碱浸体系中氧化剂对砷黄铁矿的选择性溶解及机理研究

金凯,袁文彬,王小龙,覃文庆,张雁生

(中南大学 资源加工与生物工程学院,湖南 长沙 410083)

摘要:砷黄铁矿是一种常见的载金矿物,砷的存在导致金回收困难。本文研究了砷黄铁矿常压碱浸脱砷 过程中,浸出时间、NaOH浓度、温度和高锰酸钾浓度对砷浸出率的影响,并结合电化学、动力学分析,阐明 了高锰酸钾的助浸氧化机制。结果表明,当使用 0.25 mol/L 高锰酸钾作为氧化剂,NaOH浓度为 3.5 mol/L 时, 砷浸出率最高,为 63.72%。电化学与动力学分析表明,控制砷黄铁矿常压碱浸反应速率的决定性步骤是化学反 应步骤,表观活化能为 40.19 kJ/mol,高锰酸钾等氧化剂促进了砷黄铁矿碱浸初期铁的氧化溶解。

关键词: 砷迁移; 砷黄铁矿; 浸出; 预氧化

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2025.02.014

中图分类号: TD953 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532(2025)02-0093-09

引用格式:金凯,袁文彬,王小龙,等.碱浸体系中氧化剂对砷黄铁矿的选择性溶解及机理研究[J].矿产综合利用, 2025,46(2):93-101.

JIN Kai, YUAN Wenbin, WANG Xiaolong, et al. Selective dissolution and mechanism of arsenopyrite by the oxidizing agent in alkaline leaching system[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2025, 46(2): 93-101.

砷是一种广泛分布于自然界的有毒元素。砷 黄铁矿作为主要的含砷矿物,赋存于铜、铅、锌 和锡等硫化矿物精矿中^[1]。金常以微米至纳米大小 的天然金或取代矿物晶格中铁的形式赋存于砷黄 铁矿和黄铁矿中^[2]。当对金精矿直接氰化浸出金 时,硫和砷会优先与 O₂、CN·反应,产生 HS[、]、 AsO₄³⁻、AsO₃³⁻、SO₄²⁻、S₂O₃²⁻等物质,造成氰化 物的严重浪费^[3-4]。并且会使溶解氧含量降低,导 致金回收困难。因此,须在浸出作业前对含砷金 矿进行脱砷作业。传统脱砷方法有焙烧、热压浸 出、化学氧化、生物浸出等^[5]。常压碱浸法是一种 理想的金精矿脱砷方法。与热压酸浸相比,常压 碱浸工艺具有化学品消耗低、设备操作和维护方 便、工业成本低等优点^[6]。电化学循环伏安实验研 究表明,在碱性条件下砷黄铁矿反应过程如下^[7]。

$$FeAsS + 3OH^{-} + 3O_{2} + H_{2}O = Fe(OH)_{3} + H_{2}AsO_{3}^{-} + SO_{4}^{2-}$$
(1)

$$2H_2AsO_3^- + O_2 = 2H_2AsO_4^-$$
(2)

在酸性条件下,反应为: 4FeAsS+5O₂+8H⁺+2H₂O=4Fe²⁺+

$$4H_3AsO_3 + 4S^0$$
(3)

$$2S^{0} + 2H_{2}O + 3O_{2} = 2SO_{4}^{2-} + 4H^{+}$$
(4)

$$4Fe^{2+} + O_2 + 4H^+ = 4Fe^{3+} + 2H_2O$$
 (5)

可见在碱性环境中,砷黄铁矿表面形成砷酸盐、硫酸盐和铁的氢氧化物等氧化产物。上述产物使矿物表面钝化,阻止了砷的进一步溶解,降低了砷的浸出率。对此,孟宇群^[8]提出了一种细磨-搅拌的增强型碱浸出工艺。该工艺防止了钝化层的形成,并通过高搅拌速度增强了产物的扩散,从而提高了金精矿的砷浸出率。

收稿日期: 2022-04-18 **基金项目**: 国家自然科学基金的支持(51974363)

