

表生环境下闪锌矿氧化反应模拟实验

潘自平^{1,2}, 叶霖², 谯文浪³, 刘铁庚²

(1. 贵州财经大学 资源与环境管理学院, 贵州 贵阳 550004; 2. 中国科学院 地球化学研究所, 矿床地球化学开放研究实验室, 贵州 贵阳 550002; 3. 贵州省地质调查院, 贵州 贵阳 550004)

摘要: 采用混合流反应器装置, 进行了表生环境条件下闪锌矿氧化动力学模拟实验研究, 选择 Fe^{3+} 和 O_2 为氧化剂, 实验条件为: 温度 $20\sim 55^\circ\text{C}$, $\text{pH}=1.0\sim 7.8$, 氧化剂 Fe^{3+} 浓度 $1.0\times 10^{-5}\sim 1.0\times 10^{-2}$ mol/L, 氧气流量 0.5 L/min。实验结果表明, 在 Fe^{3+} 为氧化剂时, 闪锌矿氧化速率随着 Fe^{3+} 浓度的增加、温度升高、 pH 值降低而增加, 且氧化过程中 Zn 和 Cd 的释放速率大致相同, 其反应的活化能分别为 $E_a(\text{Zn})$ 41.75 kJ/mol 或 $E_a(\text{Cd})$ 42.51 kJ/mol, 表明闪锌矿氧化速率主要受矿物表面反应控制; 而以氧气作为氧化剂时, 随着 pH 值的变化闪锌矿的氧化机理发生变化, 在 pH 值小于 5.95 范围内, 闪锌矿氧化速率随着 pH 值的增加而降低, 进入碱性范围后, 随着 pH 值增加, 闪锌矿氧化速率反而增加。对实验数据进行双对数处理并建立了闪锌矿的氧化速率公式。

关键词: 闪锌矿; 氧化反应实验; 混合流反应器; 表生环境条件; 矿山环境污染

中图分类号: P578.2⁺3

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2013)06-0985-10

A simulated experimental study of oxidative reaction of sphalerite in hypergene environment

PAN Zi-ping^{1,2}, YE Lin², QIAO Wen-lang³ and LIU Tie-geng²

(1. Department of Resources and Environment Management, Guizhou University of Finance and Economics, Guiyang 550004, China; 2. State Key Laboratory of Ore Deposit Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China; 3. Guizhou Institute of Geological Survey, Guiyang 550004, China)

Abstract: The sphalerite oxidative kinetics in hypergene condition was simulated and studied by means of a mixed flow reactor in the pH range of $1.0\sim 7.8$, dissolution temperature from 20°C to 55°C , ferric ion concentration from 1.0×10^{-5} to 1.0×10^{-2} mol/L, and O_2 flux 0.5 L/min, with ferric ion and O_2 as oxidants. The results indicate that, with ferric ion as the oxidant, the oxidation rate of sphalerite increases with increasing ferric ion concentration, temperature and decreasing pH value, and that, under the conditions studied, the dissolution rates of Zn and Cd are approximately similar to each other, with the activation energy being 41.75 kJ/mol and 42.51 kJ/mol, respectively, which suggests the oxidation rate of sphalerite is controlled by mineral surface chemical reaction. However, with O_2 as the oxidant, the oxidation mechanism of sphalerite varies with the pH value, and its oxidation rate decreases with increasing pH value in the pH range lower than 5.95 , whereas the increase of pH value results in a increase of the oxidation rate in the range of pH value greater than 7 . The oxidation rate of sphalerite based on double logarithmic dealing with data can be set up.

收稿日期: 2013-01-25; 修订日期: 2013-09-18

基金项目: 国家自然科学基金项目(40373021); 1:25 万贵阳、独山区调项目(黔国土资发 2008-114); 贵州省优秀科技教育人才省长专项资金项目(黔省专合字(2012)27 号)

作者简介: 潘自平(1969-), 男, 博士, 高级工程师, 主要从事表生地球化学及环境污染调查研究, E-mail: zipingpan@163.com; 通讯作者: 叶霖(1970-), 男, 博士, 副研究员, 从事矿床地球化学研究, E-mail: yelin@vip.gyig.ac.cn

Key words: sphalerite; oxidative reaction experiment; mixed flow reactor; hypogene environment; mine environmental pollution

硫化物矿物在自然界广泛分布,其氧化过程中会产生酸性废水(AMD),并造成 Pb、Cd 等有毒重金属大量释放,造成严重的矿山环境污染。因此,表生环境条件下硫化物氧化反应动力学实验研究对于控制矿山酸性废水、重金属等有害物质的排放,预防和治理矿山环境污染具有重要的理论和现实意义。由于黄铁矿是环境中最丰富的硫化物矿物,且是酸性废水的主要贡献者,其氧化反应动力学得到广泛深入的研究(Mckibben and Barnes, 1986; Williamson and Rimstidt, 1994; Kamei and Ohmoto, 2000; Descoster *et al.*, 2004; 卢龙, 2005)。然而,关于其他硫化物矿物的氧化动力学研究则相对较少。仅少数学者对闪锌矿氧化动力学机制及其影响因素(包括温度、 Fe^{3+} 浓度、pH 值、粒度等)进行过不同程度的研究(Majima *et al.*, 1981; Hiroshi *et al.*, 1981; Bobeck and Su, 1985; Crundwell and Verbaan, 1987; Perez and Dutrizac, 1991; Rimstidt *et al.*, 1994; Malmstrom and Collin, 2004; Markus *et al.*, 2004; Weisener *et al.*, 2004; Aydogan *et al.*, 2005; Aydogan, 2006; Dutrizac, 2006; 赵龙云, 2006; Acero *et al.*, 2007; Gökhan, 2009; Jordan, 2011),研究表明在以酸性 FeCl_3 为氧化剂和实验温度为 320~360 K 条件下,闪锌矿的溶解动力学过程为化学反应和扩散作用控制的混合控制模式(Bobek and Su, 1985);闪锌矿的非氧化溶解速率与 $[\text{H}^+]$ 成正比(Crundwell and Verbaan, 1987);在温度 20~90℃ 的 0.3 M 硫酸铁+0.3 M 硫酸和 0.3 M 氯化铁+0.3 M 盐酸介质中,闪锌矿氧化速率与 Fe 含量呈线性关系(Perez and Dutrizac, 1991);在温度 $22 \pm 2^\circ\text{C}$, 酸度为 $1 \leq \text{pH} \leq 7$ 的高氯酸介质中,不间断通空气的间歇反应器实验中,闪锌矿溶解速率轻微依赖 pH 值(Malmstrom and Collin, 2004);闪锌矿溶解速率随高氯酸钠、酸度、温度增大而增大,而搅拌速率对其影响较小(Gökhan, 2009)。

