮选脆硫锑铅矿的工艺参数。电位在 $-378 \sim 22$ mV 范围内, 矿物的界面电容不断减少, 介电常数变小, 表面产物是疏水性的 $(\text{CH}_3)_2\text{NCSS}^-$ 、 $\text{Pb}((\text{CH}_3)_2\text{NCSS}^-)_2$ 和 S^0 ; 电位在 $22 \sim 222$ mV 范围内时, 矿物表面的疏水产物膜迅速破裂, 电容增加, 介电常数变大, 界面亲水性增强。随着电位的继续升高, 矿物表面不断产生亲水性离子和 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 的沉积; 对于乙硫氮-饱和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 水溶液体系, 脆硫锑铅矿的电位调节浮选的工艺参数应控制在 $-178 \sim 122$ mV 之间, 实际工艺中电位控制在 -78 mV ~ 50 mV 范围为宜。

关键词: 浮选电化学; 脆硫锑铅矿; 乙硫氮

中图分类号: TD 923

文献标识码: A

Electrochemistry of jamesonite in system of diethyl dithiocarbamate and saturated $\text{Ca}(\text{OH})_2$

YU Run-lan^{1,2}, QIU Guan-zhou¹, HU Yue-hua¹, QIN Wen-qing¹

(1. School of Resource Processing and Bioengineering,

Central South University, Changsha 410083, China;

2. Department of Chemistry and Material Science,

Hengyang Normal University, Hengyang 421008, China)

Abstract: Electrochemistry of jamesonite in the system of saturated $\text{Ca}(\text{OH})_2$ solution containing diethyl dithiocarbamate was investigated by voltammetry and electrochemical impedance methods. The processing parameters of potential-controlled flotation were discussed. The interface capacitance of jamesonite continuously decreased and its medium-charge constant became small when the electrode potential was from -378 mV to 22 mV. The compositions of products on jamesonite surface are hydrophobic $(\text{CH}_3)_2\text{NCSS}^-$, $\text{Pb}((\text{CH}_3)_2\text{NCSS}^-)_2$ and S^0 . When the electrode potential was from 22 mV to 222 mV, its capacitance increases and its medium-charge constant becomes large due to the dissolution of the passive film. The hydrophilicity of jamesonite surface becomes strong. The hydrophilic ions and deposition of $\text{Fe}(\text{OH})_3$ formed with further enhancement of the electrode potential. The processing parameter must be controlled in the range from -178 mV to 122 mV and the potential range from -78 mV to 50 mV is controlled for potential-controlled flotation of jamesonite in the system of diethyl dithiocarbamate and saturated $\text{Ca}(\text{OH})_2$ solution.

Key words: flotation electrochemistry; jamesonite; diethyl dithiocarbamate

在硫化矿的加工领域, 电位调控浮选技术是二十一世纪最具发展潜力的新技术^[1]。简单的硫化矿

① 基金项目: 国家自然科学基金重点资助项目(50234010)

收稿日期: 2004-03-11; 修订日期: 2004-05-19

作者简介: 余润兰(1965-), 男, 副教授, 博士研究生。

通讯作者: 余润兰, 副教授, 电话: 13187021466; E-mail: YRL715@sina.com

如方铅矿(PbS)、闪锌矿(ZnS)和黄铁矿(FeS₂)等与捕收剂相互作用的电化学已有许多报道^[2-9]。脆硫锑铅矿(Pb₄FeSb₆S₁₄)是非常重要的有价复杂矿物,但国内外对此研究很少。为分离方铅矿、闪锌矿和黄铁矿,王淀佐等^[10, 11]曾提出“高碱高钙”的电位调控浮选流程,在工业上应用中取得了巨大的经济效益。为了探索该流程应用于脆硫锑铅矿、铁闪锌矿(Zn_{1-x}Fe_xS)、磁黄铁矿(FeS_{1.13})、黄铁矿分离的可能性,本文作者采用复合电极,用循环伏安法、交流阻抗法首次研究了脆硫锑铅矿与乙硫氮(二甲基二硫代氨基甲酸钠)相互作用的电化学,并讨论了其与电位调控浮选工艺的关系。

