

拜耳法高温溶出条件下黄铁矿的反应行为

李小斌, 李重洋, 齐天贵, 周秋生, 刘桂华, 彭志宏

(中南大学 冶金科学与工程学院 难冶有色金属资源高效利用国家工程实验室, 长沙 410083)

摘要: 在对黄铁矿与铝酸钠溶液反应热力学分析的基础上, 利用接触角、X射线衍射、红外光谱和SEM-EDS等分析手段研究溶出温度和铝酸钠溶液组成对黄铁矿反应行为的影响, 并探讨黄铁矿的分解过程。结果表明, 黄铁矿的反应速度随溶液温度及游离碱浓度的升高而加快, 最终产物主要为 Fe_2O_3 、 S^{2-} 和 SO_4^{2-} ; 拜耳法溶出条件下, 反应1 h黄铁矿中硫溶出率高达90%; 反应初始阶段黄铁矿表面的 Fe^{2+} 优先与溶液中的 OH^- 结合生成铁羟基化合物从表面脱落, 导致富硫层的形成, 随着反应的进行, 硫最终以 S^{2-} 和 SO_4^{2-} 形式进入溶液。

关键词: 黄铁矿; 铝酸钠; 拜耳法; 反应行为; 机理; 溶出

中图分类号: TF821; O647.11 文献标志码: A

Reaction behavior of pyrite during Bayer digestion at high temperature

LI Xiao-bin, LI Chong-yang, QI Tian-gui, ZHOU Qiu-sheng, LIU Gui-hua, PENG Zhi-hong

(National Engineering Laboratory for Efficient Utilization of Refractory Nonferrous Metals Resources,
School of Metallurgical Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: Based on the thermodynamic analysis of the reaction between pyrite and sodium aluminate solution, the effects of digestion temperature and composition of the sodium aluminate solution on the reaction behavior of pyrite were investigated by the analysis of contact angle, X-ray diffraction, infrared spectrum and scanning electron microscope-energy dispersive spectrum. The decomposition process of pyrite was also discussed. The results show that the reaction rate of pyrite increases with the increase of the temperature and the free caustics concentration in aluminite solution to produce Fe_2O_3 , S^{2-} and SO_4^{2-} as the main final products. The sulfur dissolution percentage reaches above 90% after reaction of 1 h under the Bayer process. The iron-hydroxyl complexes are generated firstly by the reaction of OH^- of sodium aluminate solution and Fe^{2+} of the pyrite surface, then the complexes detach from the surface of pyrite, which leads to a layer of sulfur-rich compounds. Finally, the sulfur enters into the solution in the form of S^{2-} and SO_4^{2-} .

Key words: pyrite; sodium aluminate; Bayer process; reaction behavior; mechanism; digestion

目前, 我国已探明高硫铝土矿储量共计5.6亿t, 远景储量高达20亿t, 铝土矿中硫的平均含量在1%~3%(质量分数)之间^[1-2], 主要以黄铁矿 FeS_2 等硫化物形式存在。其中, 黄铁矿在拜耳法高温溶出条件下与溶液作用将导致诸多问题: 1) 硫与铝酸钠溶液反应进入溶液最终与碱结合导致碱耗增加; 2) 溶液中的 S^{2-} 与铁形成复杂的配位络合物, 使铝酸钠溶液中铁含量增高, 而在分解过程铁析出进入产品, 影响产品质量

量; 3) S_2^{2-} 和 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 可与铁反应, 导致设备腐蚀; 4) Na_2SO_4 在换热表面析出, 使传热效率降低。为合理利用高硫铝土矿, 国内外科研人员进行了大量研究, 大多集中在技术层面, 可归纳如下: 1) 矿石预处理, 试图从源头上控制硫进入生产系统, 提出了选矿法脱硫^[3]、矿石预焙烧脱硫^[4-5]等方法, 但这些方法的经济性存在问题; 2) 铝酸钠溶液中除硫^[6-7]方法, 试图解决因硫的积累给流程带来的负面影响; 3) 高硫铝酸钠

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51274243)

收稿日期: 2012-04-28; 修订日期: 2012-10-27

通信作者: 齐天贵, 讲师, 博士; 电话: 0731-88830453; E-mail: qitiangui@csu.edu.cn

溶液中铁的控制^[8]。然而，令人遗憾的是，这些研究还不能使高硫铝土矿得到实际开发利用。

显然，解决上述问题，有赖于对黄铁矿与铝酸钠溶液作用行为的理解，尤其是对铝酸钠溶液中硫与铁转化过程规律的了解，但有关这方面的研究甚少。有研究表明^[9]，黄铁矿与铝酸钠溶液在低温条件下的反应比较微弱，随着温度的升高，反应加剧。而我国的高硫铝土矿主要为一水硬铝石型，需用高温拜耳法处理。因此，研究拜耳法高温溶出条件下黄铁矿的反应行为，以合理利用我国大量的高硫铝土矿是非常必要的。本文作者采用热力学分析方法考察高温拜耳法溶出条件下黄铁矿与铝酸钠溶液的反应规律，通过X射线衍射、红外分析和SEM-EDS等研究反应过程中黄铁矿的物相转化及分解机理，以期为高硫铝土矿的基础理论研究提供参考。