可见,前人在闪锌矿氧化动力学研究方面已经取得一定进展,但由于不同研究者的研究目的、实验装置、数据处理等存在差异,对闪锌矿氧化反应机制及 pH 值、氧化剂、温度等因素的影响的认识存在分歧,所得氧化速率表达式也存在较大差异。且大多

数实验条件为高温、高压、高酸度和高氧化剂浓度,其成果主要适用于湿法选矿,而在防治矿山环境污染等问题时存在一定局限性。相对而言,用于矿山环境污染方面的表生环境条件下闪锌矿氧化动力学实验研究较少,且对重金属元素 Cd 的释放研究还非常薄弱。此外,在酸性矿山废水形成之前,水体 pH 值为中性,而一些碳酸盐岩地区矿山水体多呈中碱性,但目前关于中碱性条件下闪锌矿氧化溶解研究极少。为此,本文进行了表生环境条件下闪锌矿氧化反应动力学模拟实验,实验条件为:以 Fe^{3+} 和 O_2 为氧化剂,温度为 20~55℃,pH 值范围 1~7.8, Fe^{3+} 浓度为 $1.00 \times 10^{-5} \sim 1.00 \times 10^{-2}$ M。以期通过闪锌矿氧化反应动力学模拟实验,认识闪锌矿氧化过程及 Zn、Cd 等重金属有毒元素释放、迁移及富集规律、闪锌矿氧化反应速率及其影响因素,然后采取相应措施,控制闪锌矿等硫化物氧化过程,达到从源头上控制铅锌矿区环境污染之目的。

1 样品与实验方法

1.1 样品

实验所用闪锌矿来自贵州都匀牛角塘富镉锌矿床。闪锌矿单矿物挑选工作在河北廊坊地质调查实验研究所完成,其粒度在 150~250 μm 之间,纯度 > 99%,主要成分见表 1,相应化学式为 $\text{Zn}_{0.9878}\text{Cd}_{0.0092}\text{Fe}_{0.0040}\text{S}$ 。对于已选好的闪锌矿样品预处理方式为:用乙醇浸泡 10 min,超声波清洗 3 次共 1 min,以移出粘在矿物颗粒表面的细小粉粒,然后用蒸馏水冲洗 3 次,乙醇冲洗 2 次后自然干燥,过 60~80 目筛,将细小粉粒去除,再用蒸馏水洗 3 次,乙醇洗 2 次晾干,最后储存于干燥器中备用。

表 1 实验用闪锌矿样品的主要化学成分 $w_B/\%$

Table 1 Major compositions of sphalerite in this study

成分	Zn	S	Fe	Cd	Pb	Zn/Cd
含量	65.94	32.73	0.23	1.06	0.002	62.21

注:样品分析由贵州地矿局地质矿产中心实验室完成,Zn、S、Fe 分别采用 EDTA 容量法、重量法和比色法测定,Cd 和 Pb 采用原子吸收法测定。

1.2 装置及主要试剂

1.2.1 装置

本研究使用的混合流反应器由郁云妹等(2000, 2003)设计, 是一个带侧臂的气升式连续搅拌装置(图1), 用GG-17 硬质玻璃制作, 主管内径 3 cm, 长 39 cm, 侧臂内径 1.5 cm, 长 30 cm, 反应器有效容积为 200 mL。反应过程中由恒液位瓶供给初始溶液, 用蠕动泵抽吸反应后溶液, 通过调节恒液位瓶的高度, 可使反应系统中进出液的流速保持一致。反应时, 由于气泡的提升作用, 矿物颗粒主要悬浮于主管的一定高度(常位于中部)与溶液发生作用。在反应过程中充入 N_2 有两方面作用: 一是排出初始溶液中的氧气, 使氧化反应保持在无氧气参与的状态下进行; 二是对反应溶液进行搅拌, 并使矿物颗粒处于悬浮状态, 这样可使矿物与溶液保持良好的接触, 同时减轻因碰撞摩擦而产生的破裂, 保证矿物悬浮于溶液中的进气量为 0.5 L/min。在氧气与闪锌矿氧化的溶解实验中, 用 O_2 代替 N_2 , 进气量保持不变。反应器的温度由恒温水浴控制, 反应期间的控温误差为 $\pm 0.5^\circ C$ 。溶液流速可通过蠕动泵调节。

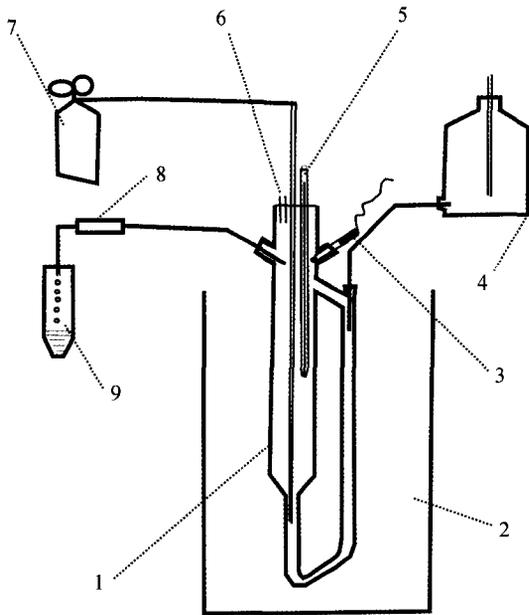


图1 混合流反应器装置简图

Fig. 1 Schematic representation of the mixed flow reactor

- 1—反应器; 2—恒温水浴; 3—Eh 电极; 4—输入液; 5—温度计;
6—排气孔; 7—气瓶; 8—蠕动泵; 9—排液/样品收集
1—reactor; 2—thermostated water baths; 3—Eh electrode; 4—input solution; 5—thermometer; 6—air-bleed hole; 7—gas cylinder;
8—stirred pump; 9—output solution and sample collection

1.2.2 主要试剂

硫酸铁溶液(氧化剂): 硫酸铁储备液采用分析纯固体硫酸铁溶解, 用 H_2O_2 氧化除去 Fe^{2+} 后制成, 介质为 3% 硫酸。实验用硫酸铁根据需要逐级稀释制成浓度在 $10^{-2} \sim 10^{-5}$ mol/L 之间的溶液, pH 值用 1 M H_2SO_4 和 1 M KOH 调节。此外, 实验过程中使用的硫酸、硝酸和盐酸、双氧水、氢氧化钾为优级纯, 其他试剂为分析纯, 水为二次去离子水。

