

# 磷酸铁膜对黄铁矿氧化抑制作用<sup>1)</sup>

黄 晓

蓝叶青

(南京农业大学资环学院, 南京, 210095) (南京农业大学理学院, 南京, 210095)

## 摘 要

本文用动力学、表面分析技术方法研究在黄铁矿表面磷酸铁膜形成的可能性以及磷酸铁膜抑制黄铁矿的氧化作用。黄铁矿经  $0.3\text{mol} \cdot \text{l}^{-1} \text{H}_2\text{O}_2 + 0.01\text{mol} \cdot \text{l}^{-1} \text{NaH}_2\text{PO}_4 + 0.05\text{mol} \cdot \text{l}^{-1} \text{NaAc}$  (pH5.0) 淋洗后, 在其表面可形成一层磷酸铁膜, 该膜能显著抑制黄铁矿的进一步氧化。结果还表明, 在  $\text{H}_2\text{O}_2$  作用下, 黄铁矿氧化有自催化氧化的特征, 其氧化产物  $\text{Fe}^{3+}$  能加快黄铁矿的氧化速率。

关键词: 黄铁矿, 酸性废水, 磷酸铁膜。

黄铁矿 ( $\text{FeS}_2$ ) 是地表分布最为广泛的金属硫化物, 也是煤、铁、铜、锌和铅等矿物的主要伴生矿物。在矿石的开采过程中或在矿区的废石堆、尾矿堆中, 黄铁矿暴露于空气中会迅速发生氧化反应。这一化学过程是含黄铁矿矿区产生酸性废水 (acid mine drainage, 简称 AMD) 的主要原因<sup>[1]</sup>。AMD 通常具有很低的 pH 值, 富含多种有害元素, 如铅和镉<sup>[2]</sup>。

目前, 有几种技术被用来解决已产生的 AMD, 如用碱性物质中和或者修筑水库蓄存 AMD。这些技术仍是目前有关矿区为控制 AMD 采用的主要方法。然而, 这些技术收效不大, 其原因是不能从根本上抑制 AMD 的产生。研究者们正在努力杜绝 AMD 的根源<sup>[3-9]</sup>。

本研究目的是: (1) 用动力学、表面分析技术方法证实磷酸铁膜在块状黄铁矿 (massive pyrite) 表面的形成; (2) 用动力学方法验证磷酸铁膜抑制黄铁矿氧化的效果。为该项技术实用化提供科学依据。

## 1 材料和方法

本研究中所用样品采自江西德兴铜矿, 经 X-衍射分析样品中 Fe:S 之比为 1:2, 含有少量石英。块状黄铁矿经磨细, 过筛得  $<0.16\text{mm}$  的粉末黄铁矿。然后使用  $1\text{mol} \cdot \text{l}^{-1} \text{HCl}$  和去离子水洗涤粉末黄铁矿, 离心、真空干燥, 备用。

取 0.5g 粉末黄铁矿和 1.5g 小于 0.16mm 的石英砂混合均匀, 置于淋洗柱中, 分别

1) 国家教委出国留学学生资助项目。

用 A 溶液:  $0.3\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}\text{H}_2\text{O}_2 + 0.1\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}\text{NaCl}$  (pH5.0); B 溶液:  $0.3\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}\text{H}_2\text{O}_2 + 0.013\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}\text{EDTA} + 0.1\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}\text{NaCl}$  (pH5.0); C 溶液:  $0.3\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}\text{H}_2\text{O}_2 + 0.01\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}\text{NaH}_2\text{PO}_4 + 0.05\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}\text{NaAc}$  (pH5.0) 溶液淋洗. 淋洗液温度为 303K, 流速  $0.5\text{ml} \cdot \text{min}^{-1}$ . 每 10min 收集一次淋洗流出液, 收集液经比浊法测定  $\text{SO}_4^{2-}$  含量<sup>[10]</sup>. 根据  $\text{SO}_4^{2-}$  的释放量换算成剩余黄铁矿的百分率, 并对淋洗时间作图, 比较三种溶液对黄铁矿氧化速度的影响, 详细过程参见文献 [8].

将 2.0g 粉末黄铁矿置于淋洗柱中, 依次用 200ml  $1\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}\text{HCl}$  和 200ml 去离子水淋洗, 流速为  $1\text{ml} \cdot \text{min}^{-1}$ , 取出样品, 真空干燥. 然后将样品分成二份, 一份再经 600ml C 溶液淋洗 10h, 流速  $1\text{ml} \cdot \text{min}^{-1}$ , 温度 303K. 经去离子水淋洗后, 真空干燥. 两份样品同时进行扫描电子显微镜 (SEM) 观察和 X-射线光电子能谱 (XPS) 分析表面成分, 以比较对照和经成膜处理后黄铁矿表面的结构变化.