1 实验

1.1 实验原料

实验所用铝酸钠溶液由工业氢氧化铝与工业氢氧化钠配制而成；黄铁矿取自铜陵矿产品有限公司，块矿经磨细并筛分至粒径小于74 μm，硫含量为46%（质量分数），铁含量为51%（质量分数），其X射线衍射分析结果如图1所示。

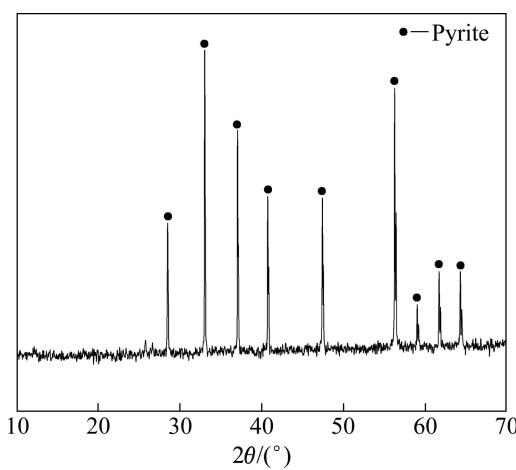


图1 黄铁矿的XRD谱

Fig. 1 XRD pattern of pyrite

1.2 实验方法

溶出实验在以熔盐为加热介质、自动控温的高压反应群釜（中南大学机械厂生产）中进行。取一定量黄铁矿和100 mL铝酸钠溶液加入高压釜钢弹中，放入钢球以加强搅拌，于已升温的熔盐介质中搅拌反应。

溶出浆液经真空抽滤、沸水洗涤和滤液定容后进行分析，滤渣放入干燥箱中于(100±5) °C烘干，称量。利用HDS3000测硫仪（长沙索拓科学仪器设备有限公司生产）分析黄铁矿中硫的溶出率，采用Nicolet 6700傅里叶变换红外光谱仪（美国尼高力有限公司生产）、CL200B型接触角测定仪（上海梭伦信息科技有限公司生产）、D/MAX2500X型X射线衍射分析仪（日本株式会社理学生产）、JSM-6360V扫描电子显微镜（日本电子公司生产）和EDX-GENESIS60S能谱分析仪（美国EDAX公司生产）进一步分析。

2 热力学分析

拜耳法高温溶出条件下黄铁矿与铝酸钠溶液的反应较为复杂，硫主要以S²⁻形式进入溶液，消耗氢氧化钠，而铁以α-Fe₂O₃进入渣相^[10]，同时，溶液中的硫化钠和二硫化钠与铁作用生成羟基硫代铁酸钠Na₂[FeS₂(OH)₂]·2H₂O污染铝酸钠溶液^[11]，可能发生的反应列于表1。

表1 黄铁矿与铝酸钠溶液的相关反应

Table 1 Chemical reactions of pyrite with sodium aluminate solution

Chemical reaction equation	Serial number
$\text{FeS}_2 + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{Fe(OH)}_2 + \text{S}_2^{2-}$	(1)
$\text{FeS}_2 + 15/4\text{OH}^- \rightarrow 1/2\text{Fe}_2\text{O}_3 + 7/4\text{S}^{2-} + 1/8\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 15/8\text{H}_2\text{O}$	(2)
$\text{FeS}_2 + 11/3\text{OH}^- \rightarrow 1/3\text{Fe}_3\text{O}_4 + 5/3\text{S}^{2-} + 1/6\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 11/6\text{H}_2\text{O}$	(3)
$\text{FeS}_2 + 8/3\text{OH}^- \rightarrow 1/3\text{Fe}_3\text{O}_4 + 2/3\text{S}^{2-} + 2/3\text{S}_2^{2-} + 4/3\text{H}_2\text{O}$	(4)
$\text{FeS}_2 + 3\text{OH}^- \rightarrow 1/2\text{Fe}_2\text{O}_3 + 3/2\text{S}^{2-} + 1/2\text{S} + 3/2\text{H}_2\text{O}$	(5)
$\text{S}_2^{2-} + 3/2\text{OH}^- \rightarrow 3/2\text{S}^{2-} + 1/4\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 3/4\text{H}_2\text{O}$	(6)
$\text{S}^{2-} + 2\text{OH}^- \rightarrow 1/3\text{SO}_3^{2-} + 2/3\text{S}^{2-} + \text{H}_2\text{O}$	(7)
$\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 2\text{OH}^- \rightarrow 2/3\text{S}^{2-} + 4/3\text{SO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O}$	(8)
$\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{S}^{2-} + \text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O}$	(9)
$\text{Na}_2\text{S} + 1/2\text{Fe}_2\text{O}_3 + 5/2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 1/2\text{Na}_2[\text{FeS}_2(\text{OH})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	(10)
$\text{Na}_2\text{S}_2 + \text{Fe}(\text{OH})_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Na}_2[\text{FeS}_2(\text{OH})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	(11)