1 实验

工作电极是由-0.15 mm的脆硫锑铅矿、石墨和石蜡组成的碳糊电极(CPE: Carbon Paste Electrode)^[12-13],工作面直径为15 mm(约1 cm²)。以0.10 mol/L饱和Ca(OH)₂溶液作为支持电解质、乙硫氮(二甲基二硫代氨基甲酸钠)为分析纯,水为一次蒸馏水。

电解池为三电极系统,以大面积的铂片电极做辅助电极,Ag/AgCl做参比电极。每次测量前均用不同型号的砂纸逐级打磨,最后用600#砂纸打磨成镜面,水洗,以更新工作面。实验仪器为EG & G PAR公司的Potentiostat/Galvanostat Model 273A,循环伏安测试采用M270系统,交流阻抗采用M398测试系统。

2 结果与讨论

2.1 脆硫锑铅矿电极表面腐蚀产物及电极过程动力学

在没有乙硫氮的饱和Ca(OH)₂溶液中,脆硫锑铅矿的循环伏安曲线(图1中实线)在约-250 mV处有一个并不十分明显的阳极峰电流。可能的阳极氧化反应为式(1)和(2)。如果S⁰、Fe(OH)₃沉淀吸附在电极表面,根据腐蚀缓蚀理论,他们必然阻碍腐蚀反应的进行,使腐蚀电流下降,并出现钝化现象,循环伏安图中会出现明显的阳极峰,所以氧化反应的产物S⁰易进一步氧化为SO₄²⁻,而Fe(OH)₃沉淀量少,对电极表面的影响不大,矿物的电极过程受表面电化学氧化反应控制,使得矿物电极不断溶解,电流随着电位的增大而不断上升。

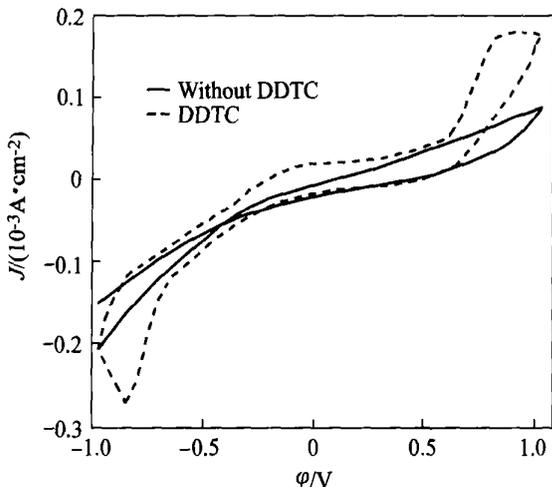
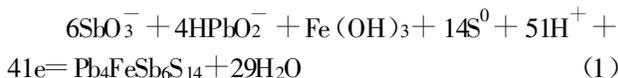


图1 脆硫锑铅矿电极在饱和Ca(OH)₂溶液中的循环伏安曲线(扫描速度为50 mV/s)

Fig. 1 Voltammograms for jamesonite electrode in saturated Ca(OH)₂ solution at scan rate of 50 mV/s

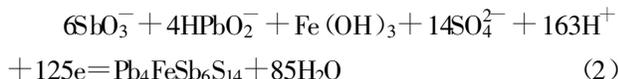


$$\Delta G^0 = -2793.09 \text{ kJ/mol}$$

$$\varphi^0 = 0.7059 \text{ V}$$

$$\varphi = 0.7059 + 0.00144 \lg [a^4(HPbO_2^-) \cdot a^6(SbO_3^-)] - 0.0734 \text{ pH} = 0.6297 - 0.0734 \text{ pH}$$

饱和Ca(OH)₂溶液的pH为12.5,则φ=-0.2878V,计算结果与该峰的起始电位很接近。



$$\Delta G^0 = -5687.49 \text{ kJ/mol}$$

$$\varphi^0 = 0.4715 \text{ V}$$

$$\varphi = 0.4715 + 0.000472 \lg [a^4(HPbO_2^-) \cdot a^6(SbO_3^-) a^{14}(SO_4^{2-})] - 0.0769 \text{ pH} = 0.4144 - 0.0769 \text{ pH}$$