为验证磷酸铁膜抑制黄铁矿氧化的效果, 经 C 溶液淋洗 (流速为  $0.5\text{ml} \cdot \text{min}^{-1}$ , 温度 303K) 5h 和 10h 后的粉末黄铁矿, 用去离子水清洗、干燥后, 再用 B 溶液淋洗, 流速为  $0.5\text{ml} \cdot \text{min}^{-1}$ , 温度为 303K, 收集淋洗液, 用原子吸收仪测定  $\text{Fe}^{3+}$  含量, 根据  $\text{Fe}^{3+}$  的释放量换算成剩余黄铁矿的百分率, 并对淋洗时间作图, 比较黄铁矿氧化速率的变化.

## 2 结果与讨论

图 1 显示了经 A, B 和 C 三种溶液淋洗的黄铁矿氧化速率变化. 氧化速率  $A > B > C$ , 这一结果与 Huang et al.<sup>[8]</sup> 取得的完全一致. 比较曲线 A 和 B, 当淋洗液中有 EDTA 存在时, 黄铁矿的氧化速率明显降低.

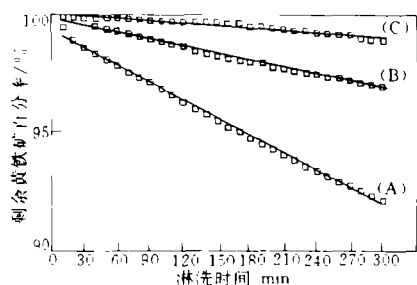


图 1 经 A, B 和 C 三种溶液淋洗的黄铁矿氧化速率变化

Fig. 1 Pyrite oxidation as a function of time when pyrite powders were leached with the three follution solutions

黄铁矿的氧化来自两个方面, 其氧化速率可表示为:

$$v = (K_1[\text{H}_2\text{O}_2] + K_2[\text{Fe}^{3+}]) \cdot K \quad (1)$$

式中,  $K_1$ ,  $K_2$  分别表示  $\text{H}_2\text{O}_2$  和  $\text{Fe}^{3+}$  的反应速率常数,  $K$  表示黄铁矿与氧化剂接触的有效表面积.

当淋洗液中的 EDTA 与黄铁矿氧化产物  $\text{Fe}^{3+}$  形成配合离子时, 溶液中的自由  $\text{Fe}^{3+}$  浓度非常小, 趋于零. 因此, 式 (1) 可以近似表示为:

$$v = (K_1 [\text{H}_2\text{O}_2]) K \quad (2)$$

从而使黄铁矿的氧化得到控制. 结果也说明  $\text{Fe}^{3+}$  能加速黄铁矿的氧化.

比较曲线 B 和 C, 当  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  替代 EDTA 时, 黄铁矿的氧化速度又进一步降低, 这表明  $\text{PO}_4^{3-}$  与  $\text{Fe}^{3+}$  不仅生成难溶盐, 降低自由  $\text{Fe}^{3+}$  浓度, 而且生成的难溶盐可能被沉积到黄铁矿的表面形成膜, 使 (2) 式中的  $K$  减小, 从而使黄铁矿氧化速度进一步降低, 并趋向零.

图 2 显示了对照和经 C 溶液淋洗 10h 后的黄铁矿扫描电子显微镜 (SEM) 照片. 由图 2 可清楚地看出, 处理后的黄铁矿表面包裹了一层厚厚的  $\text{FePO}_4$  膜. 但这层膜干燥后会产生干裂, 对抑制黄铁矿的氧化不利.

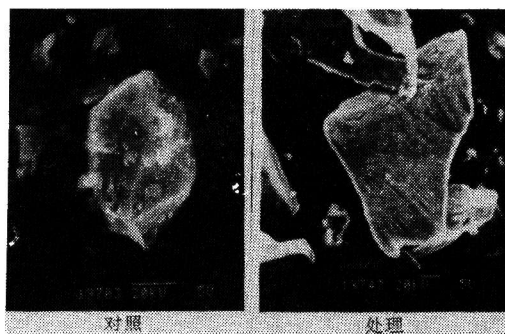


图 2 对照和经 C 溶液淋洗的黄铁矿扫描电子显微镜照片

Fig. 2 Scanning electron microphotos of pulverized massive pyrite untreated and treated with solution C for 10h

对照和经 C 溶液处理后的黄铁矿表面 X-射线光电子能谱图 (XPS) 示于图 3. 对照样品, 在 170 和 250eV 处有两个 S 的特征峰, 而成膜处理后的黄铁矿, 这两个特征峰已消失, 而在 140eV 处出现两个 P 的特征小峰, 结果同样清楚地说明了黄铁矿表面已被  $\text{FePO}_4$  膜包裹.

