

橄榄石常压硫酸溶解过程中镁的浸出动力学研究

王玲¹, 崔兆纯¹, 李存国², 范晨子³, 聂轶苗¹, 刘淑贤¹

(1. 华北理工大学矿业工程学院, 河北省矿业开发与安全技术重点实验室, 河北唐山 063210; 2. 唐山学院创新创业中心, 河北唐山 063000; 3. 国家地质试验测试中心, 北京 100037)

摘要: 对橄榄石常压硫酸溶解过程中 Mg 的浸出动力学进行了研究。考察了反应温度、搅拌速度及硫酸浓度对橄榄石中元素 Mg 浸出的影响, 并采用等浸出率法探讨了 Mg 浸出过程的反应控制步骤。结果表明: 橄榄石酸溶浸出反应表观活化能为 52.89 kJ/mol, 浸出过程主要受表面化学反应控制; 硫酸浓度的反应级数为 0.62, 硫酸浓度对反应速率的影响相对较小。该研究可为橄榄石酸溶的工业利用提供理论依据与实践指导。

关键词: 橄榄石; 酸溶; 动力学; 等浸出率法

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2020.05.029

中图分类号: TD989 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532 (2020) 05-0186-05

橄榄石为地幔岩的主要组成矿物之一, 属岛状硅酸盐矿物。自然界中, 橄榄石极易发生风化, 对自然产生的酸是一种极好的缓冲剂^[1]。因此, 有学者提出可用橄榄石来中和工业废酸, 与常规的废酸中和处理办法相比, 橄榄石中和废酸既不产生新的废物流, 而且可获得有价值的副产品^[2]。此外, 利用橄榄石等硅酸盐矿物酸溶提取有价金属及制备沉淀白炭黑产品等非金属矿物材料也是研究者关注的领域之一^[3-4]。

查明橄榄石的酸溶解机制, 了解其酸溶过程影响因素, 对于废酸的中和以及有价金属提取与白炭黑产品的制备等都起着重要的作用^[5]。当前, 研究者对于橄榄石的自然风化溶解过程以及橄榄石矿物的碳酸盐化固碳研究较多^[6-9], 而对其在浓酸中的溶解研究较少。Jonckbloedt^[2]对温度升高条

件下橄榄石在硫酸中的溶解动力学进行了研究, 得到橄榄石总体溶解速率与所用橄榄石颗粒的几何表面积成正比关系。Lazaro^[1]等对橄榄石酸溶制备无定形介孔纳米二氧化硅及其性能进行了研究, 认为橄榄石酸溶动力学是影响纳米二氧化硅结构及表面积的主要因素。因此, 本文以镁橄榄石为原料, 以稀硫酸为反应介质, 对常压下镁橄榄石中镁的浸出动力学行为进行试验研究, 探讨了浸出反应的动力学控制步骤, 为橄榄石类硅酸盐矿物在常压下的酸溶浸出提供理论依据与实践指导。

1 试验

1.1 试验原料与试剂

试验所用原料为市售橄榄石纯矿物, 其化学组成见表 1。

收稿日期: 2019-07-16; 改回日期: 2019-08-29

基金项目: 河北省高等学校科学研究计划项目 (QN2015091); 唐山市科技局项目 (17110219a); 中国地质调查项目 (DD20190589); 唐山市科技计划项目 (19130216g); 唐山市工业固体废弃物清洁利用基础创新团队项目 (19130207C)

作者简介: 王玲 (1977-), 女, 主要从事矿产资源综合利用、材料及环境矿物学研究。

表 1 橄榄石样品主要化学组成 /%

MgO	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	NiO	Remaining
48.291	40.723	9.672	0.408	0.374	0.532