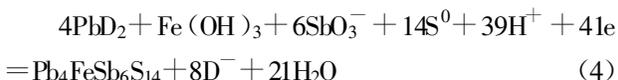
饱和Ca(OH)₂溶液中,则有φ=-0.5468V。

虽然电化学反应(1)和(2)中涉及较多电子的转移,似乎不可能一步完成,但脆硫锑铅矿具有盐的性质,电子的传递是通过Fe(OH)₃+e=Fe(OH)₂+OH⁻这一电子传递链的催化作用完成的^[4]。

尽管生成SO₄²⁻的热力学电位低,但由于存在过电位,动力学上将在较高电位发生^[8, 10, 11, 13],同时还可能电极表面的氧化产物的局部浓度大有关。

当存在捕收剂-乙硫氮,约-80 mV处存在电流峰,乙硫氮在电极表面化学吸附,可能对应反应

(3)、(4); 约 800 mV 处存在另一个阳极峰, 由于在此电位下 PbD₂ 将大部分分解^[15], 因此, 该峰可能对应反应(2)、(5), 电位的升高及乙硫氮的溶液络合催化作用使电流急剧增大, 电位达到 800 mV 左右, 因部分 PbD₂ 的吸附及大量 Fe(OH)₃ 沉淀在电极表面的沉积, 阻碍了电极表面反应, 电流不再上升。



$$\begin{aligned} \varphi = & 0.4127 + 0.00863 \lg a(SbO_3^-) - \\ & 0.0115 \lg a(D^-) - 0.0561 \text{pH} \\ & 4PbD_2 + Fe(OH)_3 + 6SbO_3^- + 14SO_4^{2-} + \\ & 151H^+ + 125e = Pb_4FeSb_6S_{14} + \\ & 8D^- + 77H_2O \quad (5) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \varphi = & 0.3753 + 0.00283 \lg a(SbO_3^-) + \\ & 0.00661 \lg a(SO_4^{2-}) - 0.00378 \lg a(D^-) - \\ & 0.0713 \text{pH} \end{aligned}$$

图2所示为不同扫描速度下的循环伏安图。对于第一个阳极峰(φ_p 约为 -80 mV), 当扫描速度介于 20 ~ 50 mV/s 时, 峰电流几乎不变, 这是由于乙硫氮在电极表面的吸附量相对于溶液中它的量来说是很少的, 乙硫氮的浓度几乎不变, 表面反应以式(3)为主, 电极过程为化学吸附所控制; 当扫描速度介于 50 ~ 100 mV/s 时, 峰电流快速增加, 表面反应以式(4)为主, 电极过程为表面氧化反应所控制。对于第2个阳极峰, 峰电流(I_p)与扫描速度的平方根($v^{1/2}$)成正比, 峰电势(φ_p)向扫描速度增大

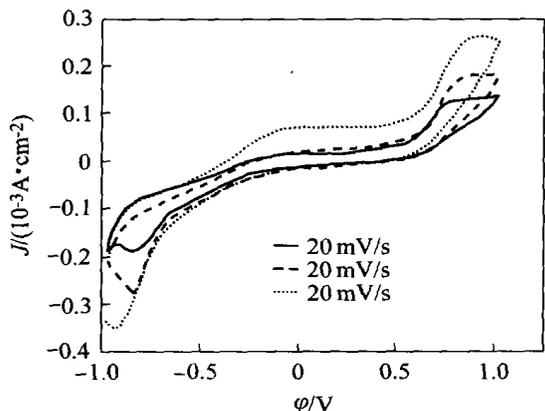


图2 脆硫锑铅矿电极在 0.001 mol/L 乙硫氮-饱和 Ca(OH)₂ 溶液中不同扫描速度时的循环伏安曲线

Fig. 2 Voltammograms for jamesonite electrode in saturated Ca(OH)₂ solution containing 0.001 mol/L diethyl dithiocarbamate at different scanning rates

