

碱性条件下黄铁矿氧化浸出及其动力学研究

李昊, 胡凯光*, 杜林海, 舒倪楚庭, 黄一鸣, 王欢欢, 瞿瑞

(南华大学 资源环境与安全工程学院, 湖南 衡阳 421001)

摘 要:为探究黄铁矿在碱性条件下的浸出情况及动力学规律,通过加压碱浸试验,分析矿石粒径、浸出液 pH、浸出温度和氧分压等因素对黄铁矿氧化浸出的影响,并采用收缩核模型对黄铁矿浸出过程进行动力学分析。结果表明:温度和浸出液 pH 对黄铁矿浸出率的影响显著;在粒径为 $-140\ \mu\text{m}$ 、固液比为 1 : 20、氧分压为 0.8 MPa、pH 值为 13、浸出温度为 70 °C、浸出时间为 6 h 的条件下,黄铁矿的氧化浸出率可达 14.72%;浸出过程主要受固态产物层扩散控制,遵循动力学模型 $1-3(1-x)^{2/3}+2(1-x)=kt$,浸出反应的表现活化能为 14.321 kJ/mol。

关键词:黄铁矿;浸出率;碱浸;动力学

中图分类号:TD982

文献标志码:A

文章编号:1672-9102(2022)03-0061-06

On Pyrite Leaching and Its Kinetics Under Alkaline Conditions

LI Hao, HU Kaiguang, DU Linhai, SHU Nichuting, HUANG Yiming, WANG Huanhuan, QU Rui

(School of Resources, Environment and Safety Engineering, University of South China, Hengyang 421001, China)

Abstract: Through the pressurized alkali leaching experiment, the influence of ore particle size, leaching solution pH, leaching temperature and oxygen partial pressure on the oxidative leaching of pyrite is analyzed, and the kinetics analysis of pyrite leaching process is carried out by using the model of shrinking core model. Results show that temperature and pH have significant influence on the leaching rate of pyrite. When the particle size is $-140\ \mu\text{m}$, solid-liquid ratio is 1 : 20, oxygen partial pressure is 0.8 MPa, pH is 13, leaching temperature is 70 °C, and leaching time is 6 h, oxidator leaching rate of pyrite can reach 14.72%. The leaching process is mainly controlled by diffusion of solid product layer and follow $1-3(1-x)^{2/3}+2(1-x)=kt$ kinetic model. The apparent activation energy of leaching reaction is 14.321 kJ/mol.

Keywords: pyrite; leaching rate; alkaline leaching; kinetics

黄铁矿是自然界中分布最广泛的一种金属硫化矿物^[1-3],常与其他金属矿石共生或伴生^[4-5],其氧化性质与矿石浸出效果关系密切。酸性条件下关于黄铁矿的氧化机理及其动力学,前人已经进行了大量的研究^[6-8],系统地探索了温度、酸度、溶解氧、溶液氧化还原电位等因素对黄铁矿氧化浸出的影响。然而碱性条件下关于黄铁矿的氧化浸出及其动力学的研究还较少。Bidari 等^[9]探究了碱性条件下方解石和白云石对黄铁矿氧化浸出的影响,结果表明方解石和白云石的存在会抑制黄铁矿的氧化浸出;Goldhaber^[10]发现黄铁矿在碱性溶液中被氧化时,产生的含硫化合物的稳定性主要受浸出液 pH 影响;Koslides^[11]与 Melashvili 等^[12]的研究表明,赤铁矿是黄铁矿在碱性条件下氧化的主要产物。

基于上述研究基础,本文对黄铁矿开展氧化浸出试验,探讨浸出液 pH、氧分压、温度和粒径对黄铁矿氧化浸出的影响。以收缩模型为依据,研究黄铁矿浸出过程中的动力学规律,通过控制矿石中黄铁矿的氧

化分解程度,达到降低矿石耗碱量的目的,对碱法浸出某些碳酸盐型铀矿石的生产过程具有一定的指导作用,对硫代硫酸盐法浸出卡林型金矿也有一定参考价值。

1 试验材料与方法

1.1 试验材料

本试验所用材料主要为黄铁矿,粒径为 1~3 mm,呈立方体状,表面光滑,有淡黄色光泽。试验材料黄铁矿的化学成分分析结果分别如图 1 和表 1 所示。由 X 射线荧光光谱法(X-ray fluorescence, XRF)分析结果可知,黄铁矿中 Fe、S 含量较高,其他杂质元素主要为 Ca。X 射线衍射(X-ray diffraction, XRD)分析结果表明,试验材料中主要矿物为 FeS_2 ,脉石矿物较少。