1.3 实验和测试方法

1.3.1 实验方法

将反应器置于预定温度的恒温水浴中, 通入氮气, 同时开启蠕动泵, 调节所需流速, 打开恒位液瓶开关, 使一定 pH 值和一定浓度的 $Fe_2(SO_4)_3$ 溶液注入反应器中, 调整恒位液瓶高度, 使液面刚好位于 200 mL 刻度处。当温度计、Eh 值稳定后, 加入 0.5 ~ 1.0 g 粒度为 60~100 目的闪锌矿, 开始记录时间和 Eh 值。实验过程中定期取输出溶液样品, 取样体积为 10~50 mL, 测定 pH 值后滴加硫酸使其 pH 值 < 1 , 并置入冰箱中低温保存, 供测定 Zn、Cd 等元素用。一般而言, 当反应进行到溶液在反应器内的平均停留时间(τ)时(τ 为溶液在反应器内停留时间, 单位为 h, 本次实验中 $\tau = 3$ h), 反应即可达到稳定态, 为了尽可能减少实验误差, 此次研究的实验时间取 $4 \sim 5\tau$ (一般在 12 h 以上), 用 $4 \sim 5\tau$ 时间范围内浓度的平均值作为稳定态浓度, 计算反应速率。实验停止后, 取出矿物, 用蒸馏水冲洗至中性, 自然风干后储存在干燥器内作矿物表面分析。

1.3.2 样品分析方法

溶液 pH 值的测定: 使用带有温度补偿的 Orion pH 计测定溶液 pH 值, 以 pH 值为 2、4、7 的标准缓冲溶液对仪器进行校正。溶液中的 Fe 和 Zn 均采用原子吸收方法测定, 仪器为 PE5100PC 原子吸收分光光度计(美国 PERKIN ELMER 公司生产), 检出限为 $0.003 \mu g/mL$, 分析误差 $< 5\%$ 。溶液中 Cd 采用原子荧光光谱法测定, 仪器为 AFS-810 双道原子荧光光度计(北京吉天仪器有限公司生产), 方法检出限为 $0.04 ng/mL$, 测定误差 $< 5\%$ 。闪锌矿比面积的测定: 采用 5 点 N_2 吸收-BET 法测定, 仪器为 ASAP2020 全自动比表面及孔隙度分析仪(美国麦克仪器公司生产)。

1.4 氧化速率的计算和数据处理

对于混合流反应器而言, 反应速率可直接用下列公式计算:

$$R_{Sp} = (C_{jx} - C_{j0})q / \lambda mA \quad (1)$$

式中 R_j 为输出液组分 j 的反应速率 ($\text{mol}/\text{m}^2 \cdot \text{s}$), C_{jx} 、 C_{j0} 分别为输出液组分 j 的稳定态浓度和输入浓度 (mol/kg), q 为溶液流速 (g/min), m 为样品质量 (g), A 为实验前样品的比表面积 (m^2/g), λ 为 j 元素在研究矿物中的化学计量系数。本研究闪锌矿的化学式为 $\text{Zn}_{0.9878}\text{Cd}_{0.0092}\text{Fe}_{0.0040}\text{S}$, Zn、Cd 的 λ 分别为 0.9878 和 0.0092。

为了对比研究 Zn 和 Cd, 以反应达到稳定状态时溶液中 Zn 和 Cd 的浓度分别计算闪锌矿的氧化速率。由于双对数图法简单实用, 故选择双对数图法进行实验数据的统计分析。

2 实验结果与讨论

采用混合流反应器, 以氧气和硫酸铁为氧化剂, 在温度范围为 $20 \sim 55^\circ\text{C}$ 、 $\text{pH} = 1.0 \sim 7.8$ 、初始 Fe^{3+}

浓度为 $1.0 \times 10^{-5} \sim 1.0 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ 、黄铁矿与闪锌矿混合质量比为 $0 \sim 1.0$ 条件下对闪锌矿进行的氧化动力学实验分别研究了氧化剂、 pH 值、温度、黄铁矿等因素对闪锌矿氧化的影响, 所得结果列于表 2 中。

2.1 氧化剂 Fe^{3+} 的影响

实验条件: 实验 Fe^{3+} 起始浓度范围 $1 \times 10^{-2} \sim 1 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$, 保持温度为 33°C , pH 值为 1.55, 实验结果见表 2。

通过 $\lg R_{\text{Zn}}$ 和 $\lg R_{\text{Cd}}$ 对 $\lg[\text{Fe}^{3+}]_0$ 作双对数图, 得到闪锌矿氧化速率 R 随 $[\text{Fe}^{3+}]_0$ 变化而变化的关系 (图 2)。可见, $\lg R_{\text{Zn}}$ 、 $\lg R_{\text{Cd}}$ 与 $\lg[\text{Fe}^{3+}]_0$ 均成线性关系, 相关系数分别为 0.9210 ($n = 4$) 和 0.9536 ($n = 4$), 直线斜率分别为 0.154 和 0.170, 表明 R_{Zn} 与 $[\text{Fe}^{3+}]_0^{0.154}$ 成正比, 而 R_{Cd} 与 $[\text{Fe}^{3+}]_0^{0.170}$ 成正比。因此闪锌矿的氧化速率与实验溶液 $[\text{Fe}^{3+}]_0$ 关系可表示为:

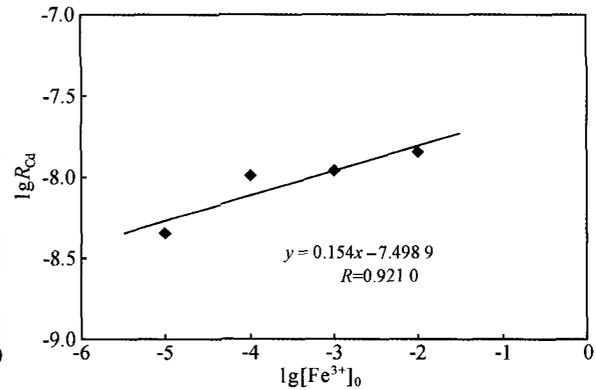
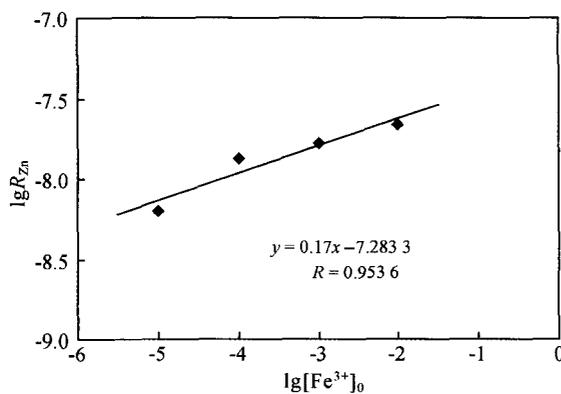