的方向移动, 这是反应速度受电化学步骤控制的动力学特征^[16]。因此, 该反应是一个受电化学步骤控制的不可逆电极过程:

$$\varphi_p = (2.99 \times 10^5) n (cn_a)^{1/2} SD_0^{1/2} C_{Rv}^0 \quad (6)$$

图3所示为多次循环伏安图。第2次循环与第1次循环有点差别, 第3次循环与第2次循环的伏安曲线完全重合。-80 mV 处的阳极峰在第2次循环时更加明显, 电极表面覆盖的初生氧化物膜不很均匀, 需两次扫描才有恒定的形状, 因此对应的表面膜是电化学吸附膜; 800 mV 处阳极峰在第2次循环时形状不变, 对应的表面膜是电化学反应产生的氧化物沉淀盐的体相沉积; 峰电流密度减少, 与 PbD₂ 不能全部电化学分解有关。

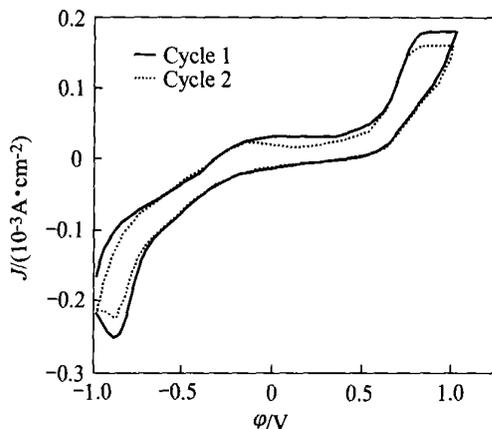


图3 脆硫锑铅矿电极在含 0.001 mol/L 乙硫氮的饱和 Ca(OH)₂ 溶液中的多次循环伏安图

Fig. 3 Multi-voltammograms for jamesonite electrode in saturated Ca(OH)₂ solution containing 0.001 mol/L diethyl dithiocarbamate at scanning rate of 50 mV/s

2.2 脆硫锑铅矿电极/水溶液界面结构随电位的变化

交流阻抗法可用于研究固体表面的腐蚀反应、吸附及界面膜结构^[17-21]。从图(4)可以看出, 不同电位下的脆硫锑铅矿, 其交流阻抗是一个电化学吸附反应的阻抗, 等效电路如图(6)(a)所示, 其中 R_r 为电荷传递步骤的反应电阻, C_a 为吸附物吸脱附步骤的容抗, C_d 为双电层电容, R_e 为溶液电阻。总阻抗的导纳(Y)为

$$Y = \frac{1}{R_r - j(\omega C_a)^{-1} + j\omega C_d} \quad (7)$$

整体上讲, 当电位介于 -378 mV 至 22 mV 时, 随着电位增大, 容抗弧增大, 相角增大, 电抗增大, 界面电容减小, 乙硫氮在电极表面产生化学吸附,