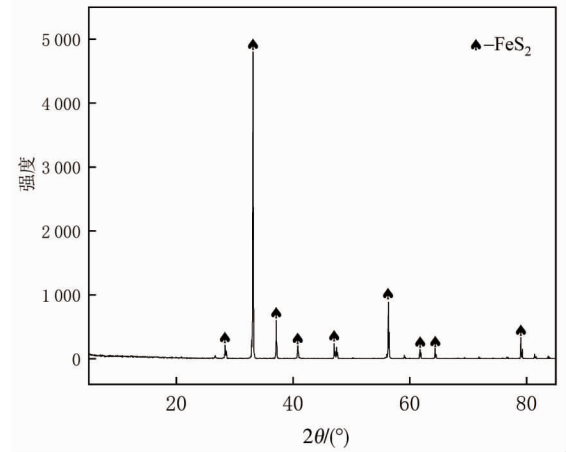


图 1 黄铁矿 XRD 分析结果

表 1 黄铁矿 XRF 分析结果(质量分数)

元素	Fe	S	Ca	Si	Ti	Al	Mg	Pd	Others
质量分数	39.71	47.45	4.08	3.40	3.32	0.72	0.37	0.51	0.44

1.2 试验药剂及设备

主要试验设备:HT-500FC 型磁力搅拌釜、85-2A 型磁力搅拌器、PHS-25 型酸度计、101-3 型恒温干燥箱、FA104 型电子天平。

主要试验药剂:氢氧化钠(AR)、盐酸、碳酸钠(AR)。

1.3 试验方法

1.3.1 制样方法

为避免机械破碎时产生的高温对 FeS_2 性质的影响,本试验采用陶瓷研钵破碎黄铁矿,按试验需求过筛后用 1 mol/L 的稀盐酸搅拌洗涤 10 min,再用蒸馏水洗涤 3 次后放入 80 °C 的烘箱烘干 2 h。

1.3.2 试验方法

取 5 g 矿样放入磁力搅拌釜中,加入碳酸钠溶液搅拌均匀,用氢氧化钠饱和液调节矿浆 pH 值后开始加热。待矿浆温度升至预定温度后,通入氧气并开始搅拌,每 1 h 取样并调节溶液 pH 值(± 0.1)。

1.3.3 黄铁矿浸出率的确定

黄铁矿浸出率通过测定浸出液中硫酸盐浓度确定。黄铁矿与碳酸钠反应式为



黄铁矿浸出率计算式为

$$x = (\rho - \rho_i) / \rho \quad (2)$$

式中: x 为黄铁矿浸出率; ρ 为黄铁矿完全氧化后溶液中硫酸盐浓度; ρ_i 为在 t 时刻测得的溶液中硫酸盐浓度。

2 结果与讨论

2.1 粒径对黄铁矿氧化浸出的影响

在温度 70 °C、pH=13、氧分压 0.4 MPa、转速 1 000 r/min、固液比 1:20 的条件下,分别取粒径为-75, -100, -140 和 -280 μm 的矿石样品进行氧化浸出试验。试验结果如图 2 所示。

由图 2 可知:黄铁矿粒径与浸出率呈负相关关系。当粒径为-280 μm 时,由于粒径越大,单位质量矿石比表面积越小,且矿石颗粒较大不易充分悬浮于溶液中,导致矿石与氧气接触不充分,此时黄铁矿浸出率仅为 4.6%;粒径为-75 μm 时,矿石颗粒与浸出剂接触面积增加,与氧气接触更加充分,此时浸出率最高;

当粒径为 $-100\ \mu\text{m}$ 和 $-140\ \mu\text{m}$ 时,两组试验黄铁矿浸出率变化趋势大致相同,浸出率变化不明显.综合考虑后续固液分离及浸出情况,后续试验的矿石粒径定为 $-140\ \mu\text{m}$.