由表1可以看出：拜耳法溶出条件下黄铁矿与NaOH反应中，铁转化为氧化物进入渣相，硫则转化为S²⁻、S₂O₃²⁻、S和S₂²⁻等进入溶液。随着反应的进行，S₂²⁻和S继续与铝酸钠溶液反应，生成S²⁻、S₂O₃²⁻+

和 SO_3^{2-} 。其中, $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 不稳定, 最终转化为 S^{2-} 和 SO_4^{2-} 。此外, 黄铁矿分解产生的硫化物与铁反应生成羟基硫酸代铁酸钠, 当铝酸钠溶液稀释或温度降低时, 该络合物溶解度降低并析出污染氢氧化铝产品。由此可见, 上述反应进行的趋势和程度决定了黄铁矿的分解过程以及硫与铁的转化规律, 因此, 有必要借助热力学方法分析各反应进行的顺序和各化合物的稳定性, 为研究黄铁矿与铝酸钠溶液的反应提供理论指导。

在进行热力学计算时, 涉及主要物相的相关热力学数据^[12]分别见表 2 和 3, 采用经典热力学计算方法^[13]计算上述反应的吉布斯自由能 ΔG 与温度 T 的关系, 计算结果如图 2 和 3 所示。

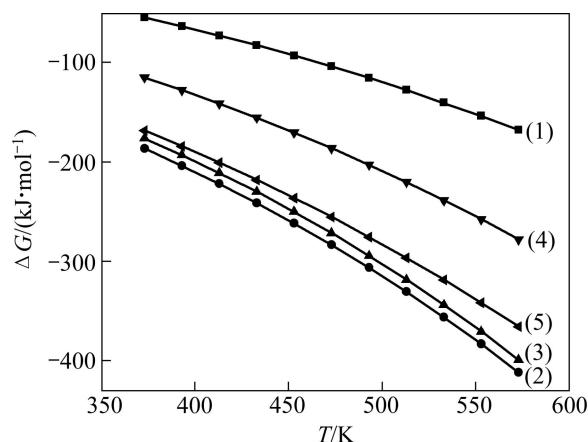
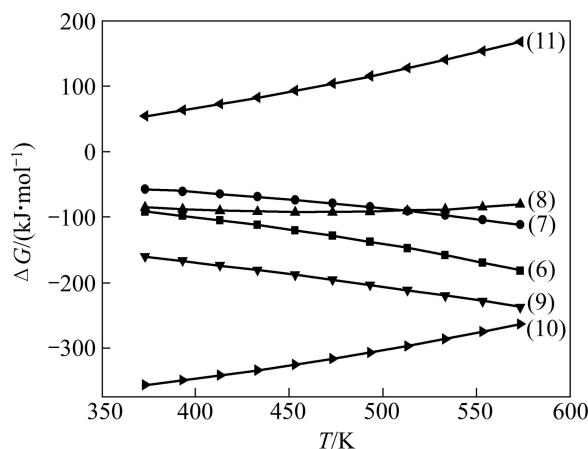
表 2 不同化合物热力学数据^[12]Table 2 Thermodynamic data of different compounds^[12]

Compound	$\Delta H_{298}^\ominus / (\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	$\Delta G_{298}^\ominus / (\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	$S_{298}^\ominus / (\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})$
FeS_2	-178.20	-193.97	52.93
$\text{Fe}(\text{OH})_2$	-587.00	-613.22	88.00
Fe_2O_3	-824.25	-850.29	87.40
Fe_3O_4	-1 118.38	-1 161.93	146.15
S	0	-50.01	167.82
$c_{p,298}^\ominus = a + b \times 10^{-3}T + c \times 10^{-5}T^{-2} + d \times 10^{-6}T^2$			

表 3 溶液中各种离子的热力学数据^[12]Table 3 Thermodynamic data of various ions in solution^[12]

Ion	$-\Delta G_{298}^\ominus / (\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	$S_{298}^\ominus / (\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})$	$c_{p,298}^\ominus / (\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})$
S_2^{2-}	-79.50	28.50	-53.60
S^{2-}	-85.80	-14.64	-52.16
$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	513.72	37.24	23.25
SO_3^{2-}	486.52	-29.29	-92.33
SO_4^{2-}	555.15	17.57	-10.91

由图 2 和 3 可知, 反应(1)~(9)的吉布斯自由能均为负值, 说明这些反应是可能进行的, 且温度越高反应趋势越大。其中, 黄铁矿与铝酸钠溶液反应(2)进行的趋势最大, 说明黄铁矿反应后固相产物最稳定的形式为 Fe_2O_3 , 硫主要以 S^{2-} 进入溶液, 此外还有少量 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 、 S^{2-} 和 S。反应(6)和(7)说明溶液中的 S_2^{2-} 和 S 继续反应转变为 S^{2-} 、 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 和 SO_3^{2-} , 反应(9)的吉布斯自由能远远低于反应(8)的吉布斯自由能, 并随温度升高其降低趋势明显, 说明溶液中的 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 在碱性溶液中不稳定, 分解为 S^{2-} 和 SO_4^{2-} 。由此可见, 在高温拜耳法溶出条件下黄铁矿主要与 NaOH 反应并随温度