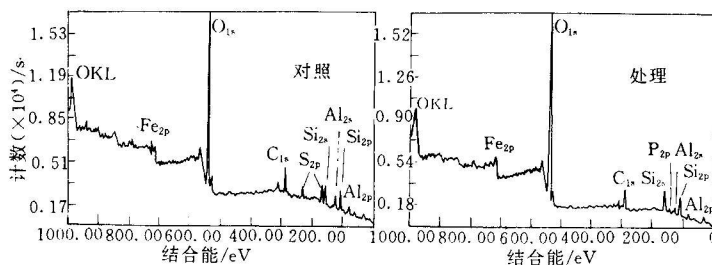


图 3 对照和经 C 溶液淋洗的黄铁矿表面 X-射线光电子能谱图

Fig. 3 X-ray photoelectron spectrum of the pyrite untreated and treated with the solution C for 10h

图 4 显示了对照和经 C 溶液分别淋洗 5h 和 10h 后, 再经 B 溶液淋洗的黄铁矿氧化速率变化. 由图 4 可清楚看到, 经 C 溶液淋洗 5h 后的氧化速度较对照的明显降低, 经 10h 淋洗的又较 5h 的小得多. 这些结果充分表明, 经 C 溶液处理后, 黄铁矿表面可形成  $\text{FePO}_4$  膜, 该膜能有效地抑制黄铁矿的氧化, 且淋洗时间越长, 抑制黄铁矿氧化效果越好.

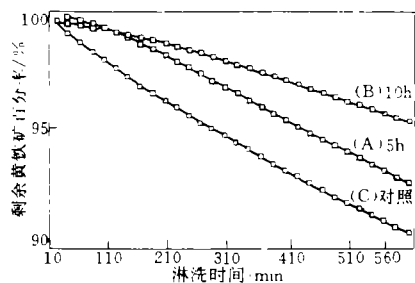


图 4 经 C 溶液处理 5h 和 10h 的黄铁矿, 再经 B 溶液淋洗氧化速率的变化

Fig. 4 After treatment with solution C for different period of time, the difference in oxidation rate of pyrite leached with solution B at the rate of  $0.5 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$

### 3 结论

(1) 用  $0.3 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \text{H}_2\text{O}_2 + 0.01 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \text{NaH}_2\text{PO}_4 + 0.01 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \text{NaAc}$  混合液淋洗黄铁矿, 表面能形成  $\text{FePO}_4$  膜, 该膜能有效地抑制黄铁矿的进一步氧化.

(2)  $\text{FePO}_4$  膜抑制黄铁矿氧化的效果与淋洗时间有关.

(3) 在野外应用该项技术之前, 磷酸铁膜形成的最佳条件、膜的稳定性等因素有待进一步研究.

### 参 考 文 献

- [1] Singer P C, Stumm W, Acid Mine Drainage: The Rate-Determining Step. *Science*, 1970, **167**: 1121—1123
- [2] Corbett R B, Growitz D J, Composition of Water Discharged from Bituminous Coal Mines in Northern West Virginia. *Economic Geology*, 1967, **62**: 848—856
- [3] Temple K L, Delchamps E W, Autotrophic Bacteria and the Formation of Acid in Bituminous Coal Mines. *Applied Microbiology*, 1953, **1**: 255—258
- [4] Colmer A R, Temple K L, Hinkle M E, An Iron-Oxidation Bacterium from the Acid Drainage of Some Bituminous Coal Mines. *Journal of Bacteriology*, 1950, **59**: 317—328
- [5] Flynn J P, Treatment of Earth Surface and Subsurface for Prevention of Acid Drainage from Soil, U. S. Patent 3,433,882, 1969
- [6] Kleinmann R L P, Crerar D A, Thiobacillus Ferrooxidans and Formation of Acidity in Simulated Coal Mine Environments. *Geomicrobiology Journal*, 1979, **1**: 373—389
- [7] Nyavor K, Egiebor N O, Feborak P M, Suppression of Microbial Pyrite Oxidation by Fatty acid Amine. *The Science of the Total Environment*, 1996, **182**: 75—83
- [8] Huang X, Evangelou V P, Suppression of Pyrite Oxidation Rate by Phosphate Addition. In Eds. Alpers C N, Blowes D W, Environmental Geochemistry of Sulfide Oxidation, American Chemical Society, Washington D C, 1994, 562—573

- [ 9 ] Nyavor K, Egiebor N O, Control of Pyrite Oxidation by Phosphate Coating. *The Science of the Total Environment*. 1995, **162**: 225—237
- [10] 李西开主编. 土壤农业化学常规分析方法. 北京: 科学出版社, 1984

1997 年 5 月 26 日收到.

## THE ROLE OF IRON PHOSPHATE COATING IN THE SUPPRESSION OF PYRITE OXIDATION

*Huang Xiao*

(College of Resources and Environment, Nanjing, Agricultural University, Nanjing, 210095)

*Lan Yeqing*

(College of Sciences, Nanjing Agricultural University, Nanjing, 210095)

### ABSTRACT

In this study, the feasibility of formation of iron phosphate coating on the pyrite surfaces and its role of the suppression of pyrite oxidation were carried out by utilizing kinetics and surface analysis techniques. After leaching with a solution containig  $0.3 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \text{H}_2\text{O}_2 + 0.01 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \text{NaH}_2\text{PO}_4 + 0.05 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \text{NaAc}$  ( $\text{pH}=5$ ), iron phosphate coating formed on the pyrite surfaces, which could reduce the rate of pyrite oxidation greatly. In addition, the results proved that pyrite oxidation was characterized by the autocatalytic process.  $\text{Fe}^{3+}$  released from the oxidation could accelerate the rate of pyrite oxidation.

**Keywords:** pyrite, acid mine drainage, iron phosphate coating.