由表 1 可以看出橄榄石样品的主要化学成分为 Mg、Si 和 Fe，含有少量 Al 和 Ni，其他杂质元素含量较少。

该橄榄石样品主要为镁橄榄石，纯度较高，含量达 95% 以上，且 XRD 图谱中衍射峰峰形尖锐，表明矿物结晶度较好。

试验所用浸出试剂为分析纯浓硫酸，试验用水均为去离子水。

1.2 主要仪器

PinAAcle 500 原子吸收光谱仪；Brucker D8-advance 型 X 射线衍射仪；Quanta FEG 场发射扫描电子显微镜；HZX-200 型电子天平；XPM-Φ120×3 三头研磨机；W-201B 恒温水浴锅；JJ-6 电动搅拌器。

1.3 试验方法

镁橄榄石样品研磨，过 0.074 mm 筛子，在液固比 100 : 1 的情况下，分别考察浸出反应温度、搅拌速度及硫酸浓度对橄榄石样品溶解过程中元素 Mg 的浸出速率及浸出率的影响。取一定浓度的硫酸溶液 1000 mL 注入 2000 mL 的三颈圆底烧瓶中，恒温水浴加热，用冷凝回流装置来减少酸的挥发损失，加热至指定反应温度后，加入 10 g 的橄榄石样品。每隔一段时间取出 1 mL 浸出液，并迅速移入容量瓶中稀释、定容，离心过滤后用原子吸收光谱仪测定溶液中镁离子的浓度，进而计算镁的浸出率。取出浸出液的同时，注入 1 mL 新的同等浓度的硫酸，以减少试验误差。按照 (1) 式计算橄榄石中 Mg 的浸出率 η 。

$$\eta = \frac{C_{Mg} \times 1}{10 \times 48.291\% \times 0.6 \times 1000} \times 100\% \quad (1)$$

其中，“ C_{Mg} ”表示浸出液中镁离子的浓度 (mg/L)。

采用等浸出率法，利用 Arrhenius 公式推导出的公式 (2)、(3) 求取反应的表现活化能 E_a 和反应级数 n ，以 $\ln t \sim 1/T$ 、 $\ln t \sim \ln c$ 为坐标做图，分别可以计算得到浸出反应的表现活化能和反应级数 [10-11]。

$$\ln t = \frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T} \quad (2)$$

$$\ln t = -n \ln c \quad (3)$$

其中， t 表示 Mg^{2+} 达到同一浸出率所需时间 (s)； E_a 表示表现活化能，kJ/mol； R 表示气体常数，8.314 J/(mol·K)； T 表示反应温度，K； n 表示反应级数； c 表示 H_2SO_4 的初始摩尔浓度 mol/L。

2 结果与讨论

2.1 搅拌速度对镁浸出率的影响

在硫酸浓度 3 mol/L、浸出温度 363 K 条件下，考查搅拌速度对橄榄石中元素 Mg 浸出的影响，Mg 浸出率 η 与时间 t 的关系见图 1。

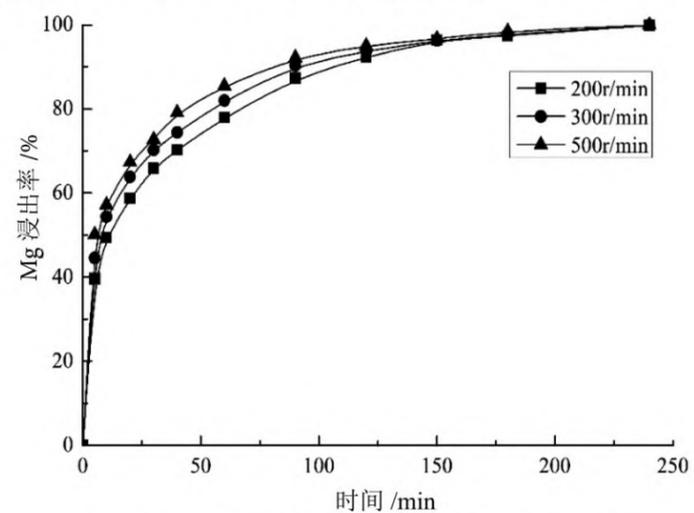


图 1 搅拌速度对镁浸出率的影响

Fig. 1 Effect of stirring on the leaching ratio of Mg

由图 1 可以看出，搅拌速度大小的改变，对硫酸溶解浸出橄榄石样品中 Mg 的浸出影响较小。表明该反应条件下，橄榄石样品中 Mg 的浸出可能不受外扩散控制 [12]。