作者简介:金凯(1996-),男,硕士研究生,主要从事浮选电化学和浮选药剂研发。

通信作者:张雁生(1980-),男,博士,副教授,从事矿物加工和生物冶金研究。

在氧化剂的相关研究中,田树国^[9]比较了常 压碱浸体系中过氧化氢与高锰酸钾对含砷金精矿 的砷、金浸出率的影响。研究表明,相较于过氧 化氢,经高锰酸钾碱浸预处理后金的浸出率较 高。王建^[10]比较了常压酸浸体系中上述两类氧化 剂对高砷高硫金精矿的砷、金浸出率的影响。研 究表明高锰酸钾的促进效果优于过氧化氢。

综上,使用氧化剂协助氧气进行常压碱性浸 出是一种经济、环保、有效的一种预处理脱砷 方法,但是氧化剂在碱浸过程中的氧化机制鲜 有报道。因此,在前期通过氧化剂探索实验比较 次氯酸钠、过氧化氢和高锰酸钾对砷浸出率的提 高效果后,本研究确定以高锰酸钾作为氧化剂, 探讨了砷黄铁矿常压碱浸过程中 NaOH浓度、 KMnO₄浓度、温度和浸出时间对砷浸出率的影 响。采用 SEM、拉曼光谱和 XPS 测试,分析了砷黄 铁矿常压碱浸后表面氧化相的组成。此外,采用 循环伏安测试,结合热力学与动力学分析,阐明 了砷黄铁矿电化学氧化过程和高锰酸钾助浸机制。

1 实 验

1.1 实验原料

本研究中使用的砷黄铁矿(FeAsS)取自内蒙 古一低温热液矿床。所得矿石经破碎研磨后,筛 分至-0.074 mm 100%。用 X 射线衍射(XRD)和 X 射线荧光光谱(XRF)分析其矿物学特征和化学 成分,结果见图 1 和表 1。可见,实验所用矿样具 备良好晶型,其纯度大于 97%,符合研究的要求。





表 1 砷黄铁矿的主要化学成分分析/%

| Table I | Main chemical composition analysis of arsenopyrite | | | | |
|---------|--|-------|-------|------|-------|
| | Fe | As | S | 其他 | 合计 |
| 理论 | 34.30 | 46.01 | 19.69 | 0.00 | 07.20 |
| 实际 | 33.14 | 44.78 | 19.38 | 2.70 | 97.30 |

1.2 实验方法

1.2.1 碱性浸出实验

采用 ZWY-2102C 摇床开展砷黄铁矿常压碱性 浸出实验,摇床转速为 180 r/min。实验用 100 mL 含有高锰酸钾的氢氧化钠溶液在 0.25 L 的锥形瓶 中浸出 1 g 砷黄铁矿。在浸出实验期间,每隔一段 时间取 1 mL 矿浆,离心取上清液,用 0.6 mol/L 盐 酸溶液稀释,用电感耦合等离子体发射光谱法 (ICP-OES)测定砷含量。

1.2.2 热力学分析

本研究依据 HSC Chemistry 6.0 提供的吉布斯 自由能 ΔG 和反应平衡常数 K 进行能斯特 (Nernst) 方程计算和 Eh-pH 图的绘制。

1.2.3 电化学测试方法

电化学实验使用三电极系统,三电极分别为 工作电极(砷黄铁矿)、参比电极(饱和 Ag/AgCl 电极)、对电极(石墨)。支持电解质为 0.1 mol/L 氯化钾,设备采用上海辰华 CHI 760E 电化学工作 站。所用药剂均为分析纯。本研究涉及电位,若 未特殊标注均为参照饱和银/氯化银电极数值。

1.3 表面性质研究方法

利用 SEM、XPS 和 Raman 光谱检测浸出渣表 面产物层的分子组成与结构特征。对 XPS 测试结 果进行分峰拟合,以C 1s 峰进行荷电校正,其结 合能为 284.8 eV,背底使用雪莉方法(Shirley method)扣除,并利用 Gaussian-Lorentzian line 公 式拟合。

2 结果和讨论

2.1 热力学分析

表 2 为砷黄铁矿主要化学反应的电位和 pH 值 之间的关系^[11],表中 a、b 式分别代表氧线与氢 线,两条虚线之间为水稳定区。设定该体系温度 为 25 ℃,大气压力为 1.013 5×10⁵ Pa,离子浓度 为 10⁴ mol/L, FeAsS-H₂O 体系的 Eh-pH 见图 2。