图 2 反应(1)~(5)的 $\Delta G-T$ 关系Fig. 2 Relationship between ΔG and T for reactions (1)–(5)图 3 反应(6)~(11)的 $\Delta G-T$ 关系Fig. 3 Relationship between ΔG and T for reactions (6)–(11)

的升高, 反应趋势加大, 硫在反应初始阶段生成 S^{2-} 和一系列中间产物, 随后中间产物转化为 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, 最终生成 S^{2-} 和 SO_4^{2-} , 而铁则主要以 Fe_2O_3 进入渣相。对于反应(10)和(11), 由于缺乏相关复杂化合物的热力学数据, 采用参考文献[14]中提供的方法对其进行热力学估算, 结果如图 3 所示。可见, 在高温拜耳法溶出条件下, 反应(11)较难发生, 而反应(10)很容易进行, 使铝酸钠溶液中铁含量升高, 这是高硫铝土矿生产过程中氢氧化铝产品污染的主要原因。

3 结果与讨论

3.1 高温溶出条件对黄铁矿与铝酸钠溶液反应的影响

由热力学分析可知, 高温溶出条件下黄铁矿很容

易与铝酸钠溶液中的苛性碱发生反应，且温度越高反应趋势越大。因此，考察拜耳法溶出条件范围内温度和铝酸钠溶液苛性比 α_k (铝酸钠溶液中 Na_2O_k 与 Al_2O_3 的摩尔比)对纯黄铁矿反应规律的影响，结果如图4和5所示。从图4和5可以看出，温度和苛性比对黄铁矿反应速度影响很大。随着温度的升高，硫溶出率急剧增大，280℃下反应20 min硫溶出率便达到90%。同时，随着溶液苛性比的升高，黄铁矿反应程度增大，苛性比为1.5时，硫溶出率随时间延长缓慢升高，当苛性比高于3.0时，硫溶出率在反应初期便急剧升高直到90%后趋于稳定。由此可见，温度和溶液苛性比对黄铁矿反应速度影响较大，碱浓度和温度越高，溶出率越大，与热力学分析结果一致。

考察 S^{2-} 对溶液中铁浓度的影响，热力学分析表明，硫化钠与铁的反应是导致铝酸钠溶液铁含量升高

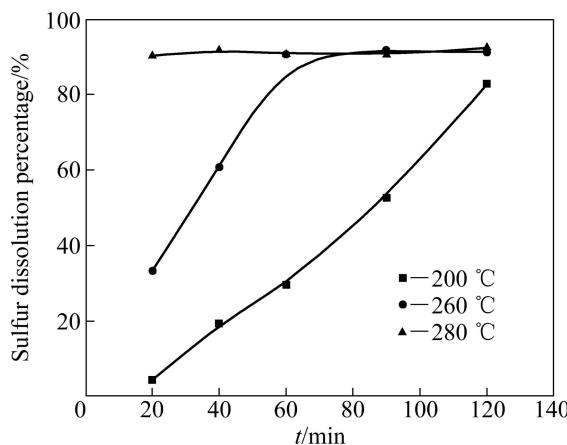


图4 不同温度下硫的溶出率曲线

Fig. 4 Sulfur dissolution percentage curves at different temperatures ($\rho(\text{Na}_2\text{O}_k)$: 230 g/L, α_k : 3.0)

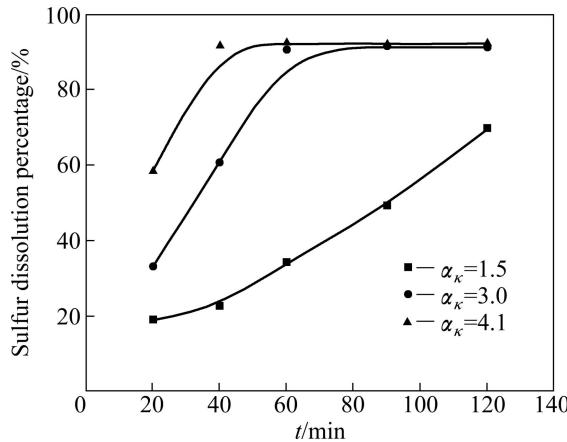


图5 不同苛性比下硫的溶出率曲线

Fig. 5 Sulfur dissolution percentage curves at different caustic ratios ($\rho(\text{Na}_2\text{O}_k)$: 230 g/L, temperature: 260 °C)

的主要因素，这是因为 S^{2-} 在铝酸钠溶液中不稳定，很容易转化为 S^{2-} ，最终与铁反应生成硫代羟基铁酸钠。本文作者通过溶出前在母液中添加不同量 $\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 的方法，考察高温拜耳法溶出条件下 S^{2-} 对铝酸钠溶液中铁浓度的影响，发现不添加 S^{2-} 时，溶出后铝酸钠溶液中 Fe_2O_3 含量为21 mg/L，而 S^{2-} 浓度为3 g/L时，溶液中铁含量急剧升高至186 mg/L，同时溶出液颜色变为墨绿色。目前的研究认为， S^{2-} 与铁反应生成羟基硫代铁酸钠导致溶液中铁含量超标，但对于铝酸钠溶液中该化合物的生成和调控未见更深入的研究，缺乏统一的结论。本文作者也在对该问题进行理论研究，以期深入全面地解释和解决这一问题。