2.2 反应温度对镁浸出率的影响

在硫酸浓度 3 mol/L、搅拌速度 200 r/min 的条件下，考查浸出温度对橄榄石中 Mg 浸出的影响，Mg 浸出率 η 与时间 t 的关系见图 2。

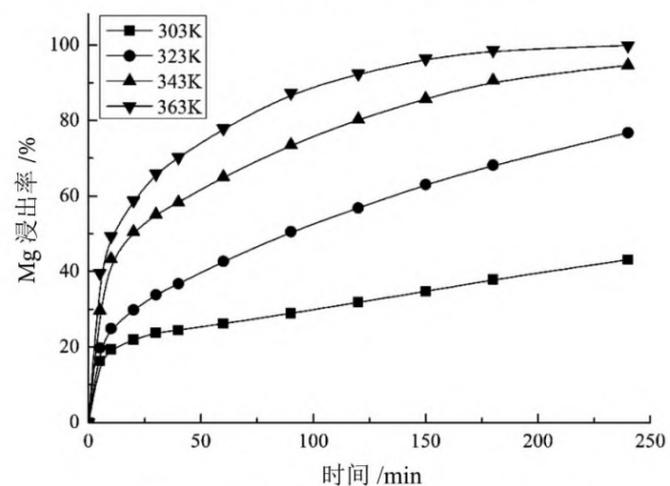


图 2 温度对镁浸出率的影响

Fig. 2 Effect of temperature on the leaching ratio of Mg

从图 2 可知,浸出反应温度对橄榄石中镁的浸出影响显著,且浸出反应在反应初期进行的很快,随着浸出时间的延长 Mg 的浸出率逐渐趋于平缓。镁的浸出率随温度升高而显著增大,表明反应很有可能为化学反应步骤控制^[13]。

2.3 硫酸初始浓度对镁浸出率的影响

在浸出温度 363 K、搅拌速度 200 r/min 条件下,考查初始硫酸浓度对橄榄石中元素 Mg 浸出的影响, Mg 浸出率 η 与时间 t 的关系见图 3。

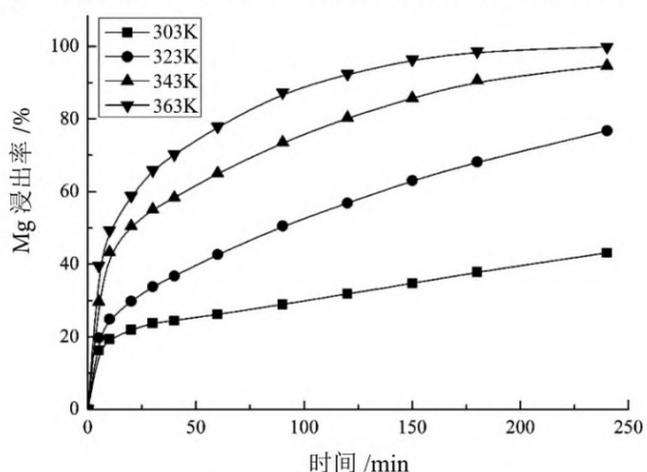


图 3 硫酸初始浓度对镁浸出率的影响

Fig. 3 Effect of H₂SO₄ concentration on the leaching rate of Mg

从图 3 可知,随着硫酸浓度的增加,相同的浸出时间下橄榄石中 Mg 的浸出率相应提高,但酸浓度的影响没有反应温度的影响明显。提高硫酸浓度有利于橄榄石中镁的浸出,表明搅拌条件下,外扩散控制并非橄榄石硫酸溶解浸出的控制步骤。因为如果该反应受外扩散控制,随着 H₂SO₄ 浓度的增加,反应溶液的黏度会相应地增加,反应试剂与反应产物的扩散阻力也会增加,则势必会影响到镁的浸出率^[14]。