可见在低氧化电位下,砷主要为亚砷酸根, 在高氧化电位下,亚砷酸根氧化为As(V)。虽然砷 单质存在稳定区,但其氧化电位相对较低,所以 在一般工艺条件下,不稳定的单质砷会被进一步 氧化。在水的稳定区,pH>1.92时,砷酸铁开始成 为主要的沉淀组分。在 pH>4.41时,砷酸铁被转 化为 Fe(OH)₃,同时砷以离子态进入溶液。在高电

| Table 2 Eh-pH equations for the alkaline leaching reaction of arsenopyrite at 25 $^{\circ}$ C | | | | |
|---|--|-----------------|--|--|
| 序号 | 反应式 | Eh-pH关系式 | | |
| а | O_2 +4 H^+ +4 e^- =2 H_2O | Eh=1.22-0.059pH | | |
| b | $H_2 = 2H^+ + 2e^-$ | Eh=-0.059pH | | |
| 1 | FeAsS+5OH ⁻ +3.5O ₂ =Fe(OH) ₃ +AsO ₄ ³⁻ +SO ₄ ²⁻ +H ₂ O | Eh=1.34-0.021pH | | |
| 2 | $14MnO_4^{-}+FeAsS+19OH^{-}=14MnO_4^{-}+8H_2O+AsO_4^{-}+Fe(OH)_3+SO_4^{-}$ | Eh=2.31-0.080pH | | |
| 3 | $FeAsS+1.5O_2+3H_2O=Fe(OH)_3+H_2AsO_3+S^0+H^+$ | Eh=1.18-0.015pH | | |
| 4 | S ⁰ +2OH ⁻ +1.5O ₂ =SO ₄ ²⁻ +H ₂ O | Eh=1.39-0.020pH | | |
| 5 | H ₂ AsO ₃ ⁻⁺ 2OH ⁻⁺ 0.5O ₂ =AsO ₄ ⁻³⁻ +2H ₂ O | Eh=1.98-0.059pH | | |
| 6 | 4MnO ₄ ⁻⁺ 4OH ⁻ =4MnO ₄ ²⁻ +2H ₂ O+O ₂ | Eh=0.98-0.059pH | | |
| 7 | 6MnO ₄ ⁻⁺ 8OH ⁻ +S ⁰ =SO ₄ ²⁻ +4H ₂ O+6MnO ₄ ²⁻ | Eh=2.37-0.079pH | | |
| 8 | $2MnO_4^{-}+4OH^{-}+H_2AsO_3^{-}=2MnO_4^{-2}+3H_2O+AsO_4^{-3}$ | Eh=2.84-0.118pH | | |

| | 表 2 | 25 °C 下砷黄铁矿碱浸反应的 Eh-pH 关系式 |
|-----|-----------|--|
| . 2 | Eh-nH equ | ations for the alkaline leaching reaction of arsenonyrite at |





位和高碱浓度下,黄铜矿的氧化产物是 Fe(OH),、 SO4²⁻和 AsO4³⁻。反应方程如下:

$$FeAsS + 19OH^{-} = Fe(OH)_{3} + AsO_{4}^{3-} + SO_{4}^{2-} + 8H_{2}O + 14e$$
(6)

表 3 为表 2 中式 1~8 在 25 ℃, 大气压为 1.013 5×10⁵ Pa下反应平衡常数和吉布斯自由能。 可见在高锰酸钾的参与下,黄铜矿的碱性浸出反 应的 ΔG<0, logK>1。因此, 强氧化剂可以促进砷 黄铁矿中砷的浸出。

表 3 25℃时砷黄铁矿碱浸反应的反应平衡常数与吉 布斯自由能

Table 3 Equilibrium constants and Gibbs free energy for the alkaline leaching reaction of arsenopyrite at 25 °C

| | | - | | ~ - | |
|----|------------|----------------------|----|------------|----------------------|
| 序号 | 反应平衡 常数 | 吉布斯自由 能 /(kJ/mol) | 序号 | 反应平衡 常数 | 吉布斯自由 能 /(kJ/mol) |
| 1 | 243.664 | -1 483.982 | 5 | 35.578 | -218.387 |
| 2 | 283.445 | -1 726.259 | 6 | 11.366 | -69.222 |
| 3 | 85.933 | -523.353 | 7 | 125.804 | -766.179 |
| 4 | 108.755 | -662.347 | 8 | 41.261 | -251.294 |