2.2 温度对黄铁矿氧化浸出的影响

在粒径 $-140\ \mu\text{m}$ 、 $\text{pH}=13$ 、氧分压 $0.4\ \text{MPa}$ 、转速 $1\ 000\ \text{r/min}$ 、固液比 $1:20$ 的条件下,控制反应温度为 $30, 50, 70$ 和 $90\ ^\circ\text{C}$ 分别进行黄铁矿氧化浸出试验,考察温度对黄铁矿氧化浸出的影响.试验结果如图3所示.

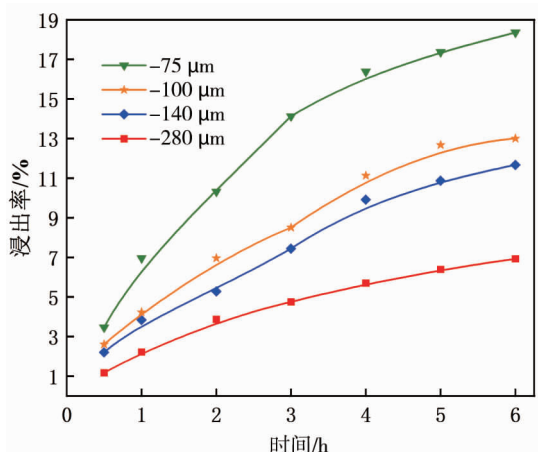


图2 粒径对黄铁矿氧化浸出的影响

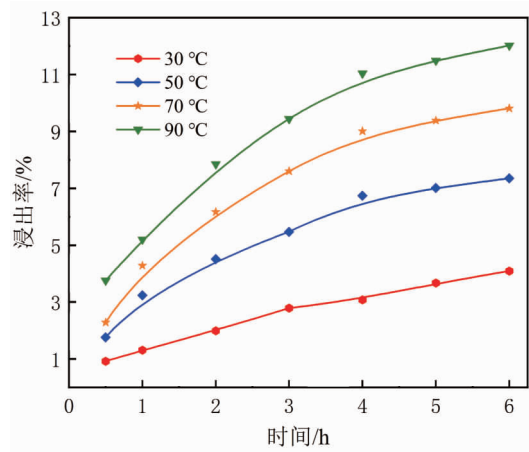


图3 温度对黄铁矿氧化浸出的影响

由图3可知:温度与黄铁矿的浸出率呈正相关关系.温度升高可有效降低矿石反应的活化能^[13],同时加快矿石颗粒的布朗运动,有利于矿石与浸出剂接触和反应.因此,黄铁矿的浸出率随温度升高而升高.

2.3 氧分压对黄铁矿氧化浸出的影响

在粒径 $-140\ \mu\text{m}$ 、温度 $70\ ^\circ\text{C}$ 、 $\text{pH}=13$ 、转速 $1\ 000\ \text{r/min}$ 、固液比 $1:20$ 的条件下,选取氧分压分别为 $0.4, 0.6, 0.8$ 和 $1.0\ \text{MPa}$ 进行试验,探究氧分压对黄铁矿氧化浸出的影响.试验结果如图4所示.

由图4可知:黄铁矿的浸出率随氧分压升高而升高.黄铁矿浸出反应过程中,溶解氧是主要的氧化剂,氧分压升高,溶液中含氧量上升,促进反应向正向进行.但由于氧气在碱性溶液中溶解度有限^[14],随着氧分压升高,黄铁矿浸出率增加幅度逐渐减小.因此,选择氧分压为 $0.8\ \text{MPa}$ 作为后续试验条件.

2.4 浸出液 pH 对黄铁矿浸出的影响

在矿石粒径 $-140\ \mu\text{m}$ 、浸出温度 $70\ ^\circ\text{C}$ 、氧分压 $0.8\ \text{MPa}$ 、转速 $1\ 000\ \text{r/min}$ 、固液比 $1:20$ 的条件下,调节矿浆的 pH 值为 $13, 12, 11$ 和 10 分别进行黄铁矿氧化浸出试验.试验结果如图5所示.