2.4 橄榄石样品粒度对镁浸出率的影响

在浸出温度 363 K、硫酸浓度 3 mol/L、搅拌速度 200 r/min 条件下,考查样品粒度对橄榄石中元素 Mg 浸出的影响, Mg 浸出率 η 与时间 t 的关系见图 4。

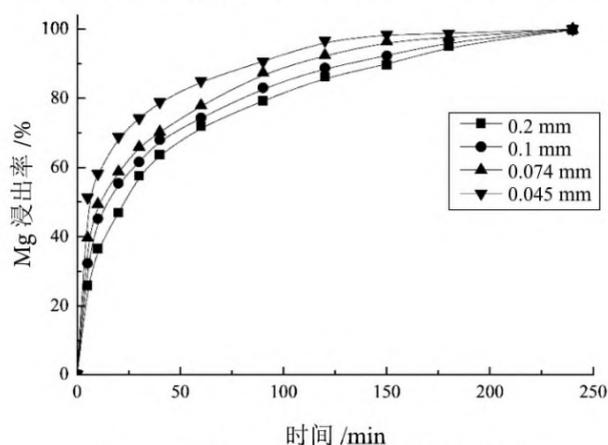


图 4 粒度对镁浸出率的影响

Fig. 4 Effect of particle size on the leaching rate of Mg

从图 4 可知,粒径减小,反应初期橄榄石中镁的浸出速率增加;但随着反应时间的延长,样品粒径对橄榄石中 Mg 浸出的影响减小。表明该条件下,橄榄石酸溶中 Mg 的浸出反应可能不受固膜内扩散控制。

2.5 浸出反应表观活化能和反应级数

2.5.1 表观活化能

由图 2 读取 Mg 的浸出率达到 30%、40% 所需时间见表 2,以 $\ln t$ 对 $1/T$ 作图,见图 5。

表 2 不同温度下达到相同浸出率所需时间 / (t·s⁻¹)
Table 2 Time required to reach the same leaching rate at different temperature

浸出率 /%	温度 T/K			
	303	323	343	363
30	6027	1240	352	234
40	12208	3066	578	400

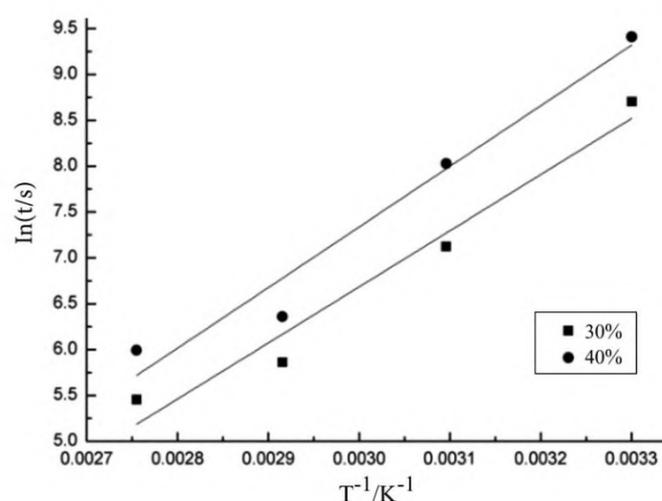


图 5 不同温度下浸出的阿伦尼乌斯

Fig. 5 Arrhenius plots of leaching at different temperatures

求得表观活化能分别为 50.85 kJ/mol、54.92 kJ/mol,其平均活化能 $E_a=52.89$ kJ/mol,表观活化能大于 42 kJ/mol,进一步表明浸出过程受表面化学反应控制^[15]。