3.2 拜耳法高温溶出条件下黄铁矿的反应过程

3.2.1 黄铁矿的物相转化

拜耳法高温溶出条件下不同硫铁化合物的生成顺序是黄铁矿反应过程最直观的体现，本文作者对黄铁矿反应不同时间的产物进行X射线衍射和红外光谱分析，研究硫与铁化合物的转化过程。实验结果分别如图6和7所示。由图6可以看出，随着反应时间的延长，产物中 FeS_2 衍射峰强度逐渐减弱，而 Fe_2O_3 和 $\text{Fe}_{1.833}(\text{OH})_{0.5}\text{O}_{2.5}$ 衍射峰强度逐渐增强，说明黄铁矿在反应过程中铁逐步转化为氧化铁或羟基氧化铁，最终产物以氧化铁或羟基氧化铁形式存在。

从图7可以看出，反应10 min后产物中除黄铁矿的特征吸收峰外，还产生了新的吸收峰，其中，534.15和463.41 cm⁻¹、856.56 cm⁻¹、1 490.29 cm⁻¹处的吸收峰分别为赤铁矿 Fe_2O_3 、 $\text{Fe}-\text{OH}-\text{Fe}$ 、 $\text{Fe}-\text{O}_2^-$ 或 $\text{Fe}-\text{OH}$ 的吸收峰^[15]。随着反应时间延长，黄铁矿表

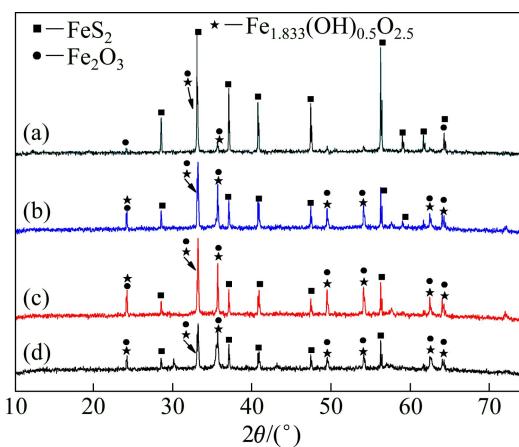


图6 不同反应时间下黄铁矿反应产物的XRD谱

Fig. 6 XRD patterns of products from pyrite at different times ($\rho(\text{Na}_2\text{O}_k)$: 230 g/L, α_k : 3.0, temperature: 260 °C, addition of pyrite: 10 g/L): (a) 10 min; (b) 20 min; (c) 30 min; (d) 60 min

面的硫化合物($1000\sim1150\text{ cm}^{-1}$ 和 830.07 cm^{-1})、自由水的—OH(1630.10 和 3376.29 cm^{-1})和 Fe—OH—Fe 的吸收峰逐渐减弱, 直到消失; 同时, 1492.29 cm^{-1} 处的吸收峰分裂为多条谱带。图 8 所示为相对应的黄铁矿与铝酸钠溶液反应后溶液的红外光谱。由图 8 可以看出, 反应 10 min 后, 溶液中未出现新的吸收峰, 而产物中已经出现 Fe_2O_3 和铁羟基化合物的吸收峰, 说明铁优先参与反应。反应 60 min 后, 硫的溶出率高达 90.65%, 可明显观察到溶液中存在 S^2 (1426.16 cm^{-1})和 SO_4^{2-} (1143.03 cm^{-1})的特征吸收峰, 其中, SO_4^{2-} 的吸收峰强度较弱, 说明硫进入溶液后主要以 S^2 和少量的 SO_4^{2-} 形式存在。由红外和 X 射线衍射光谱分析可知, 黄铁矿与铝酸钠溶液反应的初始阶段, 铁优先与溶液中的 OH⁻ 反应生成氧化铁和铁羟基化合

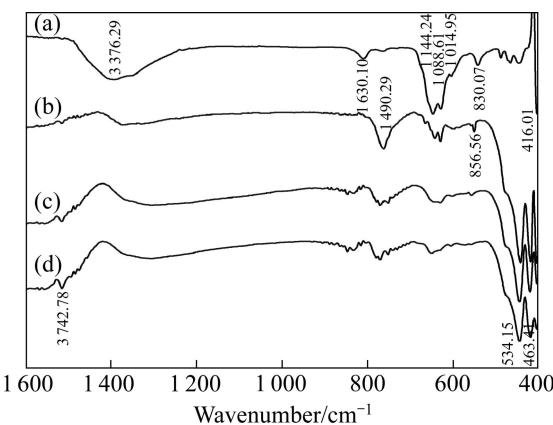


图 7 不同反应时间下黄铁矿反应产物的红外光谱

Fig. 7 FTIR spectra of products from pyrite at different times ($\rho(\text{Na}_2\text{O}_k)$: 230 g/L; α_k : 3.0; temperature: 260 °C; addition of pyrite: 10 g/L): (a) Pyrite; (b) 10 min; (c) 30 min; (d) 60 min