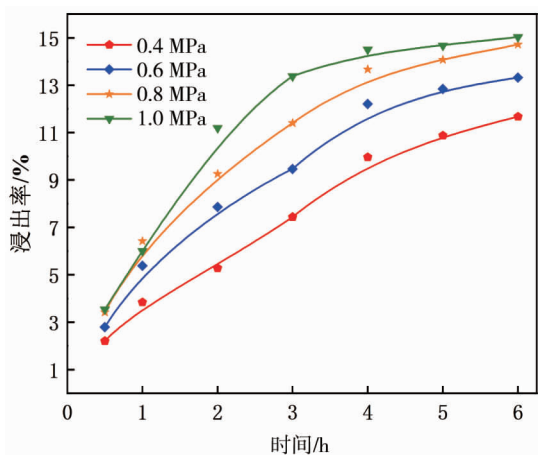


图4 氧分压对黄铁矿氧化浸出的影响

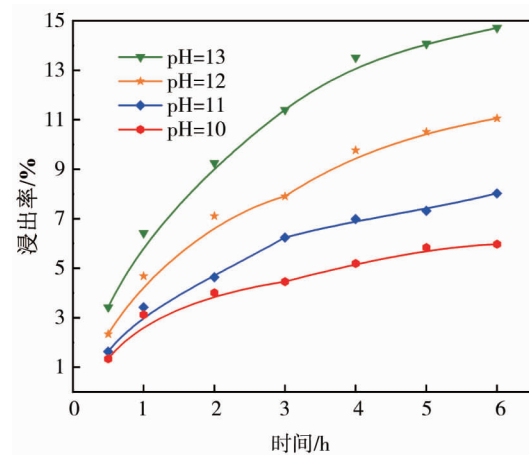


图5 浸出液 pH 对黄铁矿氧化浸出的影响

由图5可知:浸出液 pH 对黄铁矿的浸出率影响显著.由于黄铁矿氧化过程实质上是发生电化学反应^[15],根据电化学反应机理可知,当矿石本身的静电位低于溶液电位时,矿石才会发生氧化反应.而矿石

自身的静电位随着溶浸液 pH 的升高而降低^[16],因此黄铁矿的浸出率随浸出液 pH 升高而增加。

3 浸出动力学

3.1 浸出动力学模型

黄铁矿的氧化浸出过程是一个多相反应过程,发生于固-液-气界面.黄铁矿结构致密,反应过程中粒径大小基本保持不变,可以采用收缩核模型对其进行动力学分析.根据收缩核模型的相关理论^[17],控制方式主要有固态产物层扩散控制和表面化学反应控制这2种,其动力学方程分别如式(3)和式(4)所示。

$$1-3(1-x)^{2/3}+2(1-x)=kt. \quad (3)$$

$$1-(1-x)^{1/3}=kt. \quad (4)$$

式中: x 为不同时刻各温度条件下黄铁矿的浸出率,通过浸出试验确定,%; k 为动力学模型反应速率常数; t 为黄铁矿的浸出时间,h.

3.2 浸出动力学分析

为确定浸出过程中黄铁矿的动力学参数,在 pH=13、固液比为 1:20、氧分压 0.8 MPa、粒径-75 μm 和转速 1 000 r/min 的条件下开展浸出试验.试验结果如图 6 所示。

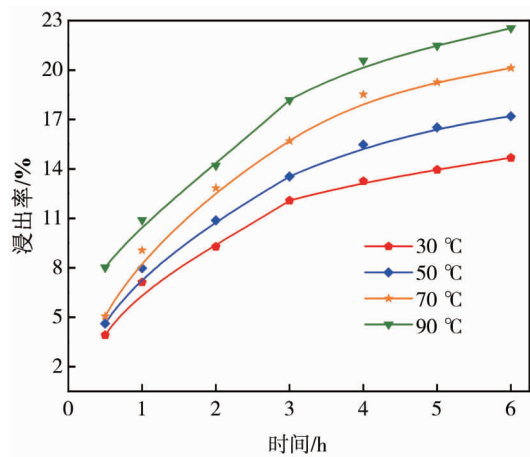


图6 温度对黄铁矿浸出的影响

将图 6 中的数据分别代入式(3)和式(4)进行线性拟合,拟合结果如图 7 和图 8 所示,其中拟合直线的斜率即为 k 值.相关参数如表 2 所示。

由图 7、图 8 和表 2 可知:黄铁矿在不同温度下,式(3)拟合获得的相关系数 R^2 均大于 0.99,显著优于式(4)拟合所获得的相关系数.这表明 $1-3(1-x)^{2/3}+2(1-x)$ 与黄铁矿的浸出时间 t 呈良好的线性关系,其浸出过程受固体产物层控制。