橄榄石是典型的岛状硅酸盐矿物,其晶体结构表现为孤立的 [SiO₄] 正四面体与金属阳离子 Mg²⁺ 或 Fe²⁺ 连接, Si-O 键能约为 13100 kJ/mol,而 Mg-O/Fe-O 键能仅为约 3816 kJ/mol^[5]。因此,在 H⁺ 作用下,橄榄石表面金属阳离子和硅酸盐基团发生溶解, Mg-O 键和 Fe-O 键发生断裂, Mg²⁺ 和 Fe²⁺ 溶解进入溶液, [SiO₄] 生成 Si(OH)₄ 进入溶液^[6]。对搅拌条件下酸溶后橄榄石颗粒进行 SEM 观察,见图 6。

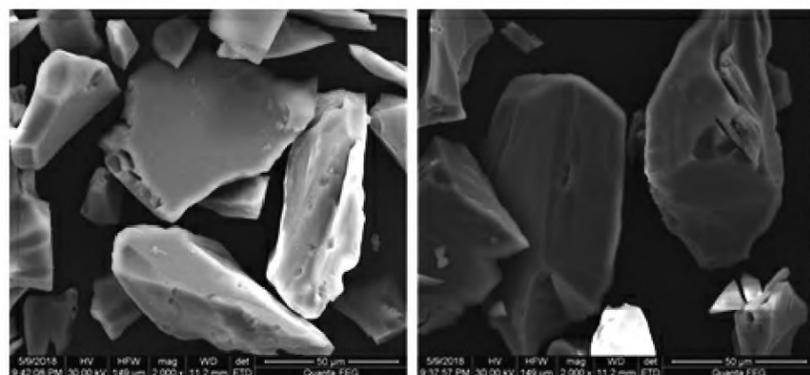


图 6 橄榄石样品搅拌酸溶后的 SEM

Fig. 6 SEM image of olivine samples after acid dissolution in a stirred reactor

从 SEM 图中可以看到酸溶后的蚀刻坑和溶解裂缝，几乎观察不到二氧化硅层覆盖在橄榄石颗粒的表面，这些特征均表明橄榄石的溶解由表面化学反应控制的溶解机制。

2.5.2 反应级数

采用等浸出率法求浸出反应对硫酸浓度的反应级数，由图 2 读取 Mg 的浸出率达到 50%、60%、70% 所需时间见表 3，并作 $\ln t - \ln c$ 的关系曲线图，见图 7。

表 3 不同硫酸浓度下达到相同浸出率所需时间
Table 3 Time required to reach the same leaching rate at different sulfuric acid concentrations

浸出率 / %	$\text{CH}_2\text{SO}_4 / (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$			
	1	2	3	4
50	1172s	786s	693s	445s
60	1985s	1511s	1315s	759s
70	3645s	2735s	2394s	1404s