2.2 高锰酸钾碱性浸出

2.2.1 浸出时间对浸出的影响

图 3 (a) 为 48 h 内砷黄铁矿的砷浸出率曲线。 实验条件为 NaOH 3.0 mol/L, KMnO₄ 0.25 mol/L, 30℃。在浸出初始阶段,砷的浸出率迅速升高。 当浸出时间为1h时,砷浸出率达到28.32%。浸 出12h后,随着浸出时间的延长,浸出率略有提 高,浸出24h时砷的浸出率达到42.98%。随着浸 出时间从 24 h 延长到 48 h, 砷浸出率基本保持不 变。因此在随后的实验中浸出时间选定为24h。 2.2.2 高锰酸钾与氢氧化钠浓度对浸出的影响

表 4 为不同温度下高锰酸钾与氢氧化钠的 不同浓度对砷浸出率的影响。结合图 3 (b) 与 表 4 可知,在氢氧化钠浓度为 2.0 mol/L 时,当高 锰酸钾的浓度从 0.05 mol/L 增加到 0.25 mol/L,不 同温度下砷的浸出率均增加了27%左右。其中在 30 ℃、高锰酸钾用量 0.05 mol/L 时, 砷浸出率仅 为13.09%。在 60 ℃、高锰酸钾 0.25 mol/L 用量下 砷浸出率达到了 54.14%。这表明氧化剂极大地促 进了反应过程,氧化能力随着高锰酸钾的浓度增 加而增加。

由于单一碱浸砷浸出率均在20%以下, 且 ICP 测试需要高稀释倍数,这会导致溶液中 As 浓 度过低,严重增大测试误差。因此氢氧化钠浓度 因素实验选定高锰酸钾浓度为 0.25 mol/L。结合 图 3 (c) 与表 4 可知,在 60 ℃、高锰酸钾浓度 0.25 mol/L 条件下, 当氢氧化钠浓度从 2.0 mol/L 增加到 3.5 mol/L 时, 砷浸出率逐渐上升, 最高至 63.72%。相较于高锰酸钾,提高氢氧化钠浓度对 砷浸出率的提高影响较小。这表明若要实现常压



图 3 各因素对砷浸出率的影响(a)时间; (b) KMnO₄ 浓度; (c) NaOH 浓度; (d) 温度 Fig.3 Effect of factors on removal ratios of arsenic (a) time;(b) KMnO₄;(c) NaOH;(d) temperature,

表 4 不同温度和高锰酸钾与氢氧化钠的不同浓度下砷 的浸出率/%

| Table 4 | Recovery of As at c | different temperation | atures and |
|---------|-----------------------|-----------------------|------------------|
| diffe | rent concentrations c | of NaOH and Kl | MnO ₄ |

| 药剂种类 | 用量/(mol/L) 3 | 0 ℃ | 45 ℃ | 60 °C |
|-----------------------------------|--------------|------|-------|-------|
| | 0.05 1 | 3.09 | 18.03 | 27.25 |
| | 0.10 1 | 8.39 | 25.57 | 34.32 |
| $KMnO_4$ (NaOH 2.5 mol/L 24 h) | 0.15 2 | 4.97 | 33.65 | 38.19 |
| (14011 2.5 1101/12) 24 11/ | 0.20 3 | 2.73 | 39.31 | 43.27 |
| | 0.25 3 | 9.31 | 44.03 | 54.14 |
| | 2.00 3 | 7.99 | 40.65 | 50.76 |
| NaOH | 2.50 3 | 9.31 | 44.03 | 54.14 |
| $(KMnO_4 0.25 mol/L, 24 h)$ | 3.00 3 | 9.70 | 44.23 | 62.65 |
| | 3.50 4 | 1.17 | 47.01 | 63.72 |

碱浸脱砷, 必须加入氧化剂辅助氢氧化钠浸出。 2.2.3 温度对浸出的影响

图 3 (d) 总结了 24 h 内浸出温度对砷浸出率 的影响。实验条件为 NaOH 3.0 mol/L, KMnO₄ 0.25 mol/L。可见,浸出温度从 30 ℃ 升高到 60 ℃, 24 h 砷浸出率从 39.70% 上升到 62.65%。图 3 (b) (c) 中的实验结果也证实了温度的升高对砷浸出 率的显著提高。