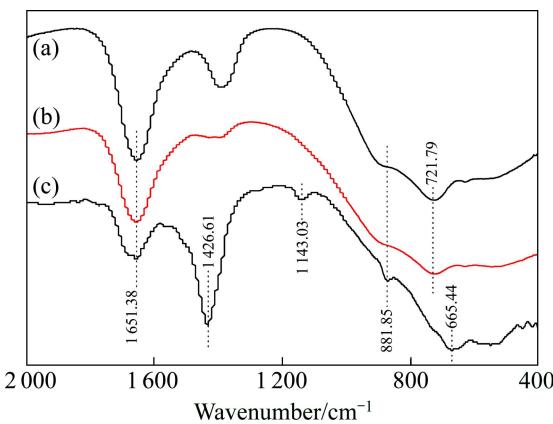


图 8 不同反应时间下铝酸钠溶液的红外光谱

Fig. 8 FTIR spectra of sodium aluminate solution at different times ($\rho(\text{Na}_2\text{O}_k)$: 230 g/L; α_k : 3.0; temperature: 260 °C; addition of pyrite: 10 g/L): (a) Without pyrite; (b) With pyrite at 10 min; (c) With pyrite at 60 min

物, 随着反应程度的增大, 铁羟基化合物逐渐脱水变为赤铁矿, 而硫主要以 S^2 和 SO_4^{2-} 的形式进入溶液^[16], 与上述热力学分析结果吻合。此外, 溶液的红外光谱中没有出现 SO_3^{2-} 和 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 的吸收峰, 可能是由于其含量太低或与铝酸钠溶液吸收峰重叠。

3.2.2 黄铁矿表面性质及形貌变化

黄铁矿与铝酸钠溶液反应, 铁转化为氧化铁, 而硫则生成可溶性硫化物进入溶液, 但是关于硫与铁反应优先性的问题却有不同的见解^[17~18]。为了明确高温拜耳法溶出过程中硫与铁的反应顺序, 本文作者研究黄铁矿反应过程中产物表面性质的变化, 表 4 所列不同反应时间下的产物与铝酸钠溶液之间的接触角数据。

表 4 不同反应时间下产物表面的平均接触角

Table 4 Average contact angle of products at different times

Time/min	0	10	20	30	40	60
Contact angle/(°)	55.9	97.7	86.4	77.5	68.6	62.5

($\rho(\text{Na}_2\text{O}_k)$: 230 g/L; α_k : 3.0; temperature: 260 °C; addition of pyrite: 10 g/L)

黄铁矿表面结构属于热力学不稳定体系, 具有许多极性基团, 因此, 其亲水性较好。由表 4 可知, 铝酸钠溶液与黄铁矿的接触角为 55.9°, 反应 10 min 后, 产物的接触角急剧增大到 97.7°, 疏水性明显增大; 而随着反应时间的延长, 其接触角逐渐减小。

图 9 所示为黄铁矿在铝酸钠溶液中反应前后的 SEM 像。从图 9 可以看出, 反应前(见图 9(a)、(b))黄铁矿为粒径大于 20 μm 的完整颗粒, 表面较粗糙, 反应 10 min 后, 颗粒表面出现明显的“溶蚀坑”, 随着反应时间的延长, 样品发生破碎, 并出现大量微小颗粒。图 9 表明, 黄铁矿在反应初期受到铝酸钠溶液侵蚀, 生成物从黄铁矿表面脱落进入溶液, 随着反应的进行, 黄铁矿最终反应产物呈渣相析出。

采用能谱仪对该黄铁矿溶出前后的产物进行半定量分析, 结果如表 5 所列。由表 5 可以看出, 随着反应时间的延长, 产物表面硫元素相对含量先增高后降低, 而铁的含量逐渐升高。结合上述 X 射线衍射和红外光谱分析可以认为, 在拜耳法高温溶出条件下黄铁矿中铁原子优先与铝酸钠溶液反应生成铁化合物从表面脱落, 并最终转化为 Fe_2O_3 和羟基氧化铁, 同时在黄铁矿表面形成缺铁的多硫化物层, 导致黄铁矿表面硫的相对含量升高, 使其疏水性增强; 随着反应的进行, 硫继续与 NaOH 反应生成 S^2 和一系列含硫的中间产物进入溶液, 并最终转化为 S^{2-} 和 SO_4^{2-} , 使得产物中硫含量降低, 亲水性逐渐增强。