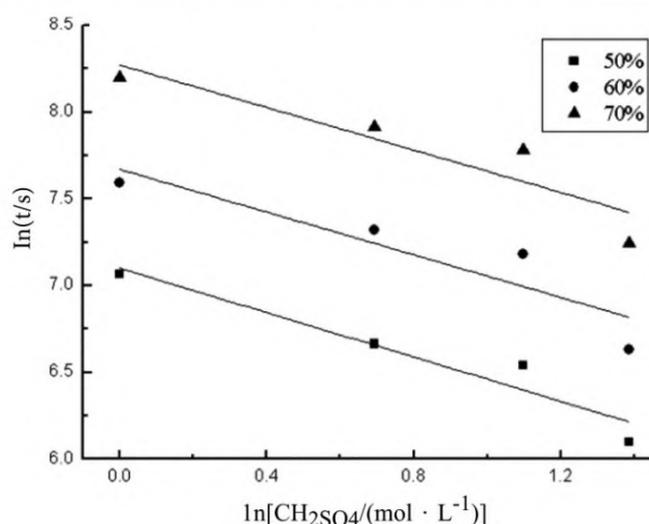


图 7 不同硫酸浓度下浸出的反应级数

Fig. 7 Reaction order leaching at different sulfuric acid concentrations

经线性拟合，求得直线斜率 k 即为反应级数 n 。由图 8 可求得橄榄石酸溶的表现反应级数为 0.639、

0.615、0.612，取其平均反应级数 $n=0.62$ 。由反应速率与硫酸浓度、反应级数的方程可知，反应级数为浓度的指数，所以硫酸浓度越大，反应速率越高，但浓度对反应速率的影响程度越小，这与 2.3 的试验结果相一致^[16]。硫酸浓度越大对反应设备的要求越严格，同时生产成本越高，且不利于浸出残渣的过滤，因此，实际生产中应尽量降低硫酸浓度。

3 结 论

(1) 橄榄石常压硫酸溶解过程中，提高搅拌速度、硫酸浓度、反应温度及降低样品粒度均可促进橄榄石中 Mg 元素的浸出，且反应温度对橄榄石中 Mg 元素的浸出影响更为显著。

(2) 采用等浸出率法求得该反应的表现活化能为 52.89 kJ/mol，表明浸出受表面化学反应控制；同时求得硫酸的反应级数为 0.62，硫酸浓度越大，反应速率越高，但浓度对反应速率的影响程度越小。

参考文献：

- [1] A. Lazaro, H.J.H. Brouwers, G. Quercia, J.W. Geus. The properties of amorphous nano-silica synthesized by the dissolution of olivine[J]. Chemical Engineering Journal, 2012, 211-212: 112-121.
- [2] R.C.L. Jonckbloedt. Olivine dissolution in sulphuric acid at elevated temperatures-implications for the olivine process, an alternative waste acid neutralizing process[J]. Journal of Geochemical Exploration, 1998, 62(1-3): 337-346.
- [3] 王雅静, 魏蕾, 李娟娟, 等. 膨润土制备白炭黑的工艺研究 [J]. 矿产综合利用, 2015 (5): 50-53.
Wang Y J, Wei L, Li J J, et al. Study on preparation technology of silica from bentonite [J]. Mineral Comprehensive Utilization, 2015 (5): 50-53.
- [4] A. Lazaro, L. Benac-Vegas, H.J.H. Brouwers, et al. The kinetics of the olivine dissolution under the extreme conditions of nano-silica production[J]. Applied Geochemistry, 2015, 52: 1-15.
- [5] F.K. Crundwell. The mechanism of dissolution of forsterite, olivine and minerals of the orthosilicate group[J]. Hydrometallurgy, 2014, 150: 68-82.
- [6] 张建树, 张荣, 毕继诚. CO₂ 矿化反应基础研究 I. 镁橄榄石和蛇纹石盐酸浸出动力学研究 [J]. 燃料化学学报, 2011, 39(9): 706-711.
Zhang J S, Zhang R, Bi J C. Basic research on CO₂ mineralization Reaction I. Kinetics of Hydrochloric acid

leaching of Magnesium olivine and serpentine [J]. *Journal of Fuel Chemistry*, 2011, 39(9): 706-711.

[7] 李春生, 徐传云, 李晓春, 等. 橄榄岩制备沉淀白炭黑的研究 [J]. *矿冶*, 2010, 19(4): 65-67.

Li C S, Xu C Y, Li X C, et al. Study on preparation of precipitation silica from peridotite [J]. *Mining & Metallurgy*, 2010, 19(4): 65-67.

[8] Natalie C. Johnson, Burt Thomas, Kate Maher, et al. Olivine dissolution and carbonation under conditions relevant for in situ carbon storage [J]. *Chemical Geology*, 2014, 373: 93-105.

[9] 李文志, 李文, 白宗庆, 等. 电解法促进橄榄石固定二氧化碳的研究 [J]. *中国矿业大学学报*, 2010, 39(2): 265-269.

Li W Z, Li W, Bai Z Q, et al. Study on olivine fixation of CARBON dioxide by electrolysis [J]. *Journal of China University of Mining and Technology*, 2010, 39(2): 265-269.