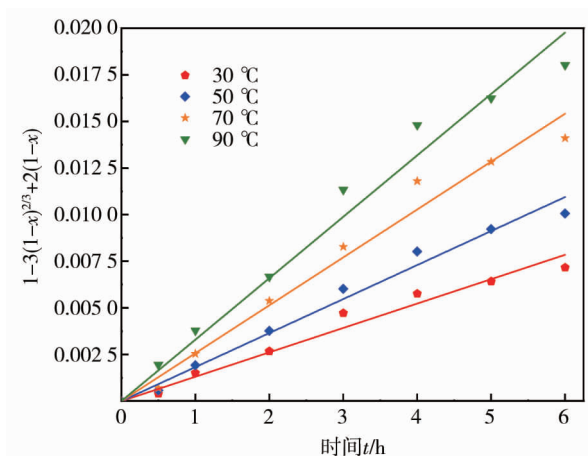


图7 $1-3(1-x)^{2/3}+2(1-x)$ 与浸出时间 t 的关系

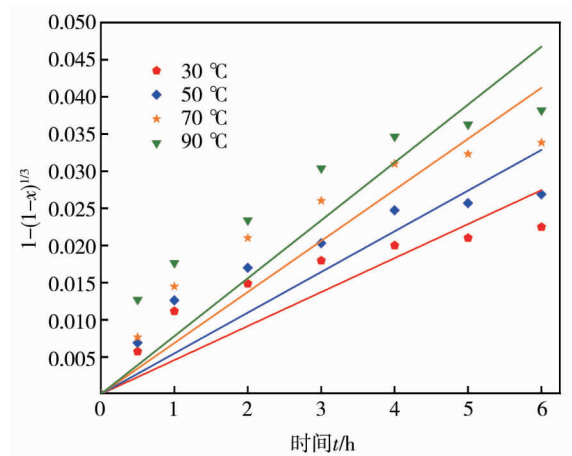


图8 $1-(1-x)^{1/3}$ 与浸出时间 t 的关系

表 2 模型参数及拟合结果

温度/℃	固态产物层扩散控制 $1-3(1-x)^{2/3}+2(1-x)$		表面化学反应速率控制 $1-(1-x)^{1/3}$	
	反应速率 k	相关系数 R^2	反应速率 k	相关系数 R^2
30	0.001 31	0.994 09	0.010 09	0.944 78
50	0.001 82	0.994 22	0.011 93	0.950 35
70	0.002 57	0.992 17	0.014 20	0.949 57
90	0.003 29	0.991 79	0.016 18	0.943 26

在化学反应中,还可以通过计算表观活化能来确定反应的主要控制模型.表观活化能根据 Arrhenius 定理计算,其计算公式为

$$\ln k = \ln A - E_a / RT.$$

(5)

式中: k 为表观反应速率常数; A 为频率因子; E_a 为表观活化能,kJ/mol; T 为浸出反应温度,K; R 为理想气体常数, $R=8.314 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$.

当 $8 \text{ kJ/mol} < E_a < 20 \text{ kJ/mol}$ 时,浸出反应受固态产物层扩散控制;当 $40 \text{ kJ/mol} < E_a < 300 \text{ kJ/mol}$ 时,浸出反应受表面化学反应速率控制^[18-19].将反应速率常数 k 的对数与反应温度 T 的倒数进行线性拟合,得到拟合结果如图 9 所示.根据拟合结果计算表观活化能 $E_a = 14.321 \text{ kJ/mol}$,计算结果表明浸出反应受固态产物层控制,与动力学模型拟合结果一致.

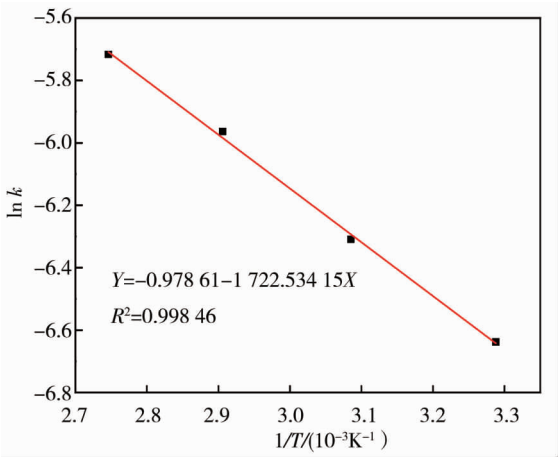


图 9 $\ln k$ 与 $1/T$ 的线性拟合关系

4 结论

- 1)在各项影响因素中,温度和浸出液 pH 对黄铁矿浸出率的影响最显著.采用碱法浸出的矿石中黄铁矿含量较高时,可以通过控制浸出液 pH 和温度来降低耗碱量.
- 2)黄铁矿的氧化浸出动力学符合固态产物层扩散控制模型,浸出反应速率主要受固态产物层扩散控制.