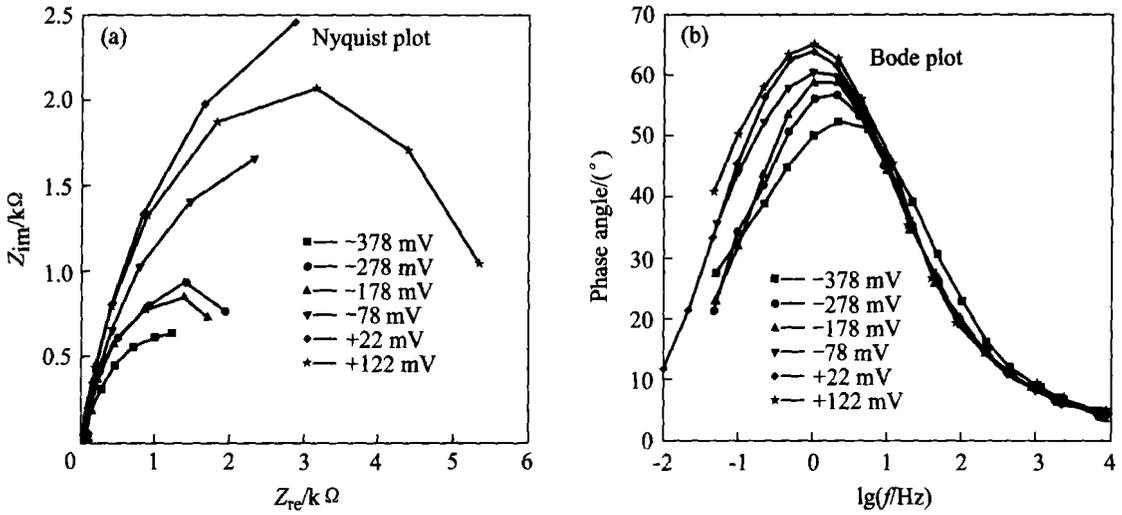


图4 脆硫锑铅矿电极在含 0.001 mol/L 乙硫氮的饱和 Ca(OH)₂ 溶液中的交流阻抗谱
 Fig. 4 EIS of jamesonite electrode in saturated Ca(OH)₂ solution containing 0.001 mol/L diethyl DDTC from -378 mV to 122 mV

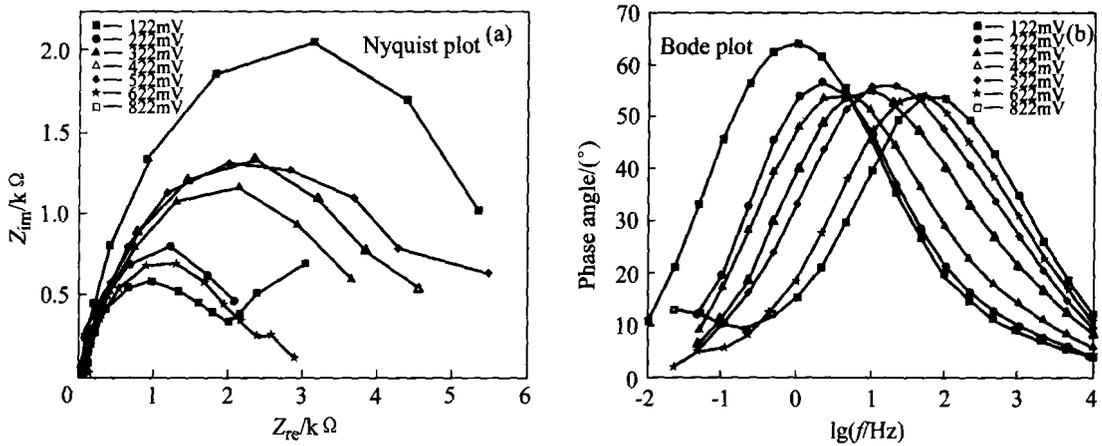


图5 脆硫锑铅矿电极在含 0.001 mol/L 乙硫氮的饱和 Ca(OH)₂ 溶液中的交流阻抗谱
 Fig. 5 EIS of jamesonite electrode in saturated Ca(OH)₂ solution containing 0.001 mol/L diethyl DDTC from 122 mV to 822 mV

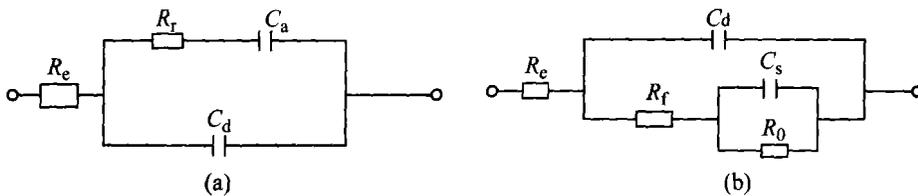


图6 脆硫锑铅矿在含 0.001 mol/L 乙硫氮的饱和 Ca(OH)₂ 溶液中的等效电路
 Fig. 6 Equivalent circuit for jamesonite electrode in saturated Ca(OH)₂ solution containing 0.001 mol/L diethyl dithiocarbamate

阻碍阳极过程, 使电化学电阻增大, 电容减小; 降低表面的腐蚀(氧化反应)速度使相角移向低频。

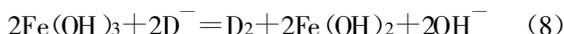
当电位介于 -278 至 -178 mV 时, 容抗弧变化

不大。此时 DDTC⁻ 阴离子的吸附量少, 覆盖度低; 这可能与 Ca(OH)⁺ 的吸附有关。之后, 容抗弧迅速增大, 乙硫氮的化学吸附量增加, 并发生电化学反应