ASTA M P^[12] 通过电化学实验提出,温度增加

到 45 ℃ 以上后,氢氧化铁结构会变为疏松的多孔 状,从而降低其对阳极氧化反应的抑制作用。温 度的提高降低了在矿物表面的产物的钝化作用, 同时也使金从砷黄铁矿的包裹中暴露出来^[9]。

2.3 浸出渣物相分析

为了分析浸出渣表面产物的组成,对砷黄铁 矿碱浸过程中可能出现的矿物物相拉曼峰进行总 结见表 5^[13-14]。图 4 (a) (b)分别为砷黄铁矿浸 出前后拉曼光谱,实验条件为 NaOH 3.0 mol/L、 KMnO₄ 0.25 mol/L、30 ℃,24 h。以表 5 作为判定 依据,图 4 (a)可见原矿主要峰位为 215.1 、280、 327 cm⁻¹,次峰位为 130.3、391.5 cm⁻¹,可知原矿 为砷黄铁矿纯矿物。

| Table 5 | 5 Raman bar | nd positions of d | ifferent minerals |
|-----------|--|-------------------|--------------------|
| 矿物釉米 | 化学式 | 主要拉曼峰 | 次要拉曼峰 |
| 19 10/17天 | 化子八 | /cm ⁻¹ | /cm ⁻¹ |
| 砷苦性矿 | Ealas | 217 280 302 | 127, 231, 333, |
| 仲央 认识 | reass | 217, 200, 392 | 427, 453 |
| 赤铁矿 | a-Fe ₂ O ₃ | 222, 290 | 230, 408, 490, 607 |
| 针铁矿 | a-FeO(OH) | 297, 384 | 477, 545, 655 |
| 水合氧化铁 | 5Fe ₂ O ₃ ·9H ₂ O | 707 | 361, 508, 1045 |
| 雌黄 | As_2S_3 | 379 | 152, 289, 200,308 |



图 4 表面拉曼光谱(a)原矿; (b)浸出渣 Fig.4 Surface Raman Spectroscopy (a) arsenopyrite; (b) leaching tailings

浸出后拉曼峰已不具有砷黄铁矿的特征峰, 这说明 24 h 砷黄铁矿已碱浸完全。新的拉曼峰集 中在 500~700 cm⁻¹,分析认为拉曼峰位为 230、 299、476、530、550、604、646.8、706 cm⁻¹。这 与a-FeO(OH)和a-Fe₂O₃拉曼峰吻合,这表明砷黄 铁矿浸出后表面形成铁氧化物。但砷类氧化物并 未在拉曼谱图上发现,这表明砷大部分以砷酸根 形式进入溶液。

图 5 为 XPS 全谱分析,图 6、7 分别为浸出前 后各元素局部谱。与浸出前砷黄铁矿表面谱图相 比,Fe 2p 谱中出现明显 Fe-O 键,As 3d 谱图中结 合能集中在 46~52 eV,这一般被认为是 As-O 和 As-S 键,S 2p 谱中未见特征峰。这表明砷黄铁矿 碱浸后,表面形成氢氧化铁、三氧化二铁等铁氧 化物,砷被氧化为砷酸根和三氧化二砷,S则完全 转化为硫酸根进入溶液。



图 5 浸出前后砷黄铁矿表面 XPS











有学者认为砷黄铁矿单一碱浸产物中存在 AsSO₃³⁻、a-FeOOH(针铁矿)和多硫化物^[14-15]。 图 8 是碱浸浸出渣表面 SEM 图像。可见单一碱浸 颗粒表面产物呈针状、片状,阻碍反应物和产物 液相传质过程。因素实验与渣相分析表明,高锰 酸钾等氧化剂可降低在矿物表面的氧化产物的钝 化作用,明显提高砷浸出率。



图 8 浸出渣表面 SEM (a) 0.25 mol/L KMnO₄、3.0 mol/L NaOH、45 °C、24 h; (b) 3.0 mol/L NaOH、 45 °C、24 h Fig.8 SEM of alkaline leached residues surface(a) 0.25 mol/L