参考文献:

[1] BARRIE C D, BOYCE A J, BOYLE A P, et al. Growth controls in colloform pyrite[J]. American Mineralogist, 2009, 94 (4): 415-429.

[2] RICKARD D, LUTHER G W. Chemistry of Iron Sulfides[J]. Chemical Reviews, 2007, 107(2): 514-562.

[3] 高凤,李和平,徐丽萍,等.黄铁矿形貌标型特征的研究进展[J].矿物学报,2014,34(3):379-384.

[4] FORBES E, SMITH L, VEPSALAINEN M. Effect of pyrite type on the electrochemistry of chalcopyrite/pyrite interactions[J].

- Physicochemical Problems of Mineral Processing, 2018, 54(4):1116–1129.
- [5] HUAI Y Y, PLACKOWSKI C, PENG Y J. The galvanic interaction between gold and pyrite in the presence of ferric ions[J]. Minerals Engineering, 2018, 119: 236–243.
- [6] TABELIN C B, CORPUZ R D, IGARASHI T, et al. Acid mine drainage formation and arsenic mobility under strongly acidic conditions: Importance of soluble phases, iron oxyhydroxides/oxides and nature of oxidation layer on pyrite[J]. Journal of Hazardous Materials, 2020:122844.
- [7] 武彪,温建康,王淀佐.黄铁矿表面 XPS 分析与生物浸出机制研究[J].稀有金属,2017,41(6):720–724.
- [8] 伍赠玲.黄铁矿对硫砷铜矿化学浸出的促进作用[J].中国有色金属学报,2018,28(11):2376–2382.
- [9] BIDARI E, AGHAZADEH V. Pyrite oxidation in the presence of calcite and dolomite: Alkaline leaching, chemical modeling and surface characterization [J].Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2018, 28(7): 1433–1443.
- [10] GOLDBABER M B. Experimental study of metastable sulfur oxyanion formation during pyrite oxidation at pH 6–9 and 30 °C [J]. American Journal of Science, 1983, 283: 193–217.
- [11] KOSLIDES T, CIMINELLI V S T. Pressure oxidation of arsenopyrite and pyrite in alkaline solutions[J]. Hydrometallurgy, 1992, 30(1/2/3): 87–106..
- [12] MELASHVILI M, FLEMING C, DYMOV I, et al. Dissolution of gold during pyrite oxidation reaction [J]. Minerals Engineering, 2016, 87: 2–9.
- [13] 刘康,向秋林,师留印,等.铀钼矿硫酸焙烧提取铀钼[J].中国有色金属学报,2019,29(4):858–863.
- [14] BURKIN A R, EDWARDS A M. The formation of insoluble iron oxide coatings during the alkali pressure leaching of pyrite [J]. Proceedings of 6th International Congress of Mineral Processing, Cannes, France. 1963, 26: 159–167.
- [15] BAILEY L K, PETERS E. Decomposition of pyrite in acids by pressure leaching and anodization: the case for an electrochemical mechanism[J]. Canadian Metallurgical Quarterly, 1976,15(4):333–344.
- [16] 牛晓鹏.方铅矿、黄铜矿和黄铁矿表面氧化与可浮性研究[D].北京:中国科学院过程工程研究所,2019.
- [17] WANG H H, LI G Q, ZHAO D, et al. Dephosphorization of high phosphorus oolitic hematite by acid leaching and the leaching kinetics[J]. Hydrometallurgy, 2017, 171: 61–68.
- [18] ANTONIJEVI M M, DIMITRIJEVI M, JANKOVI Z. Leaching of pyrite with hydrogen peroxide in sulphuric acid [J]. Hydrometallurgy, 1997, 46(1/2): 71–83.
- [19] ASHRAF M, ZAFAR Z I, ANSARI T M. Selective leaching kinetics and upgrading of low-grade calcareous phosphate rock in succinic acid[J]. Hydrometallurgy, 2005, 80(4): 286–292.