图 2 Fe^{3+} 浓度对闪锌矿氧化速率的影响

Fig. 2 Effect of Fe^{3+} concentration on oxidation rate of sphalerite

$$R_{\text{Zn}} = k[\text{Fe}^{3+}]_0^{0.154} \text{ 或 } R_{\text{Cd}} = k[\text{Fe}^{3+}]_0^{0.170} \quad (2)$$

2.2 pH 值影响

2.2.1 Fe^{3+} 为氧化剂

为了定量评估 pH 值对闪锌矿氧化速率的影响, 选择了 Fe^{3+} 初始浓度为 10^{-5} mol/L , 温度 33°C , $\text{pH} = 1 \sim 3$ (为避免 Fe^{3+} 沉淀须 $\text{pH} \leq 3$) 条件下进行了相关模拟实验, 结果 (表 2) 表明, 在实验的酸度范围内, 闪锌矿的氧化速率随 pH 值的升高而降低 (图 3)。在不存在其他催化剂的条件下, 矿物的氧化机理在一定的 pH 值范围内不变, 其氧化反应速率与 H^+ 的活度的 n 次方 (即 $[\alpha_{\text{H}^+}]^n$) 成正比, 由于实验酸度较低, 这里用 H^+ 浓度代替活度:

$$R = k[\text{H}^+]^n \quad (3)$$

通过双对数图 $\lg R - \text{pH}$ 图直线的斜率求得 n , $\lg R_{\text{Zn}} - \text{pH}$ 图和 $\lg R_{\text{Cd}} - \text{pH}$ 图直线的斜率分别为 -0.2659 和 -0.2637 , 即 R_{Zn} 和 R_{Cd} 对于 H^+ 的反应级数分别为 0.2659 和 0.2637, 表明 R_{Zn} 与 $[\text{H}^+]^{0.2659}$ 成正比, 而 R_{Cd} 与 $[\text{H}^+]^{0.2637}$ 成正比。因此闪锌矿的氧化速率与 pH 值关系可表示为:

$$R_{\text{Zn}} = k[\text{H}^+]^{0.2659} \text{ 或 } R_{\text{Cd}} = k[\text{H}^+]^{0.2637} \quad (4)$$

2.2.2 氧气作为氧化剂

以 O_2 作氧化剂 (以氧气代替 N_2 连续充入反应器中), 其他实验条件: 温度 33°C 、 pH 值分别为 2.0、3.80、6.0 和 7.80, 以研究 pH 值对闪锌矿氧化速率

表 2 闪锌矿氧化反应动力学实验条件及结果
Table 2 Experimental conditions and results for oxidation reaction kinetics of sphalerite

实验号	温度/℃	pH 值	[Fe ³⁺] ₀ /mol·L ⁻¹	O ₂ 流量/L·min ⁻¹	pH 值	Zn/Cd(摩尔浓度比)	比表面积/m ² ·g ⁻¹	R _{Zn} /mol·m ⁻² ·s ⁻¹	lgR _{Zn}	R _{Cd} /mol·m ⁻² ·s ⁻¹	lgR _{Cd}
SP07	33	1.55	1.00×10 ⁻²	0	-0.06	104.94	0.275 3	1.45×10 ⁻⁸	-7.84	2.17×10 ⁻⁸	-7.66
SP08	33	1.55	1.00×10 ⁻³	0	-0.04	74.27	0.484 2	1.10×10 ⁻⁸	-7.96	1.66×10 ⁻⁸	-7.78
SP09	33	1.55	1.00×10 ⁻⁴	0	-0.05	81.41	0.330 5	1.02×10 ⁻⁸	-7.99	1.34×10 ⁻⁸	-7.87
SP10	33	1.55	1.00×10 ⁻⁵	0	-0.05	84.78	0.019 7	4.56×10 ⁻⁹	-8.34	6.33×10 ⁻⁸	-8.20
SP11	20	1.52	1.00×10 ⁻³	0	-0.03	94.51	0.283 3	5.25×10 ⁻⁹	-8.28	5.96×10 ⁻⁹	-8.22
SP12	41.5	1.52	1.00×10 ⁻³	0	-0.05	86.26	0.415 5	1.80×10 ⁻⁸	-7.75	2.23×10 ⁻⁸	-7.65
SP13	55.0	1.52	1.00×10 ⁻³	0	-0.02	80.19	0.044 4	3.30×10 ⁻⁸	-7.48	4.42×10 ⁻⁸	-7.35
SP14	33	2.05	1.00×10 ⁻³	0	-0.03	87.43	未测	7.09×10 ⁻⁹	-8.15	9.25×10 ⁻⁹	-8.03
SP15	33	2.05	1.00×10 ⁻³	0	-0.04	95.40	未测	7.16×10 ⁻⁹	-8.15	9.15×10 ⁻⁹	-8.04
SP16	33	2.05	1.00×10 ⁻³	0	-0.04	84.03	未测	7.82×10 ⁻⁹	-8.11	9.77×10 ⁻⁹	-8.01
SP17	33	2.05	1.00×10 ⁻³	0	-0.02	79.65	未测	6.38×10 ⁻⁹	-8.19	7.82×10 ⁻⁹	-8.11
SP18	33	3.75	0	0.5	未测	36.45	0.389 1	5.85×10 ⁻¹⁰	-9.23	1.72×10 ⁻⁹	-8.76
SP19	33	2.04	0	0.5	-0.04	72.27	0.066 3	2.86×10 ⁻⁹	-8.54	4.26×10 ⁻⁹	-8.37
SP20	33	7.80	0	0.5	未测	117.21	0.266 7	2.56×10 ⁻¹⁰	-9.59	2.35×10 ⁻¹⁰	-9.63
SP21	33	5.95	0	0.5	未测	256.03	0.037 3	2.15×10 ⁻¹⁰	-9.67	9.02×10 ⁻¹¹	-10.04
SP23	33	1.05	1.00×10 ⁻⁵	-	-0.06	100.65	0.375 3	7.61×10 ⁻⁹	-8.12	1.02×10 ⁻⁸	-7.99
SP24	33	2.85	1.00×10 ⁻⁵	-	-0.02	84.31	0.302 6	2.38×10 ⁻⁹	-8.62	3.24×10 ⁻⁹	-8.49

