

砷黄铁矿在催化氧化酸浸体系中的反应^①

魏晓娜 夏光祥

(中国科学院化工冶金研究所, 北京 100080)

摘 要

着重研究了砷黄铁矿在 $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-O}_2$ 水溶液体系中氧化酸浸的动力学规律, 考察了反应过程中产物分布、操作变数及几种添加物对氧化浸取速率的影响。研究表明硝酸浓度、初始酸度和粒度是控制体系反应速率最重要的因素; 反应产物 S^0 的形成并不影响氧化反应的继续进行。实验结果可用收缩未反应芯模型 $1 - (1 - \alpha)^{1/3} = kt$ 来表达; 测得的体系表观活化能值为 23.6 kJ/mol 。

关键词: 砷黄铁矿 催化氧化酸浸

砷黄铁矿(FeAsS)和黄铁矿(FeS_2)是两种常见的难冶金矿中的载金矿物。国外学者^[1]对在 $130\sim 180^\circ\text{C}$ 、 1000 kPa 氧分压下, 用酸浸法处理 FeAsS 的动力学进行了研究, 认为其氧化过程遵循表面反应控制的收缩未反应芯模型。中国科学院化工冶金研究所开发的催化氧化酸浸预处理难冶金矿法^[2], 反应在 100°C 下进行, 引入的催化系统是由浓度为 0.11 mol/L 的稀硝酸及结构为多极性基团的表面活性剂木质素磺酸钠(NaL)组成。本工作即是对 FeAsS 在这一体系中的反应进行初步研究。

1 实验

所用试料 FeAsS 含 $26.91\% \text{ Fe}$ 、 $34.24\% \text{ As}$ 和 $13.81\% \text{ S}$, 纯度 74.4% , 样品粒度 $98\% \sim 360$ 目。所用试剂, 除 NaL 为工业品外, 均为分析纯试剂。

实验在容积为 2 L 的钛高压釜内进行。氧耗数据可由间歇充气而得, 与分析配合可准确用氧耗表达反应过程。

滤液中的 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 用容量法测定, As (III)及 As (V)用阴离子摄谱仪测定, 滤渣中的

S^0 用 CCl_4 萃取重量法测定。

2 结果及分析

反应产物变化与浸取反应时间关系如图1所示。结果表明: 由于有硝酸的存在, 铁转化率约为 25% 后, 溶液中无 Fe^{2+} 存在; 反应过程中, S^0 产率(生成的元素硫占转化硫的百分比)在 $50\% \sim 55\%$; 转化的砷大多数以 $+3$ 价态存在, 其与五价砷的相对含量随时间而有所变化; 总砷溶解率低于总铁, 这与文献^[3]报导一致。铁转化率与时间成抛物线关系, 而其 $1 - (1 - \alpha)^{1/3}$ 与 kt 成直线关系, 说明反应速率过程符合无产物层的收缩核心模型。

从显微照相及电镜扫描可知, FeAsS 生成的 S^0 没有包裹矿粒。所以, 加入少量的 NaL , 反应速率无变化; 继续增加 NaL 的用量, 由于其在颗粒表面吸附量的增加, 占据更多的表面活性位置, 反而不利于反应。

搅拌转速在 $400 \sim 1000 \text{ r/min}$ 及氧化平均分压在 $500 \sim 1500 \text{ kPa}$ 变化时, 均不影响反应速率, 表明物理扩散过程并非 FeAsS 氧化速率的控制步骤。

^① 国家自然科学基金资助项目 收稿日期: 1992年12月9日; 修回日期: 1993年6月15日

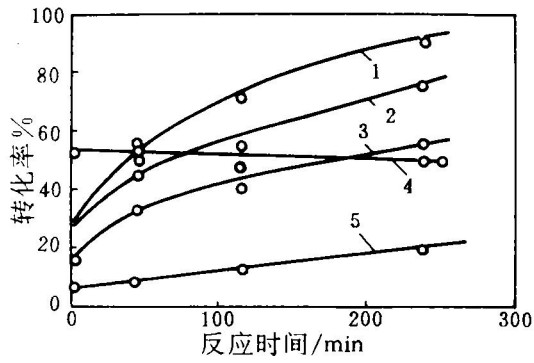


图1 反应产物变化与时间的关系

1— Fe^{3+}/Fe ; 2— $(\text{As(V)} + \text{As(III)})/\text{As}$;
3— $\text{As(III)}/\text{As}$; 4— S^0/S ; 5— $\text{As(V)}/\text{As}$