KMnO₄, 3.0 mol/L NaOH, 45 °C, 24 h; (b) 3.0 mol/L NaOH, 45 °C, 24 h

2.4 电化学测试

2.4.1 pH 值的影响

图 9 (a) 是在 pH=7 的 0.1 mol/LKCl 溶液中,



图 9 砷黄铁矿循环伏安曲线 (a) pH=7; (b) pH=14 Fig.9 Cyclic voltammetric scan curve of arsenopyrite (a) pH=7; (b) pH=14

砷黄铁矿的循环伏安曲线。可见在阳极方向出现 一个氧化峰A(-0.084 V)见式(7),在阴极方 向出现一个还原峰C(-0.7 V)见式(8)。

$$FeAsS = Fe^{3+} + AsS + 2e^{-}$$
(7)

$$Fe^{3+} + e^{-} = Fe^{2+}$$
 (8)

图 9(b) 是在 pH=14 的 0.1 mol/L NaOH 溶液 中,砷黄铁矿前 5个循环的循环伏安曲线。阳极 存在氧化峰 A1(0.090 V)见式(10)和 A2(0.35 V)见式(11)。而在阴极方向上,除第一次循环 时出现的还原峰 C1(见式(9))外,后续无明显 还原峰,这表明在碱性条件下砷黄铁矿氧化还原 反应不可逆,砷酸盐产品停留在电极表面。

$$Fe(OH)_3 + e^- = Fe(OH)_2 + OH^-$$
 (9)

 $FeAsS + 17OH^{-} = Fe(OH)_{3} + AsO_{3}^{3-} + SO_{4}^{2-} + 7H_{2}O + 12e^{-}$ (10)

$$H_2AsO_3^- + H_2O = HAsO_4^{2-} + 3H^+ + 2e^-$$
 (11)

根据循环伏安曲线可知,在碱性环境下,砷 黄铁矿的反应过程分两步进行,首先是铁的氧 化,其次是As、S的氧化。结合热力学分析,随着 pH值的增加,FeAsS浸出产物从AsS、S⁰、S_n²⁻、 Fe³⁺转变为Fe(OH)₃、AsO₄³⁻、SO₄²⁻。

2.4.2 氧化剂的影响

图 10 (a) 是在 pH=7、0.05 g/L KMnO₄ 的 0.1 mol/L KCl 溶液中砷黄铁矿的循环伏安曲线。可见,阳极方向存在氧化峰 A1 (-0.025 V)、A2 (0.372 V)。图 10 (b)显示了在 pH=14、0.05 g/L KMnO₄ 的 0.1 mol/L KCl 溶液中砷黄铁矿的循环伏安扫描曲线。从图 10 (b)中可以看出,阳极方向存在氧化峰 A1 (-0.322 V)、A2 (0.355 V)。峰电流高于图 9 (b),这表明加入氧化剂会促进氧化反应。在 pH=7 时,存在氧化峰 A2 (0.372 V),但峰电流较低,这是氧化剂导致的 As、S 微量氧化。在 pH=14 时,氧化剂的使用对氧化峰 A2 的峰位没有很大影响,都在 0.4 V 左右波动。但氧化剂导致氧化峰 A1 明显向左偏移,即相较于图 9 (b),氧化剂的加入使得 A1 处 Fe 的氧化反应更易进行。

2.5 动力学分析

因素实验表明,温度和高锰酸钾浓度对砷浸 出率有很大影响,因此需要开展动力学研究以确 定浸出过程控制步骤。表6为未反应收缩核模





型,通常被用来描述非多孔材料中的非均质反应 的动力学。图 11 不同反应温度下砷黄铁矿砷浸出 率拟合曲线。

| 表 | 6 | 未反应收缩核模型 |
|---------|-----|-----------------------------|
| Table 6 | Shr | inking core model equations |

| # | 控制步骤 | 方程式 |
|---|--------|----------------------------|
| 1 | 液相传质 | $1-3(1-x)^{2/3}+2(1-x)=kt$ |
| 2 | 表面化学反应 | $1 - (1 - x)^{1/3} = kt$ |

图 11 表明两个模型均呈现较好的拟合效果。 根据 2 个模型拟合得到的表观反应速率常数,进 一步绘制 lnk-1/T 阿伦尼乌斯图(图 12),图中斜 率为-Ea/R。这两个模型的表观活化能经计算分别 为 42.59 kJ/mol 和 40.19 kJ/mol。当反应由化学反 应控制时,反应的表观活化能>40 kJ/mol,当反应 由固体产物的层内扩散控制时,表观活化能<20 kJ/mol。因此,砷黄铁矿常压碱浸受化学反应控 制,表观活化能为 40.19 kJ/mol。