注: 所有实验闪锌矿的初始比表面积均为 0.049 8 m²·g⁻¹。

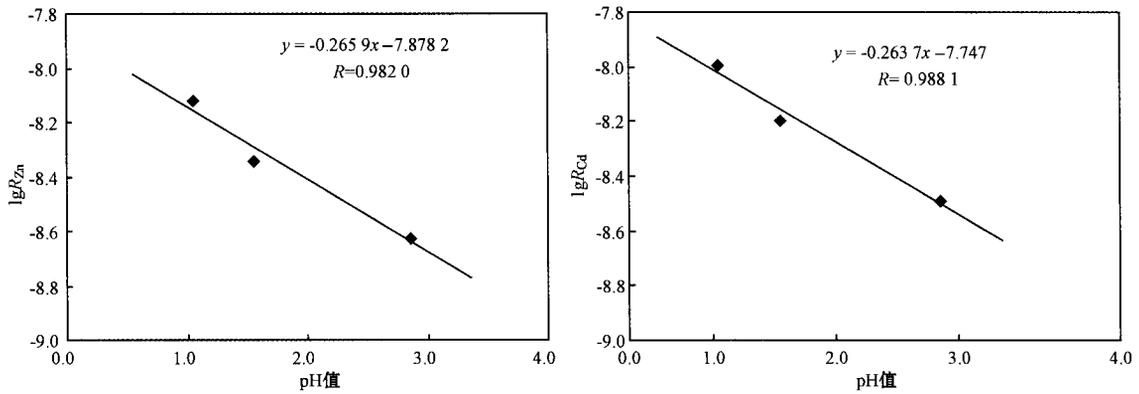


图 3 闪锌矿氧化速率与 pH 值关系图

Fig. 3 Correlation plot between sphalerite oxidation rate and pH value

的影响。

从图 4 可以看出,随着 pH 值升高,闪锌矿氧化速率下降,而当 pH 值为 7.8 时闪锌矿的氧化速率反而开始上升,这与前人研究结果基本一致(Feng *et al.*, 1993; Yu *et al.*, 2007)。本研究显示,在酸性范围内(pH 值为 2.0~6.0 之间),闪锌矿氧化释放 Cd 速率比 Zn 大,表明 Cd 比 Zn 受介质 pH 值影响较大,在酸性介质中 Cd 比 Zn 更容易从闪锌矿中释放出来。由于 pH 值范围较宽,酸性 pH 值范围和碱性 pH 值区域存在闪锌矿的氧化反应机理的变化,pH 值对闪锌矿氧化速率的影响没有作定量研究。

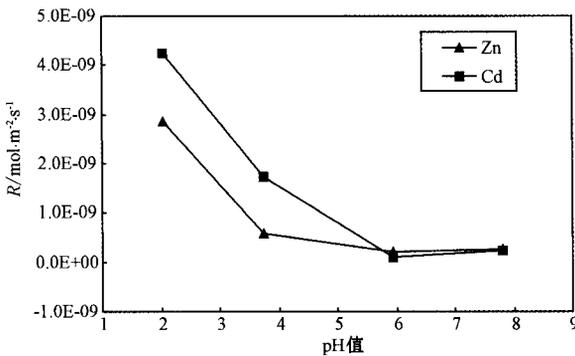


图 4 pH 值对闪锌矿氧化速率的影响

Fig. 4 Effect of pH value on oxidation rate of sphalerite

2.3 温度

温度对闪锌矿氧化反应影响实验分别在 20℃、33℃、41.5℃、55℃ 四种温度下进行。

温度对氧化速率的影响可以通过化学反应的速率常数公式(即阿累尼乌斯实验定律)表示(陈道公等, 1994):

$$k = Ae^{-E_a/RT}$$

其中 k 为速率常数, T 是温度(K), R 是气体常数 ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$), E_a 为反应活化能 ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), 指前因子 A 是与温度无关的常数, 单位与 k 相同。

将表 2 数据带入闪锌矿氧化反应速率公式 $R = k[\text{Fe}^{3+}]^m\cdot[\text{H}^+]^n$ 中得到不同温度下的 k 值。

通过速率常数 k 的对数对 $1000/T$ 作图, 分别得到 $\lg k_{\text{Zn}} - 1000/T$ 及 $\lg k_{\text{Cd}} - 1000/T$ 关系图(图 5), 可以求得闪锌矿氧化反应的活化能分别为 41.75 kJ/mol 和 45.03 kJ/mol, 指前因子为 $10^{1.1663}$ 和 $10^{-0.1580}$ 。不同温度下闪锌矿氧化释放 Zn 和 Cd 的溶解曲线非常相似, 活化能相近, 说明闪锌矿氧化过程中 Zn 和 Cd 的溶解行为大致相同。

许多学者研究过温度对闪锌矿氧化速率的影响, 但还是存在一定分歧, 活化能值在较大范围内变化。本研究的活化能分别为 41.75 kJ/mol 或 45.03 kJ/mol, 与大多数研究结果相近(Weisener *et al.*, 2004; Aydogan *et al.*, 2005; Aydogan, 2006; Dutrizac, 2006), 而 Rimstidt 等(1994)、Acero 等(2007)、Souza 等(2007)等得到的 E_a 较低(14.3~27.5 kJ/mol), Hiroshi 等(1981)研究的活化能却高达 83.4 kJ/mol。

导致活化能差异的原因比较复杂, 一些学者的研究显示, 氧化反应的活化能随着闪锌矿中 Fe 含量的增加而降低(Kametani and Kobayashi, 1988; Xiong *et al.*, 1989; Perez and Dutrizac, 1991)。在闪锌矿的氧化过程中, 不同的氧化剂与闪锌矿发生反应, 由于反应机理不同, 反应的活化能也必然存在差异。

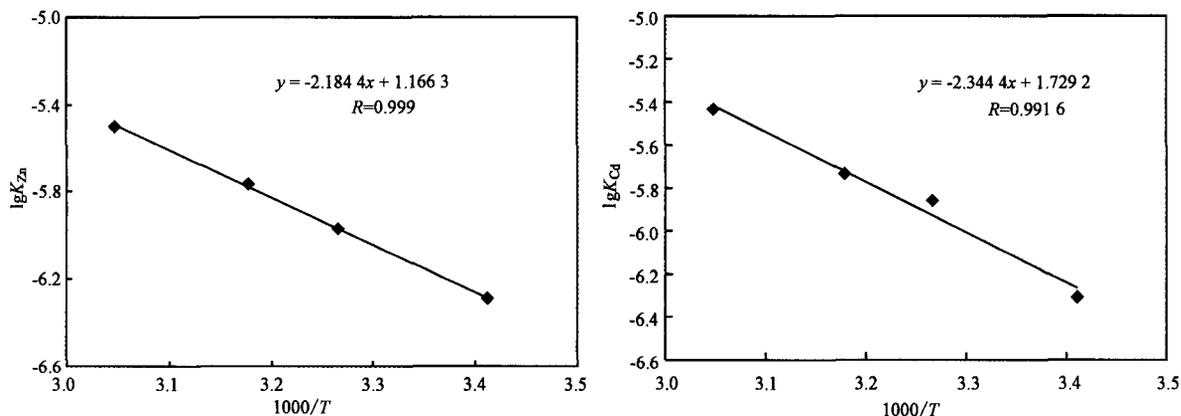


图 5 温度对闪锌矿氧化速率的影响

Fig. 5 Effect of temperature on oxidation rate of sphalerite

本研究所得闪锌矿氧化溶解的活化能分别为 41.75 kJ/mol 或 45.03 kJ/mol, 表明闪锌矿的氧化反应速率受矿物表面的化学反应控制, 受温度的影响较大。反应体系的温度越高, 闪锌矿氧化反应速率常数越大, 其氧化反应速度也就越快。