初始酸度保持为 0.45 mol/L, 变化硝酸浓度 0~0.267 mol/L 时, 从图 2 可知: 即使在纯 H_2SO_4 水溶液系统中, FeAsS 也具有一定的反应速率; 加入一定量的硝酸, 速率很快增加。从不同温度下硝酸浓度对反应速率的影响可知, 随着温度的上升, 硝酸浓度对反应速率的影响下降。

H^+ 浓度控制在 0.16~0.51 mol/L 范围内变化, HNO_3 浓度为 0.114 mol/L 时结果见图 3: 当初始 H^+ 浓度大于 0.30 mol/L 时, 酸度对氧耗速率无明显影响; 而当 H^+ 浓度小于 0.30 mol/L 时, 氧耗速率则随初始酸度的降低而明显升高。这与文献[1]得出的 FeAsS 反应机理

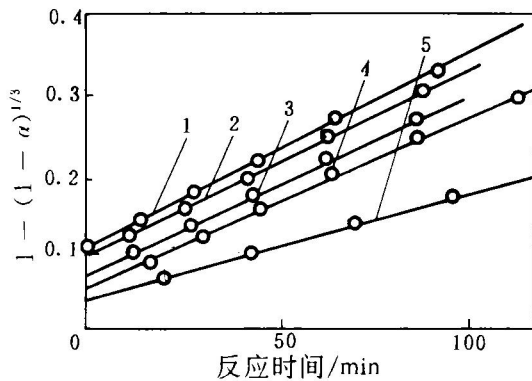


图2 110 °C时硝酸浓度对反应速率的影响

1—0.114 mol/L HNO_3 ; 2—0.076 mol/L HNO_3 ;
3—0.038 mol/L HNO_3 ; 4—0.019 mol/L HNO_3 ;
5—0 mol/L HNO_3

相符。

图 4 实验结果说明, 反应速率与粒径的倒数成正比。试样反应前后显微镜观察也说明矿粒径是缩小。

由图 5 求出反应表观活化能为 23.6 kJ/mol, 比一般的化学反应控制的活化能低。但物检结果, 没有发现有硫的扩散层存在。在实验条件范围内, FeAsS 的氧化酸浸速率与氧分压、搅拌转速、 NaL 量及初始粒径的关系都表明 FeAsS 的氧化反应并非扩散控制。反应体系的表观活化能较低, 可能是由于体系中硝酸的行为很复杂, 这方面还有待于深入研究。

Fe^{3+} 以 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 的形式加入, 浓

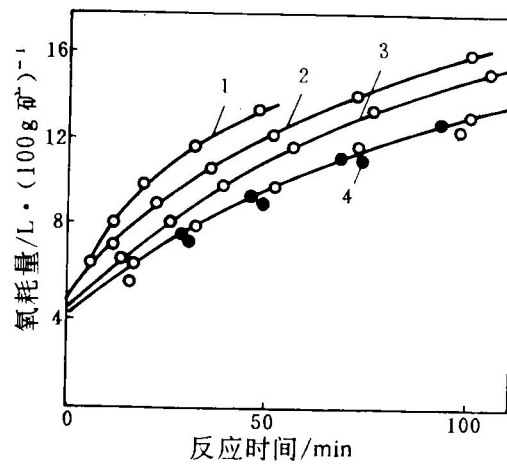
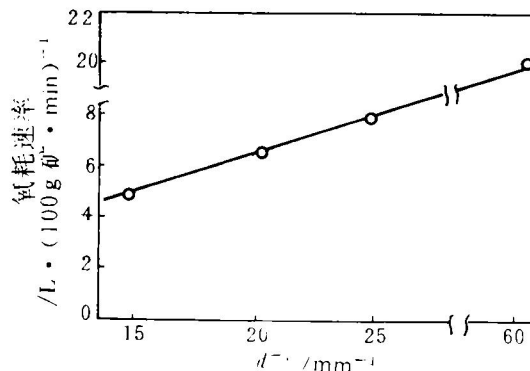


图3 初始酸度对氧耗速率的影响

1—0.16 mol/L H^+ ; 2—0.21 mol/L H^+ ;
3—0.26 mol/L H^+ ; 4—0.31 mol/L H^+ ; 5—0.51 mol/L H^+