在砷黄铁矿单一碱浸氧化机制相关的研究



图 11 不同反应温度下砷黄铁矿的动力学模型拟合 Fig.11 Plots of kinetic model of arsenopyrite at different reaction temperatures



图 12 · 种更快们的阿伦尼与别曲约 Fig.12 Arrhenius of arsenopyrite

中, Suess^[15]提出了一种砷黄铁矿碱浸机理,认为 砷黄铁矿的碱性浸出经历了以下三个步骤。

1、在阴极附近,溶解氧被吸附,随后被还原为H₂O₂。

$$FeAsS_{(s)} \cdot O_{2(ads)} + H_2O + 2e^- \rightarrow FeAsS_{(s)} + H_2O_2 + OH^-$$
(12)

2、羟基在矿物表面的物理吸附和进一步的电 子转移。

$$FeAs (OH) S_{(ads)} + OH^{-} \rightarrow Fe(OH)_{3} + As(OH)_{3}S_{(ads)} + 5e^{-}$$
(13)

3、配位化合物重排。

$$As(OH)_{3}S_{(ads)} \leftrightarrow H_{3}AsO_{3}S_{(ads)}$$
(14)

$$AsO_3^{3-} + S_2^{2-} \to AsO_3S^{3-} + S^{2-}$$
 (15)

电化学与动力学结果表明,高锰酸钾等氧化 剂的介入降低了砷黄铁矿氧化所需初始电位,直 接促进了上述过程中的第二阶段,即氢氧化物向 矿物表面的电子转移,从而提高了砷浸出率(16)。

$$FeAs(OH)S+OH^{-}+MnO_{4}^{-} \rightarrow Fe(OH)_{3}+$$

As(OH)_{3}S_(ads)+MnO_{4}^{2-}+4e^{-} (16)

3 结 论

(1)本研究结果表明,氧化剂浓度为影响砷 浸出率的主要因素,温度和氢氧化钠浓度的增加 对砷浸出率的提高效果不大。在 0.25 mol/L 高锰 酸钾作为氧化剂,3.5 mol/L 氢氧化钠,浸出时间 24 h,浸出温度 60 ℃ 的条件下,砷浸出率最高, 达到 63.72%。

(2)电化学分析表明,高锰酸钾等氧化剂进 了浸出初期铁的氧化,提高了砷浸出率。动力学 分析表明该浸出过程受化学反应控制,表观活化 能为40.19 kJ/mol。这表明高锰酸钾等氧化剂在浸 出初期直接促进了羟基向矿物表面的电子转移, 加快了初期氧化速度,提高了砷浸出率。

(3)在砷黄铁矿的碱性浸出过程中,使用氧 化剂辅助浸出有效和可行,但还需要进一步研究 找到合适的氧化剂以保证其高效性。

参考文献:

[1] 陈京玉, 陈志国, 康卫刚. 新疆某伴生铜钴矿降砷回收工 艺研究[J]. 矿产综合利用, 2019(1):51-56.

CHEN J Y, CHEN Z G, KANG W G. Research on reducing arsenic and recovering mineral processing technology of certain arsenic-bearing copper ore in Xinjiang[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2019(1):51-56.

[2] 胡盘金, 郑永兴, 宁继来, 等. 含砷硫化铜矿浮选除砷研究 进展[J]. 矿产综合利用, 2020(5):45-51.

HU P J, ZHENG Y X, NING J L, et al. Research progress of

arsenic removal from arsenic bearing copper sulphide ore by flotation[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2020(5):45-51.

[3] 李磊, 魏旭, 卢晶, 等. 安徽省宣州区茶亭铜多金属矿金赋 存状态研究[J]. 矿产综合利用, 2020(2):118-121.

LI L, WEI X, LU J, et al. Gold occurrence of chating copper polymetallic deposit of Xuanzhou district, Anhui Province[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2020(2):118-121.

[4] 李林积, 王丹, 邱鹏玉. 西秦岭格尔托金矿金的赋存状态 及可选性试验研究[J]. 矿产综合利用, 2019(4):83-86.