2.4 闪锌矿氧化过程中 Zn、Cd 的地球化学行为探讨

闪锌矿氧化后表面晶体遭到破坏, Zn、Cd 也随之从闪锌矿表面进入溶液, 在本文实验 pH 值范围内, Zn、Cd 基本以二价形态存在于水溶液中, 因此根据反应稳定态溶液中的 Zn 和 Cd 浓度来测定闪锌矿的氧化速率, 同时根据实验不同阶段溶液中 Zn 和 Cd 浓度来探讨闪锌矿氧化过程中 Zn 和 Cd 从闪锌矿中释放迁移规律及表生地球化学行为。

从闪锌矿氧化过程中溶液中 Zn、Cd 浓度与实验时间变化曲线(即溶解曲线图, 见图 6)可以看出, 大多数实验 Zn 和 Cd 的溶解曲线非常相似, 这体现了 Zn 和 Cd 有相近的地球化学行为, 主要是 Zn、Cd 同为元素周期表中第二副族元素, 具有许多相似地球化学性质, Cd 的地球化学行为伴随着 Zn。

实验用闪锌矿的 Zn/Cd 比值(闪锌矿中 Zn 与 Cd 质量分数比值)为 107.30, 而氧化溶解过程中除了部分以氧气为氧化剂时闪锌矿的实验(Sp20、Sp21)外, 其他实验溶液中 C_{Zn}/C_{Cd} 比值均小于 107.30, 氧化速率比值 R_{Zn}/R_{Cd} 小于 1.0(表 3), 表明在 pH < 5.95 条件下, 闪锌矿氧化过程中 Zn 释放速率比 Cd 小, 而在 pH ≥ 5.95 弱酸至碱性介质条件下, Zn 的释放速率却比 Cd 大, 这可能与 Zn、Cd 的化学性质有密切关系, 由于 Zn 为典型两性金属元素,

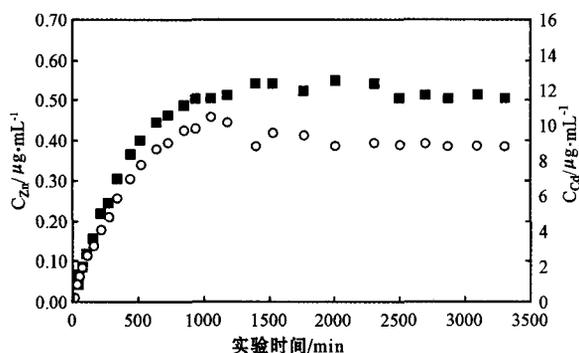


图 6 闪锌矿氧化动力学实验溶解曲线图

Fig. 6 Oxidation-kinetics curves of sphalerite, derived from experimental data

表 3 Zn 和 Cd 释放速率对比

Table 3 Comparison of releasing rate between Zn and Cd

实验编号	实验液 C_{Zn}/C_{Cd}	R_{Zn}/R_{Cd}
Sp07	104.94	0.67
Sp08	74.27	0.66
Sp09	81.41	0.76
Sp010	84.78	0.72
Sp11	94.51	0.88
Sp12	86.26	0.81
Sp13	80.19	0.75
Sp14	87.43	0.77
Sp15	95.40	0.78
Sp16	84.03	0.80
Sp17	79.65	0.82
Sp18	36.45	0.34
Sp19	72.27	0.67
Sp20	117.21	1.09
Sp21	256.03	2.38
Sp23	100.65	0.75
Sp24	84.31	0.73

在碱性条件下仍具有一定的溶解性,而 Cd 的性质表现为金属性质,在碱性条件下其化学活性将受到很大程度的限制。

2.5 闪锌矿氧化速率公式

在不存在其他催化剂或抑制剂,且远离平衡的条件下,闪锌矿的氧化速率可表示为(Lasaga, 1981):

$$R_{sp} = Ae^{-\frac{Ea}{RT}} [Fe^{3+}]_0^m [H^+]^n \quad (6)$$

式中 R_{sp} 为闪锌矿的氧化速率 ($mol \cdot m^{-2} \cdot s^{-1}$), k 为速率常数, Ea 是表观活化能 (kJ/mol), R 为气体常数, T 为绝对温度 (K), $[Fe^{3+}]_0$ 为初始浓度, $[H^+]$ 为 H^+ 初始浓度,指数 m 、 n 分别为反应速率相对于溶液中 $[Fe^{3+}]$ 和 $[H^+]$ 的反应级数。

参考闪锌矿氧化速率参数值(表 4),可以得到闪锌矿氧化速率公式为:

$$R_{Zn} = 10^{1.1663} [Fe^{3+}]_0^{0.154} \cdot [H^+]^{0.2659} \cdot e^{-41.75/RT} \quad (7)$$

$$\text{或 } R_{Cd} = 10^{1.7292} [Fe^{3+}]_0^{0.170} \cdot [H^+]^{0.2637} \cdot e^{-42.51/RT} \quad (8)$$

表 4 闪锌矿氧化速率参数值

Table 4 Parameters for sphalerite oxidation rate

速率	m	n	A	$Ea/kJ \cdot mol^{-1}$
R_{Zn}	0.154	0.2659	$10^{1.1663}$	-41.75
R_{Cd}	0.170	0.2637	$10^{1.7292}$	-42.51

2.6 闪锌矿氧化反应动力学实验的环境意义

2.6.1 闪锌矿氧化过程中元素释放量估算

利用闪锌矿的氧化速率可以计算出在一定的时间内一定环境条件下闪锌矿氧化释放 Zn、Cd 等重金属元素质量,为评估铅锌矿的环境污染提供量化依据。一般硫化矿床氧化带酸性矿水中 Fe^{3+} 浓度范围为 $10^{-3} \sim 10^{-4} mol/L$, pH 值 2.0~4.0,因此可根据闪锌矿氧化速率公式计算闪锌矿在矿山环境条件下一定时间内进入环境的 Zn 和 Cd 的总量。表 5 为 24 小时内闪锌矿氧化溶解进入环境的 Zn 和 Cd 的总量。

表 5 闪锌矿氧化 24 小时释放 Zn 和 Cd 的总量(硫酸铁作氧化剂)