应,形成钝化膜,造成界面电阻迅速增大而电容降低,这是阳极膜的增长阶段^[17],电位为22 mV时达到最大。该过程分别对应着循环伏安曲线中的反应(3)、(4)。

当电位介于22~222 mV时,容抗弧很快变小,电化学电阻降低很快,电容增大,电极过程为吸附钝化膜的迅速破裂阶段。这些结果与循环伏安曲线中(图3)相应电位区的形状有很好的对应关系。

当电位介于222~522 mV时,容抗弧又随电位的升高而增大,这由于电极表面脱附的PbD₂的氧化或在溶液中按式(8)的催化氧化形成了D₂,或离子交换形成了捕收剂-金属离子不溶性沉淀,它们有强烈地向矿物表面附着的趋势,造成容抗弧又随电位的升高而略有增大。当电位介于422~522 mV之间,尽管阳极电化学反应加剧,但D₂的量也增加,容抗弧增大不明显。从222 mV起,而相角变化不大,ω*增大,由于C_d=1/(ω*R_r),故电容有所减小,但其界面电阻仍比反应(4)所对应的界面电阻小,电容大。这说明离子交换形成的PdD₂、溶液催化氧化形成的D₂等氧化产物在矿物表面的附着是很差的,电极过程主要受电极表面的自身腐蚀电化学反应控制:



当电位大于522 mV时,Nyquist图明显出现两个容抗弧,Bode图中低频端出现新相角,即两个时间常数,意味着电极表面出现了两个电极过程,这是由于电极表面的氧化速度加快(相角移向高频),大量腐蚀产物如Fe(OH)₃、PbSO₄等在电极表面体相沉积,覆盖了部分电极表面并形成新相造成的。电位越高,这种现象越明显。此时等效电路如图6(b)所示,其中R_f为沉积膜中离子的迁移电阻,R₀=R_r-R_f,总的阻抗的导纳(Y)为

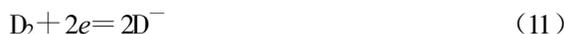
$$Y = \frac{1}{R_f} + \left(\frac{1}{R_r} - \frac{1}{R_f}\right) \times \frac{1}{1+j\omega\tau} \quad (9)$$

2.3 高碱高钙体系中铅锑铁锌复杂硫化矿浮选分离的可行性分析

在高碱高钙体系中,需要把脆硫锑铅矿从铁闪锌矿、磁黄铁矿、黄铁矿中通过电位调控浮选分离出来。铁闪锌矿、磁黄铁矿、黄铁矿在高碱高钙体系中因强烈氧化而不浮,这是高碱高钙体系的优点,下面将讨论高碱高钙体系中浮选应调控的电位范围。

假设DDTC的浓度为10⁻⁴ mol/L,式(10)和式(11)式的计算结果为0.18 V。高于此电位,浮选溶

液体系中D⁻将生成D₂。D₂的吸附自身不具有选择性,而且D₂在已氧化的矿物表面的附着性能差。



$$\varphi = -0.056 - 0.0591\text{ga}(\text{D}^-)$$

假设捕收剂-金属离子盐的氧化分解作为浮选上限,各种金属离子的总浓度为10⁻⁴ mol/L,通过热力学计算,PbD₂、FeD₂、SbOD和ZnD₂在高碱高钙体系中的分解电位分别为:0.264 V、-0.078 5V、-0.232 V和0.07 V。

从计算结果看,φ(PbD₂分解)>φ(D₂/D⁻),其他都小于捕收剂的氧化电位。因此应以0.18 V作为浮选电位上限。

根据上面脆硫锑铅矿的电化学研究结果:硫锑铅矿表面主要为吸附的PbD₂和元素硫(S⁰)等具有疏水性的物质并在22 mV左右形成了最强的钝化作用,使得界面电容最小;电位从+22 mV至222 mV,矿物表面的疏水性膜物质迅速破裂,界面电容增加,介电常数变大,界面亲水性增强;随着电位的继续升高,脆硫锑铅矿的电极过程受自身腐蚀反应控制,表面是一个不断产生亲水性离子和Fe(OH)₃沉积的过程。乙硫氮-饱和Ca(OH)₂水溶液体系中,电位调节控制在-178 mV~122 mV之间,最好控制在+22 mV。