[10] 王彦. 微波及机械活化辅助碱性氧化浸出手机元器件中的锡、铅、锌 [D]. 上海: 上海第二工业大学, 2018.

Wang Y. Microwave and mechanical activation assisted alkaline leaching of tin, lead and zinc from mobile phone components [D]. Shanghai: Shanghai Second University of Technology, 2018.

[11] 莫鼎成. 冶金动力学 [M]. 长沙: 中南工业大学出版社, 1987.

Mo D C. Metallurgical dynamics [M]. Changsha: Central South University of Technology Press, 1987.

[12] 袁飞刚, 刘旭恒. 低冰镍硫 - 硝混酸浸出动力学 [J]. 稀

有金属, 2019.

Yuan F G, Liu X H. Kinetics of low-ice ni-S - nitrate mixed acid leaching [J]. *Rare Metals*, 2019.

[13] 杨凯华, 张文娟, 何利华, 等. 硫磷混酸浸出黑钨矿动力学 [J]. *中国有色金属学报*, 2018, 28(1):175-182.

Yang K H, Zhang W J, He L H, et al. Kinetics of sulfur-phosphorus mixed acid leaching of wolfram [J]. *Chinese Journal of Non-ferrous Metals*, 2018, 28(1):175-182.

[14] 赵中伟, 贾希俊, 陈爱良, 等. 碱浸氧化锌矿中硅的浸出动力学 [J]. *江西有色金属*, 2008, 22(4):31-34.

Zhao Z W, Jia X J, Chen Y L, et al. Leaching kinetics of silicon from alkali leaching zinc oxide deposits [J]. *Jiangxi Nonferrous Metals*, 2008, 22(4):31-34.

[15] 李学鹏, 刘大春, 王娟. 低含钢浸出渣中钢的氧压酸浸试验及动力学研究 [J]. *中南大学学报: 自然科学版*, 2018, 49(8): 1869-1877.

Li X P, Liu D C, Wang J. Experiment and Kinetics of indium leaching from low indium leaching residue [J]. *Journal of Central South University: Natural Science edition*, 2018, 49(8): 1869-1877.

[16] 李飞, 张文娟, 陈星宇. 常温常压下辉钼矿硝 - 硫酸浸出动力学 [J]. *中国有色金属学报*, 2016, 26(11):2420-2425.

Li F, Zhang W J, Chen X Y. Kinetics of Molybdenite nitrate and sulfuric acid leaching under normal temperature and pressure [J]. *Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2016, 26(11):2420-2425.

Kinetics Study on Mg Leaching from Olivine Dissolution in Sulfuric Acid under Atmospheric Conditions

Wang Ling¹, Cui Zhaochun¹, Li Cunguo², Fan Chenzi³, Nie Yimiao¹, Liu Shuxian¹

(1. Hebei Province Key Laboratory of Mining Exploitation and Security Technology, College of Mining Engineering, North China University of Science and Technology, Tangshan, Hebei, China; 2. Center for Innovation and Entrepreneurship, Tangshan College, Tangshan, Hebei, China; 3. National Research Center for Geoanalysis, Beijing, China)

Abstract: The kinetics of Mg leaching from the olivine dissolution in sulfuric acid under atmospheric conditions was studied. The effects of stirring rate, leaching temperature and sulfuric acid concentration on the leaching of Mg from the olivine were investigated, and the rate-determining step of the reaction was discussed using the iso-leaching rate method. The results showed that the calculated apparent activation energy of the leaching reaction is 52.89 kJ/mol, and the leaching reaction of olivine is controlled by the surface chemical reaction. The reaction order with sulfuric acid concentration is 0.62, and the effect of sulfuric acid concentration on the leaching rate is relatively small. The research results would provide the theoretical basis and the practical instruction for the industrial utilization of the olivine dissolution in acid.

Keywords: Olivine; Acid dissolution; Kinetics; Iso-leaching rate method