图4 反应速率与初始粒径(d)的关系

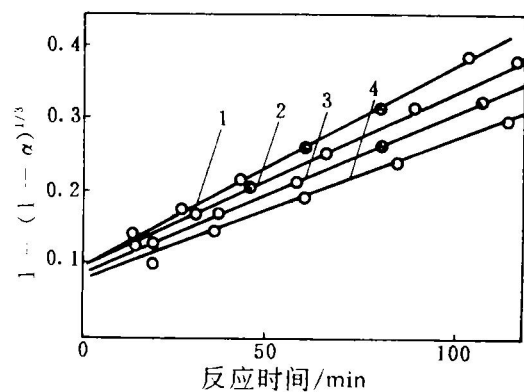


图5 FeAsS 的温度效应

1—110 °C; 2—100 °C; 3—95 °C; 4—90 °C

度控制在 $0 \sim 0.0098 \text{ mol/L}$; Cu^{2+} 以 $\text{CuSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的形式加入, 浓度控制在 $0 \sim 0.0080 \text{ mol/L}$ 。实验表明, Fe^{3+} 和 Cu^{2+} 对浸取速率无影响。

3 讨论

由于 FeAsS 氧化电位较低, 即使在 H_2SO_4 水溶液系统中, 也有一定的反应速率。加入硝酸后, 由于硝酸的催化作用, 体系反应速率增加: 如 100°C 时, 加入 0.08 mol/L 硝酸, 反应达同样的转化率时间则缩短一倍, 在 90°C 时则缩短两倍。由于存在 HNO_3 , FeAsS 的行为与在纯 H_2SO_4 体系不同。在后者中, 速率与氧分压的一次幂成正比; 有 HNO_3 时, 速率与氧分压无关。这样, FeAsS 在 $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-O}_2$ 水溶液体系中的氧化反应可以在较低的操作压力下进行, 而无需要求较高的压力。

在 H_2SO_4 系统中, 增加酸度时可提高速率; 有 HNO_3 时, 酸度降低反而极有利于反应速率的增加。因此, FeAsS 在 $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-O}_2$ 水溶液中的浸取反应就可以在较低酸度进行。所以, FeAsS 在 $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-O}_2$ 水溶液体系中的氧化优于其在 $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-O}_2$ 水溶液体系中的氧化, 主要表现在: 反应速率高, 反应氧分压低。

FeS_2 的活化能值为 38.5 kJ/mol , 而 FeAsS 的仅为 23.6 kJ/mol , 这说明 FeS₂ 比 FeAsS 难于氧化; FeS_2 的速率受酸度的影响很小, 有别于 FeAsS。FeS₂ 和 FeAsS 在 100°C 的 $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-O}_2$ 水溶液体系中, 其速率与硝酸浓度的关系相似, 但 FeS_2 的浸取速率受 HNO_3 浓度变化的影响比 FeAsS 受的影响大。

显然, 当含有 FeS₂ 及 FeAsS 的金精矿进行催化氧化酸浸预处理, 可推论其操作条件主要受 FeS₂ 的制约。

4 结论

(1) FeAsS 在 $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-O}_2$ 水溶液体系中的氧化反应动力学结果可用 $1 - (1 - \alpha)^{1/3} = kt$ 来拟合。

(2) 反应体系的表观活化能为 23.6 kJ/mol 。反应速率与搅拌速率、氧分压及 Cu(II) 、 Fe(III) 的加入无关, 与颗粒的初始粒径成反比。

(3) 增加硝酸浓度, FeAsS 的氧化速率也跟着增加; 在高初始酸度 ($> 0.30 \text{ mol/L}$) 时, 增加酸度, 对氧化速率无明显影响; 当初始酸度低于 0.3 mol/L 时, 降低体系的酸度反而增加氧化反应速率。

(4) 反应体系的初始酸度、温度以及粒径是控制反应速率最重要的因素。当预处理含 FeAsS 及 FeS₂ 的金精矿时, 操作条件主要受 FeS₂ 制约。

参考文献

- 1 Papangelakis V G, Demopoulos G P. Cat Metall Quart, 1990, 29(1): 1—12.
- 2 夏光祥等. CN 87104242. 8.
- 3 Kunbozarov A K et al. Chemical Abstracts, 1984, 100: 145714d.