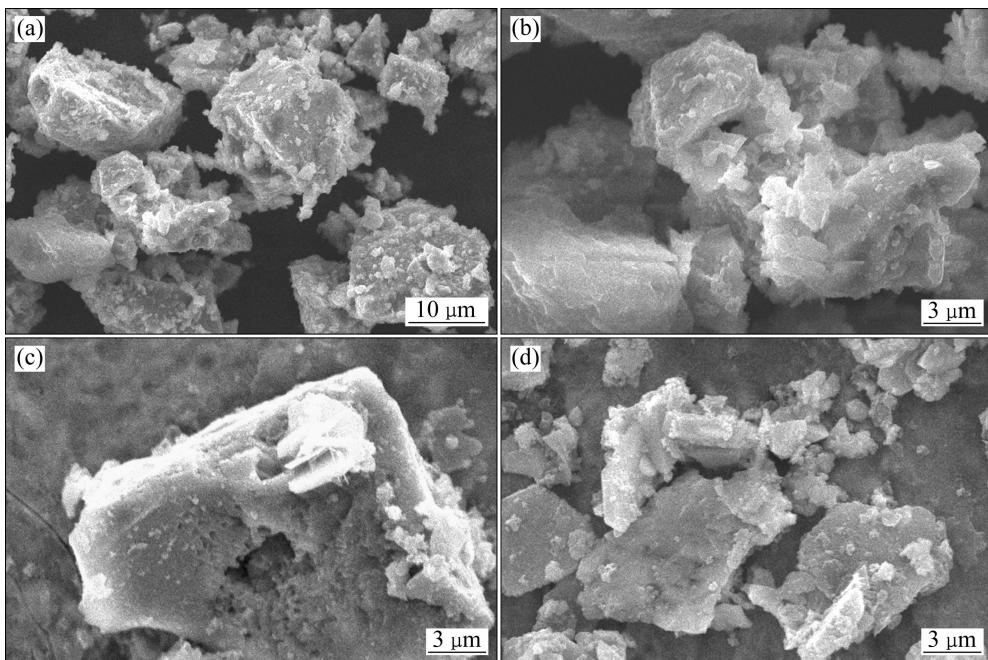


图9 不同反应时间下黄铁矿反应产物的SEM像

Fig. 9 SEM images of products from pyrite at different times: (a), (b) 0 min; (c) 10 min; (d) 30 min

表5 不同反应时间下黄铁矿反应产物的EDS分析结果

Table 5 EDS analysis results of products from pyrite at different reaction times

Element	w/%			x/%		
	0	10 min	30 min	0	10 min	30 min
S	37	50	23	49	67	29
Fe	34	49	59	25	36	43

分子轨道理论认为，黄铁矿的电子构型为 $(a_{1g})^2(t_{1u})^6(e_g)^4(\pi_{2g})^6$ ，由其分子轨道能级图可以看出，黄铁矿表面的最高占据分子轨道HOMO和最低空轨道LUMO均为Fe的3d轨道^[19]，因此，Fe原子是黄铁矿表面的活性位，此外，黄铁矿的LUMO能量较低^[20]， Fe^{2+} 半径较小，使得黄铁矿表面的空轨道具有很强的接受孤对电子形成配位键的能力。因此，当铝酸钠溶液中的OH⁻与黄铁矿表面接触时优先与 Fe^{2+} 配位形成羟基化合物，OH⁻中的孤对电子进入黄铁矿表面的空轨道，导致 Fe^{2+} 与 S_2^{2-} 之间的电子云由于强烈的排斥作用和黄铁矿分子轨道的离域性将非键轨道的电子转移给 S_2^{2-} ，使Fe—S键断裂，在黄铁矿表面形成铁羟基化合物，随着反应的加剧，铁与羟基形成的配合物脱水，最终转变为 Fe_2O_3 转入溶液，形成疏水的缺铁富硫层， S_2^{2-} 接受电子后一部分生成 S^{2-} ，另一部分进入铝酸钠溶液，并立即发生歧化反应生成 S^{2-} 和 SO_4^{2-} ，使黄铁矿表面亲水性又逐渐增强。

4 结论

1) 热力学计算表明，黄铁矿主要与铝酸钠溶液中的NaOH反应，铁转化为 Fe_2O_3 进入渣相，硫在反应开始阶段生成 S^{2-} 和一系列中间产物，随后中间产物转化为 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ，并最终生成 S^{2-} 和 SO_4^{2-} 。其中， S^{2-} 与铁反应生成可溶性硫铁络合物进入铝酸钠溶液是导致产品污染的主要因素。

2) 高温溶出条件下黄铁矿容易与铝酸钠溶液发生反应，且随温度和溶液苛性比升高反应速率急剧增大。

3) 黄铁矿与铝酸钠溶液反应初期，表面的 Fe^{2+} 优先与OH⁻结合生成铁羟基化合物，然后脱水转变为 Fe_2O_3 ，从黄铁矿表面脱落，生成缺铁多硫化物层，使黄铁矿表面表现出疏水性，硫进入溶液后，其亲水性又逐渐增强。

REFERENCES

- [1] YIN Jian-guo, XIA Wen-tang, HAN Ming-rong. Resource utilization of high-sulfur bauxite of low-median grade in Chongqing, China[C]/Light Metals. Chongqing, 2011: 19–22.
- [2] International Aluminum Institute. The aluminum industry's