Table 5 Zn and Cd extractions after 24 h oxidation for sphalerite (with ferric sulphate as oxidant)

温度/ $^{\circ}C$	pH 值	$[Fe^{3+}]_0/M$	$R_{Zn}/mol \cdot m^{-2} \cdot s^{-1}$	$R_{Cd}/mol \cdot m^{-2} \cdot s^{-1}$	Zn 总量/ $\mu g \cdot d^{-1} \cdot m^{-2}$	Cd 总量/ $\mu g \cdot d^{-1} \cdot m^{-2}$
15	2.0	10^{-3}	3.90×10^{-8}	9.38×10^{-8}	2.17×10^5	8.38×10^3
15	2.0	10^{-4}	2.74×10^{-8}	6.34×10^{-8}	1.53×10^5	5.66×10^3
15	3.0	10^{-3}	2.11×10^{-8}	5.11×10^{-8}	1.18×10^5	4.57×10^3
15	3.0	10^{-4}	1.48×10^{-8}	3.46×10^{-8}	8.26×10^4	3.09×10^3
30	2.0	10^{-3}	9.25×10^{-8}	2.26×10^{-7}	5.17×10^5	2.02×10^4
30	2.0	10^{-4}	6.49×10^{-8}	1.53×10^{-7}	3.63×10^5	1.37×10^4
30	3.0	10^{-3}	5.02×10^{-8}	1.23×10^{-7}	2.81×10^5	1.10×10^4
30	3.0	10^{-4}	3.52×10^{-8}	8.33×10^{-8}	1.97×10^5	7.44×10^3
45	2.0	10^{-3}	2.02×10^{-7}	5.06×10^{-7}	1.13×10^6	4.52×10^4
45	2.0	10^{-4}	1.42×10^{-7}	3.39×10^{-7}	7.92×10^5	3.03×10^4
45	3.0	10^{-3}	1.10×10^{-7}	2.73×10^{-7}	6.14×10^5	2.44×10^4
45	3.0	10^{-4}	7.69×10^{-8}	1.85×10^{-7}	4.29×10^5	1.65×10^4

表 6 为根据本文测得的氧化速率估算闪锌矿氧化溶解进入环境的 Zn 和 Cd 总量,从 24 小时内闪锌矿氧化后 Zn 和 Cd 的释放总量可以看出,闪锌矿氧化进入环境的 Zn、Cd 等重金属元素的量非常惊人的。同时,在铅锌矿等硫化物矿床中,除了闪锌矿外,

还存在黄铁矿、方铅矿等其他硫化物,可能会对闪锌矿氧化起促进作用。因此闪锌矿的氧化淋滤作用释放的重金属等有害物质为铅锌矿区的主要污染源。

2.6.2 铅锌矿环境污染控制措施及建议

闪锌矿氧化速率随着 Fe^{3+} 浓度增加、pH 值降低

表 6 闪锌矿氧化 24 小时 Zn 和 Cd 的释放总量(以氧气为氧化剂)

Table 6 Zn and Cd overall content after 24 h sphalerite oxidation (with O_2 as oxidant)

氧气流量/ $L \cdot min^{-1}$	温度/ $^{\circ}C$	pH 值	R_{Zn}	R_{Cd}	Zn/ $\mu g \cdot d^{-1} \cdot m^{-2}$	Cd/ $\mu g \cdot d^{-1} \cdot m^{-2}$
0.5	33	2.04	2.86×10^{-9}	4.26×10^{-9}	1.60×10^4	3.81×10^4
0.5	33	3.75	5.85×10^{-10}	1.72×10^{-9}	3.26×10^3	1.54×10^4
0.5	33	5.95	2.15×10^{-10}	9.02×10^{-11}	1.20×10^3	8.06×10^2
0.5	33	7.80	2.56×10^{-10}	2.35×10^{-10}	1.43×10^3	2.10×10^3

和温度升高而增大,因此可采取措施降低矿山黄铁矿等含铁矿物的氧化,在矿区尾矿堆中加入石灰等碱性物质降低环境 pH 值,在尾矿堆上覆盖泥土等物质以减少硫化物矿物与氧气等氧化剂的接触,从降低闪锌矿等硫化物矿物的氧化速率,达到治理或延缓矿山环境污染的目的。

3 结论

(1) 在 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 为氧化剂时,闪锌矿氧化速率随着 Fe^{3+} 浓度的增加、温度升高、pH 值降低而增加,且闪锌矿氧化过程中 Zn、Cd 的释放速率大致相同。反应的活化能分别为 $E_a(\text{Zn})$ 41.75 kJ/mol、 $E_a(\text{Cd})$ 42.51 kJ/mol,表明闪锌矿氧化速率受矿物表面反应控制。

(2) 氧气作为氧化剂时,随着 pH 值的改变闪锌矿氧化机理发生了变化,在 pH 值小于 5.95 范围内,闪锌矿氧化速率随着 pH 值的增加而降低,进入碱性范围后,随着 pH 增加,闪锌矿氧化速率反而增加。

(3) 大多数实验 Zn、Cd 的溶解曲线非常相似,活化能相近,表明它们存在相似的地球化学行为。同时在闪锌矿溶解过程中 Zn、Cd 的释放速率存在差异,在酸性介质条件下,Zn 释放速率比 Cd 慢,而中性至碱性介质条件,Zn 的释放速率比 Cd 快,表明 Zn、Cd 在表生条件下的地球化学行为有所不同,这与 Zn 和 Cd 的化学性质差异有关。

(4) 根据研究成果,闪锌矿的氧化速率公式可表示为:

$$R_{\text{Zn}} = 10^{1.1663} [\text{Fe}^{3+}]_0^{0.154} \cdot [\text{H}^+]^{0.2659} \cdot e^{-41.75/\text{RT}}$$

$$\text{或 } R_{\text{Cd}} = 10^{1.7292} [\text{Fe}^{3+}]_0^{0.170} \cdot [\text{H}^+]^{0.2637} \cdot e^{-42.51/\text{RT}}$$

(5) 利用闪锌矿氧化速率公式对矿山环境条件下一定时间内,闪锌矿氧化过程中进入环境的 Zn、Cd 总量进行估算,可对铅锌矿山环境影响进行量化评估和预测。

致谢 本实验研究采用朱咏焯研究员和郁云妹研究员提供的混合流反应器,同时得到了两位老师的精心指导,在此致以衷心的感谢!

References

Acero P, Cama J and Ayora C. 2007. Sphalerite dissolution kinetics in acidic environment[J]. *Applied Geochemistry*, 22: 1 872~1 883.

Aydogan S. 2006. Dissolution kinetics of sphalerite with hydrogen peroxide in sulphuric acid medium[J]. *Chemical Engineering Journal*, 123: 65~70.