LI L J, WANG D, QIU P Y. Experimental study on occurrence and optionality of gold in Gelto gold deposit, western Qinling[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2019(4):83-86.

[5] 刘益萍. 提铜降砷的工艺矿物学研究[J]. 矿产综合利用, 2016(1):67-70+75.

LIU Y P. Study on the process mineralogy of reducing arsenic in copper[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2016(1):67-70+75.

[6] 李广明, 张洪恩. 硫化矿浮选除砷实践中矿石预处理的影响[J]. 矿产综合利用, 1989(1):45-48.

LI G M, ZHANG H E. Effect of ore pretreatment in the practice of arsenic removal from sulphide ore flotation[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 1989(1):45-48. [7] 何晓川, 唐晓莲. 毒砂与方铅矿、黄铜矿分离试验研 究[J]. 矿产综合利用, 1994(3):16-18.

HE X C, TANG X L. Experimental study on the separation of arsenopyrite from galena and chalcopyrite[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 1994(3):16-18.

[8] MENG Y Q, WU M J, SU S L, et al. Intensified alkiline leaching pretreatment of refractory gold ore at ambient temperature and atmosphere pressure[J]. Nonferrous Metals, 2003(1): 43-47.

[9] 田树国. 高砷金矿常温常压碱浸预处理工艺研究[D]. 赣 州: 江西理工大学, 2009.

TIAN S G. Study on the pretreatment process of high arsenic gold ore by normal temperature and pressure alkaline leaching[D]. Ganzhou: Jiangxi University of Science and Technology, 2009.

[10] WANG J, WANG W, BAI Y L, et al. Study on preoxidation of a high-arsenic and high-sulfur refractory gold concentrate with potassium permanganate and hydrogen peroxide[J]. Transactions of the Indian Institute of Metals,

2020, 73(3):577-586.

[11] ZHANG Y, Liu RQ, SUN W, et al. Electrochemical mechanism and flotation of chalcopyrite and galena in the presence of sodium silicate and sodium sulfite[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2020, 30(4):1091-1101.

[12] ASTA M P, PéREZ-LóPEZ R, ROMáN-ROSS G, et al. Analysis of the iron coatings formed during marcasite and arsenopyrite oxidation at neutral-alkaline conditions[J]. Geologica Acta, 2013, 11(4):465-481. [13] Kharbish S, Andráš P. Investigations of the Fe sulfosalts berthierite, garavellite, arsenopyrite and gudmundite by Raman spectroscopy[J]. Mineralogical Magazine, 2014, 78(5):1287-1300.

[14] Das S, Hendry M J. Application of Raman spectroscopy to identify iron minerals commonly found in mine wastes[J]. Chemical Geology, 2011, 290(3-4):101-108.

[15] Suess E, Planer-Friedrich B. Thioarsenate formation upon dissolution of orpiment and arsenopyrite[J]. Chemosphere, 2012, 89(11):1390-1398.

Selective Dissolution and Mechanism of Arsenopyrite by the Oxidizing Agent in Alkaline Leaching System

JIN Kai, YUAN Wenbin, WANG Xiaolong, QIN Wenqing, ZHANG Yansheng (School of Resource Processing and Bioengineering, Central South University, Changsha 410083, Hunan, China)

Abstract: Arsenopyrite is a common gold-bearing mineral, and the presence of arsenic leads to difficulties in gold recovery. In this paper, the effects of leaching time, NaOH concentration, temperature and potassium permanganate concentration on the arsenic leaching rate in the process of arsenopyrite arsenic removal by atmospheric pressure alkaline leaching were investigated, and the leaching mechanism of potassium permanganate was elucidated by combining electrochemical and kinetic analysis. The results showed that the highest arsenic leaching rate of 63.72% was achieved when 0.25 mol/L potassium permanganate was used as the oxidant and the NaOH concentration was 3.5 mol/L. Electrochemical and kinetic analyses showed that the decisive step controlling the rate of arsenopyrite atmospheric pressure alkali leaching reaction was the chemical reaction step. The apparent activation energy of the reaction is 40.19 kJ/mol. Oxidizing agents such as potassium permanganate promote the oxidative dissolution of iron at the beginning of the alkaline leaching of arsenopyrite.

Keywords: Arsenic removal; Arsenopyrite; Dissolution; Pre-oxidation