- sustainable development report[R]. London: The Swallow House Group of Companies, 2002.
- [3] ABIKENOVA G K, KOVAZLENKO V A, AMBARNIKOVA G A, IBRAGIMOV A T. Investigation of the effect and behavior of sulfur compounds on the technological cycle of alumina production[J]. Metallurgy of Nonferrous Metals, 2008, 49(2): 91–96.
- [4] 吕志国, 张延安, 鲍丽, 豆志河, 赵爱春, 曲海翠, 倪培远. 高硫铝土矿的焙烧预处理及焙烧矿的溶出性能[J]. 中国有色金属学报, 2009, 19(9): 1684–1689.
LÜ Zhi-guo, ZHANG Yan-an, BAO Li, DOU Zhi-he, ZHAO Ai-chun, QU Hai-cui, NI Pei-yuan. Roasting pretreatment of high-sulfur bauxite and digestion performance of roasted ore[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2009, 19(9): 1684–1689.
- [5] HU Xiao-lian, CHEN Wen-mi, XIE Qiao-ling. Sulfur phase and sulfur removal in high sulfur-containing bauxite[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2011, 21(7): 1641–1647.
- [6] PADILLA R, VEGA D, RUIZ M C. Pressure leaching of sulfides chalcopyrite in sulfuric acid-oxygen media[J]. Hydrometallurgy, 2007, 85(12): 80–88.
- [7] 胡小莲, 陈文汨. 采用湿式氧化法脱除铝酸钠溶液中硫的研究[J]. 中南大学学报: 自然科学版, 2011, 42(10): 2911–2916.
HU Xiao-lian, CHEN Wen-mi. Desulfurization from sodium aluminate solution by wet oxidation[J]. Journal of Central South University: Science and Technology, 2011, 42(10): 2911–2916.
- [8] 何强. 粗、精液降温过滤降低高硫矿拜耳法产品中铁含量的研究[J]. 轻金属, 2010(8): 12–16.
HE Qiang. Research of iron content of sulfur-rich bauxite in Bayer process after heat-exchange and filtration of green and pregnant liquors[J]. Light Metals, 2010(8): 12–16.
- [9] 宋超, 彭志宏, 魏欣欣, 齐天贵. 黄铁矿在拜耳法溶出过程的反应行为研究[J]. 有色金属科学与工程, 2011, 2(5): 1–5.
SONG Chao, PENG Zhi-hong, WEI Xin-xin, QI Tian-gui. The reaction behavior of pyrite in process of Bayer digestion[J]. Nonferrous Metals Science and Engineering, 2011, 2(5): 1–5.
- [10] 彭容秋. 重金属冶金学[M]. 长沙: 中南大学出版社, 2009: 277–279.
PENG Rong-qiu. Heavy non-ferrous metals metallurgy[M]. Changsha: Central South University Press, 2009: 277–279.
- [11] 陈万坤, 彭关才. 一水硬铝石型铝土矿的强化溶出技术[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1997: 112–116.
CHEN Wang-kun, PENG Guan-cai. The intensifying digestion of diasporic bauxite[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1997: 112–116.
- [12] 杨显万, 何葛平. 高温水溶液热力学数据计算手册[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1985: 412–414.
YANG Xian-wan, HE Ge-ping. The thermodynamic handbook for calculation at high temperature in solution[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1985: 412–414.
- [13] 傅崇说. 有色冶金原理[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1993: 154–158.
FU Chong-yue. Principles of non-ferrous metals metallurgy[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1993: 154–158.
- [14] 刘桂华, 李小斌, 李永芳, 彭志宏. 复杂无机化合物组成与热力学数据间的线性关系及初步应用[J]. 科学通报, 2000, 45(13): 1386–1392.
LIU Gui-hua, LI Xiao-bin, LI Yong-fang, PENG Zhi-hong. The linear relationship between complex inorganic compounds and thermodynamic data and its preliminary application[J]. Chinese Science Bulletin, 2000, 45(13): 1386–1392.
- [15] CALDEIRA C L, CIMINELLI V S T, ASARE K O. The role of carbonate ions in pyrite oxidation in aqueous systems[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2010, 74(6): 1777–1789.
- [16] CALDEIRA C L, CIMINELLI V S T, DIAS A, ASARE K O. Pyrite oxidation in alkaline solutions: Nature of the product layer[J]. International Journal of Mineral Processing, 2003, 72(4): 373–386.
- [17] AHLBERG E, FORSSBERG K S R, WANG X. The surface oxidation of pyrite in alkaline solution[J]. Journal of Applied Electrochemistry, 1990, 20(6): 1033–1039.
- [18] SCHAUFUSS A G, NESBITT H W, KARTIO I, LAAJALEHTO K, BANCROFT G M, SZARGAN R. Reactivity of surface chemical states on fractured pyrite[J]. Surface Science, 1998, 411(3): 321–328.
- [19] 赵伦山, 张本仁. 地球化学[M]. 北京: 地质出版社, 1988: 78–81.
ZHAO Lun-shan, ZHANG Ben-ren. Geochemistry[M]. Beijing: Geological Press, 1988: 78–81.
- [20] 孙水裕, 王淀佐, 龙翔云. 硫化矿–溶液界面电子转移的前线分子轨道理论讨论[J]. 北京矿冶研究总院学报, 1994, 3(1): 34–40.
SUN Shui-yu, WANG Dian-zuo, LONG Xiang-yun. Frontier molecular orbital theory consideration for electron transfer process across sulfide mineral-solution interface[J]. Journal of Beijing General Research Institute of Mining and Metallurgy, 1994, 3(1): 34–40.

(编辑 陈卫萍)