Aydogan S, Aras A and Canbazoglu M. 2005. Dissolution kinetics of sphalerite in acidic ferric chloride leaching[J]. *Chemical Engineering Journal*, 114: 67~72.

Bobek G E and Su H. 1985. The kinetics of dissolution of sphalerite in ferric-chloride solution[J]. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 16: 413~424.

Chen Daogong, Zhi Xiachen and Yang Haitao. 1994. *Geochemistry*[M]. Hefei: Press of University of Science and Technology of China(in Chinese with English abstract).

Crundwell F K and Verbaan B. 1987. Kinetics and mechanisms of the non-oxidative dissolution of sphalerite (Zinc Sulphide)[J]. *Hydrometallurgy*, 17: 369~384.

Descoster M, Vitorge P and Beaucaire C. 2004. Pyrite dilution in acidic media[J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 68: 4 559~4 569.

Dutrizac J E. 2006. The dissolution of sphalerite in ferric sulfate media [J]. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 37: 161~171.

Feng Qiming, Xu Shi and Chen Jin. 1993. Study on the oxidation kinetics of sulfides[J]. *Journal of Central South School of Mining Metallurgy*, 24: 31~35(in Chinese with English abstract).

Gökhan Uçar. 2009. Kinetics of sphalerite dissolution by sodium chlorate in hydrochloric acid[J]. *Hydrometallurgy*, 95: 39~43.

Hiroshi M, Yasuhiro A and Norio M. 1981. A kinetic study on non-oxidative dissolution sphalerite in aqueous hydrochloric acid solutions [J]. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 12: 645~649.

Jordan G, Pokrovsky O S, Bahlo J, *et al.* 2011. Sphalerite dissolution kinetics at low hydrothermal conditions[J]. *Chemical Geology*, 286: 272~279.

Kamei G and Ohmoto H. 2000. The Kinetics of reactions between pyrite and O_2 -bearing water revealed from in situ monitoring of DO, Eh and p H in a closed system[J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 64: 2 585~2 601.

Kametani H and Kobayashi M. 1988. Correlation between dielectric properties and aqueous oxidation rate for pulverized sphalerites and zinc concentrates[J]. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 19: 25~36.

Lasaga A C. 1981. Rate laws of chemical reactions[A]. Lasaga A C and Kirkpatrick R J. *Kinetics of Geochemical Processes*[C]. *Reviews in Mineralogy*, 8: 1~6.

Lu Long, Wang Rucheng, Xue Jiyue, *et al.* 2005. An experimental study on pyrite oxidation rate[J]. *Science in China Ser. D Earth Sciences*, 35: 434~440(in Chinese with English abstract).

Majima H, Awakura Y and Misaki N. 1981. A kinetic study on nonox-

- idative dissolution of sphalerite in aqueous hydrochloric acid solutions [J]. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 12: 645~649.
- Malmstrom M E and Collin C. 2004. Sphalerite weathering kinetics: effect of pH and particle size[J]. *Water-Rock Interaction, Wanty & Seal II* (eds): 849~852.
- Markus H, Fugleberg S, Valtakari D, *et al.* 2004. Reduction of ferric to ferrous with sphalerite concentrate, kinetic modeling [J]. *Hydrometallurgy*, 73(3~4): 269~272.
- Mckibben M A and Barnes H L. 1986. Oxidation of pyrite in low temperature acidic solutions: rate laws and surface textures [J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 50: 1509~1520.
- Perez I P and Dutrizac J E. 1991. The effect of the iron content of sphalerite on its rate of dissolution in ferric sulphate and ferric chloride media[J]. *Hydrometallurgy*, 26: 211~232.
- Rimdtidt J D, Chermak J A and Gagen P M. 1994. Rates of react of galena, sphalerite, chalcopyrite and arsenopyrite with Fe(III) in acidic solutions[A]. Alpers C N and Blowes D W. *Environmental Geochemistry of Sulfide Oxidation* [C]. Washington D C: American Chemical Society: 1~13.
- Souza A D, Pina P S, Leao V A, *et al.* 2007. The leaching kinetics of a zinc sulphide concentrate in acid ferric sulphate[J]. *Hydrometallurgy*, 89: 72~81.
- Weisener C G, Smart R C and Gerson A R. 2004. A comparison of the kinetics and mechanism of acid leaching of sphalerite containing low and high concentrations of iron[J]. *International Journal of Mineral Processing*, 74: 239~249.
- Williamson M A and Rimstidt J D. 1994. The Kinetics and electrochemical rate-determining step of aqueous oxidation[J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 58: 5443~5454.
- Xiong X Y, Jacob-Duliere M and Sterckx J. 1989. Relation between the leach ability of zinc concentrates in Fe(III)-H₂SO₄ media and their electric conductivity[A]. M Koch and J C Taylor. *Productivity and Technology in the Metallurgical Industries Minerals*[C]. Metals and Materials Soc, Warrendale, USA: 673~693.
- Yu Yunmei, Zhu Yongxuan and Gao Zhenmin. 2000. A kinetic study of oxidation of arsenopyrite in acidic solutions-1. experimental method and some results[J]. *Acta Mineralogical Sinica*, 20: 390~395 (in Chinese with English abstract).
- Yu Yunmei, Zhu Yongxuan and Gao Zhenmin. 2003. A stability investigation of arsenopyrite and As(III) in hypogene acidic solutions [J]. *Science in China(Series D)*, 33: 450~458 (in Chinese with English abstract).
- Yu Yunmei, Zhu Yongxuan, Gao Zhenmin, *et al.* 2007. Relationship between oxidation of arsenopyrite and pH of the solutions (1.8~12.6) undersurface water condition[J]. *Acta Mineralogical Sinica*, 27: 235~240.
- Zhao Longyun. 2006. A study on oxidation kinetics of sphalerite and nonlinear phenomena[D]. Hunan: Nanhua University (in Chinese with English abstract).

附中文参考文献

- 陈道公, 支霞臣, 杨海涛. 1994. 地球化学[M]. 合肥: 中国科学技术大学出版社, 673~693.
- 卢龙, 王汝成, 薛纪越, 等. 2005. 黄铁矿氧化速率的实验研究[J]. *中国科学D辑(地球科学)*, 35: 434~440.
- 郁云妹, 朱咏焯, 高振敏. 2000. 酸性溶液中毒砂氧化作用动力学实验 1. 实验方法及部分结果[J]. *矿物学报*, 20: 390~395.
- 郁云妹, 朱咏焯, 高振敏. 2003. 低温酸性溶液中毒砂和 As(III) 稳定性研究[J]. *中国科学(D辑)*, 33: 450~458.
- 赵龙云. 2006. 闪锌矿氧化动力学及其非线性现象研究[D]. 湖南: 南华大学.