由式(4)可以看出,脆硫锑铅矿的浮选下限约为-0.28 V;从界面结构研究看,浮选下限也在-0.28 V,但综合考虑FeD₂和ZnD₂在高碱高钙体系中的分解电位,比较适用的下限应为-78 mV。

磨矿介质中存在竞争吸附和微电池效应^[11],铁闪锌矿、磁黄铁矿生成的S⁰量将比较少,D⁻也将主要吸附在脆硫锑铅矿的表面。所以高碱高钙体系中的电位范围应控制在:-78 mV~122 mV。由于E>22 mV后,随着电位上升,矿物表面的乙硫氮-金属离子盐膜而破裂的速度很快,因此,实际控制电位宜小于约50 V,而且要求电位调整剂是不易对磁黄铁矿产生诱导浮选的试剂,宜采用Na₂SO₃,实际电位控制范围为:-78 mV~50 mV。

3 结论

乙硫氮与脆硫锑铅矿相互作用,在-80 mV左右,发生电化学反应,矿物表面主要为吸附的乙硫氮、PbD₂和元素硫(S⁰)等具有疏水性的物质并在22 mV左右形成了最强的钝化作用,使得界面电容最小;电位从+22 mV至222 mV,矿物表面的疏水性

膜物质迅速破裂, 界面电容增加, 介电常数变大, 界面亲水性增强。随着电位的继续升高, 脆硫锑铅矿的电极过程受自身腐蚀反应控制, 表面是一个不断产生亲水性离子和 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉积的过程。乙硫氮-饱和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 水溶液体系中, 若电位调节控制在 $-178 \sim 122 \text{ mV}$ 之间, 最好控制在 $+22 \text{ mV}$, 则脆硫锑铅矿应具有可浮性。高碱高钙体系中, 实际电位控制范围为: $-0.078 \sim 0.05 \text{ V}$ 。

REFERENCES

[1] 王淀佐. 浮选理论的新进展[M]. 北京: 科学出版社, 1992. 70 - 138.
WANG Dian-zuo. New Developments of Flotation Theory [M]. Beijing: Science Press, 1992. 70 - 138.

[2] QIU Guan-zhou, HU Yue-hua, QIN Wen-qing. International Workshop on Electrochemistry of Flotation of Sulfide Minerals—Honoring Professor Wang Dian-zuo for His 50 Years Working at Mineral Processing[C]. Trans Nonferrous Met Soc China, 2000, 10(special issue): 1 - 118.

[3] Buckley A N, Woods R. Relaxation of the lead-deficient sulfide surface layer on oxidized galena [J]. J Appl Electrochem, 1996, 26: 899 - 907.

[4] Buckley A N, Karavets I M, Shchukarev A V. Interaction of galena with hydrosulfide ions under controlled potential [J]. J Appl Electrochem, 1994, 24: 513 - 520.

[5] Wood R. 硫化矿浮选电化学[J]. 国外金属矿, 1993, 30(4): 10 - 28.
Wood R. Electrochemistry of sulfide mineral flotation [J]. Foreign Metal Minerals, 1993, 30(4): 10 - 28.

[6] Woods R. Chemisorption of thios on metal and metal sulfides [A]. Bockris J O M, Conway B E, White R E. Modern Aspects of Electrochemistry [C]. New York: Plenum Press, 1997. 401 - 453.

[7] Vaughan D J, Becker U, Wright K. Sulfide mineral surfaces: theory and experiment [J]. Int J Miner Process, 1997, 51(1): 1 - 14.

[8] 王淀佐, 胡岳华. 浮选溶液化学 [M]. 长沙: 湖南科技出版社, 1989. 274 - 330.
WANG Dian-zuo, HU Yue-hua. Solution chemistry of flotation [M]. Changsha: Hunan Science and Technology Press, 1989. 274 - 330.

[9] Guy P J, Trathar W J. The effects of oxidation and mineral interaction on sulfide flotation [A]. Fossberg K S E. Flotation of Sulfide Minerals [C]. Netherlands: Elsevier, 1985. 61 - 79.

[10] 顾帼华. 硫化矿磨矿-浮选体系中的氧化-还原反应与原生电位浮选 [D]. 长沙: 中南工业大学, 1998.

GU Guo-hua. Redox Reaction and Original Potential Flotation in the System of Ground-flotation of Sulfide Mineral [D]. Changsha: Central South University of Technology, 1998.

[11] 覃文庆. 硫化矿颗粒的电化学行为和电位调控浮选技术 [D]. 长沙: 中南工业大学, 1997.
QIN Wen-qing. Electrochemical Behaviors of Sulfide Mineral Particles and Potential-controlled Flotation Technology [D]. Changsha: Central South University of Technology, 1997.

[12] Richardson P E, Hu Q, Finkelstein N P, et al. An electrochemical method for the study of the flotation chemistry of sphalerite [J]. Int J Miner Process, 1994, 41(1): 71 - 76.

[13] Elsherief A E. The influence of cathodic reduction, Fe^{2+} and Cu^{2+} ions on the electrochemical dissolution of chalcopyrite in acidic solution [J]. Minerals Engineering, 2002, 15(4): 215 - 223.

[14] Vaughan D J, Becker U, Wright K. Sulfide mineral surfaces: theory and experiment [J]. Int J Miner Process, 1997, 51(1): 1 - 14.

[15] 顾帼华, 胡岳华, 邱冠周, 等. 方铅矿高碱浮选流程的电化学 [J]. 矿冶工程, 2002, 22(1): 52 - 55.
GU Guo-hua, HU Yue-hua, QIU Guan-zhou, et al. Electrochemistry of galena in high alkaline flotation [J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2002, 22(1): 52 - 55.

[16] 周仲柏, 陈永言. 电极过程动力学基础教程 [M]. 武汉: 武汉大学出版社, 1989. 252 - 280.
ZHOU Zhong-bai, CHEN Yong-yan. Basic Theory and Principle of Electrode Process Kinetics [M]. Wuhan: Wuhan University Press, 1989. 252 - 280.

[17] 史美伦. 交流阻抗谱原理及应用 [M]. 北京: 国防工业出版社, 2001. 307 - 348.
SHI Mei-lun. Principle and Application of AC Impedance Spectra [M]. Beijing: National Defense Industrial Press, 2001. 307 - 348.

[18] 杨怀玉, 陈家坚, 曹楚南, 等. H_2S 水溶液中的腐蚀与缓蚀作用机理的研究-碳钢在碱性 H_2S 溶液中的阳极钝化及钝化膜破裂 [J]. 中国腐蚀与防护学报, 2000, 20(1): 8 - 14.
YANG Huai-yu, CHEN Jia-jian, CAO Chu-nan, et al. Study on corrosion and inhibition mechanism in H_2S aqueous solution—passivity and passive film breakdown of carbon steel under anodic polarization in alkaline solution containing H_2S [J]. The Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection, 2000, 20(1): 8 - 14.

[19] 程玉峰, 杜元龙, 曹楚南. Na_2SO_4 溶液中环己胺的缓蚀机理及其吸附与脱附行为 [J]. 中国腐蚀与防护学报, 1997, 17(2): 142 - 145.
CHENG Yu-feng, DU Yuan-long, CAO Chu-nan. Inhibition

- and adsorption/desorption of cyclohexylamine phosphate in Na_2SO_4 solution[J]. The Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection, 1997, 17(2): 142-145.
- [20] 王建明, 曹楚南, 林海潮. 酒石酸铅对锌在碱液中的缓蚀作用及其与四丁基溴化铵的协同效应[J]. 中国腐蚀与防护学报, 1997, 17(1): 36-39.
- WANG Jian-ming, CAO Chu-nan, LIN Hai-chao. Inhibition and synergistic effect of lead tartrate with tetrabutylammonium bromide for zinc in alkaline solution[J]. The Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection, 1997, 17(1): 36-39.
- [21] 宋光铃, 曹楚南, 林海潮. 电化学控制条件下不可逆电极交流阻抗的统一换算电路和电化学参数解析[J]. 中国腐蚀与防护学报, 1994, 8(2): 113-122.
- SONG Guang-ling, CAO Chu-nan, LIN Hai-chao. General circuit for EIS of an irreversible electrode under electrochemical step control and parameters analysis[J]. The Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection, 1994, 8(2): 113-122.

(编辑 龙怀中)