

难浸金矿 $\text{FeS}_2\text{-FeAsS-KMnO}_4\text{-H}_2\text{O}$ 系的E-pH研究

周 姣¹, 蒋中刚², 刘华龙³, 唐道文^{1*}, 刘现超¹, 燕 璞¹

(1. 贵州大学 材料与冶金工程学院, 贵阳 550025; 2. 贵州紫金矿业股份有限公司, 贵州 贞丰 562200;
3. 中电投贵州遵义产业发展有限公司, 贵州 务川 564300)

摘要: 通过热力学计算绘制了 298.15 K 条件下 $\text{FeS}_2\text{-FeAsS-KMnO}_4\text{-H}_2\text{O}$ 系的 E-pH 图, 找出了较理想的 KMnO_4 氧化 FeS_2 和 FeAsS 的电位和 pH 预处理条件。实验表明, 经高锰酸钾预处理后, 包裹金的黄铁矿和毒砂被打开, 这一结果为难浸金矿氧化预处理提供重要的理论参考。

关键词: 有色金属冶金; E-pH 图; 难浸金矿; 高锰酸钾; 预处理

中图分类号: TF831 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2014)03-0014-06

E-pH Study of $\text{FeS}_2\text{-FeAsS-KMnO}_4\text{-H}_2\text{O}$ System of Refractory Gold

ZHOU Jiao¹, JIANG Zhonggang², LIU Hualong³, TANG Daowen^{1*}, LIU Xianchao¹, YAN Pu¹

(1. School of Materials and Metallurgy, Guizhou University, Guiyang 550025, China; 2. Guizhou Zijin Mining Co. Ltd., Zhenfeng 562200, Guizhou, China; 3. Zhongdiantou of Guizhou Zunyi Industrial Development Co. Ltd., Wuchuan 564300, Guizhou, China)

Abstract: The E-pH diagram of $\text{FeS}_2\text{-FeAsS-KMnO}_4\text{-H}_2\text{O}$ system in 298.15 K was drawn through thermodynamic calculations. The ideal pretreatment condition for pH and electric potential were found for KMnO_4 oxidation FeS_2 and FeAsS from the E-pH diagram. The result showed that the pyrite and arsenopyrite wrapped gold is opened through potassium permanganate pretreatment. This result may provide some theoretical criterion for oxidation pretreatment of refractory gold.

Key words: non-ferrous metallurgy; E-pH figure; refractory gold ore; potassium permanganate; pretreatment

随着金矿资源的不断开采利用, 难浸金矿成为黄金的重要来源。据统计^[1]全世界至少有 1/3 的黄金产自于难浸金矿, 我国难浸金矿资源储量巨大, 分布广泛, 但是开发利用的水平有限。在难浸金矿中, 金通常以微细浸染型嵌布在黄铁矿和毒砂晶格中, 不易被浸出液直接浸出。即使采用超细磨工艺, 金的浸出率也不高, 所以预处理工艺成为处理难浸金矿的前提条件。国内外常用的预处理方法有氧化焙烧、细菌氧化、加压氧化法等, 其目的是打开金的硫化物包裹, 使金能与浸出液充分接触, 提高金的浸出率。

有关难浸金矿化学氧化预处理过程的理论研究并不多。在前期研究^[2]的基础上, 本文基于热力学计算, 绘制了 298.15 K 条件下 $\text{FeS}_2\text{-FeAsS-KMnO}_4\text{-H}_2\text{O}$ 系的 E-pH 图, 系统分析黄铁矿和毒砂在以高锰酸钾作为氧化剂的水溶液体系中各物质的转化情况, 探讨反应自发进行和稳定存在区域的电位-pH 条件。

1 电位-pH 图的绘制方法

电位(E)-pH 图是在给定的温度和组分活度, 或

收稿日期: 2013-10-23

基金项目: 贵州省工业攻关项目(黔科合 GY 字[2009] 3055)。

第一作者: 周 姣, 女, 硕士研究生, 研究方向: 冶金新工艺也新理论。E-mail: 15085978335@163.com

*通讯作者: 唐道文, 男, 副教授, 研究方向: 冶金环保。E-mail: tangdaowen@sina.com

气体逸出度下,表示反应过程的 E 与 pH 的关系图。它可以指明反应自动进行的条件,指出物质在水溶液中稳定存在的区域和范围,为湿法冶金浸出、净化、电解等过程提供热力学依据^[3]。

湿法冶金反应过程可用下列通式表示:



在常温常压下,反应的吉布斯自由能变化可以表示为:

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\ominus + \ln[a_B^b \cdot a_{H_2O}^y / (a_A^a \cdot a_{H^+}^x)] \quad (2)$$

式中: $\Delta_r G$ 表示吉布斯自由能; $\Delta_r G^\ominus$ 表示标准吉布斯自由能。

根据吉布斯自由能与电位之间的关系 $\Delta_r G = nFE$, 式(2)可以表示为下式形式:

$$nFE = -\Delta_r G - 2.303 \lg(a_B^b / a_A^a) - 2.303RTx \cdot pH \quad (3)$$

式中: F、R 为常数; T 为体系温度; pH、E 表示实验过程中氢离子浓度指数和电位。

在湿法冶金过程中,根据金属-水系可能发生反应的类型,式(3)可以表示成以下 3 种形式:

(1) $n=0$, 即无电子得失的水解-中和反应,反应与电位无关,只与 pH 有关, pH 表达式如下:

$$pH = -\Delta_r G^\ominus / nF - 1/x \lg(a_B^b / a_A^a) \quad (4)$$

(2) $x=0$, 即有电子得失的氧化-还原反应,反应与 pH 无关,只与得失电子数有关,电位表达式如下:

$$E = -\Delta_r G^\ominus / nF - 2.303RT/nF \cdot \lg(a_B^b / a_A^a) \quad (5)$$

(3) 氧化-还原与水解-中和反应共存,其电位表达式如下:

$$E = -\Delta_r G^\ominus / nF - 2.303RT/nF \cdot \lg(a_B^b / a_A^a) - 2.303RT/nF \cdot pH \quad (6)$$

基于上述 3 类反应的电位及 pH 的计算方法,代入 $T=298.15$ K 的 FeS₂-FeAsS-KMnO₄-H₂O 系各反应的 $\Delta_r G^\ominus$ 值并绘制在图上,即可得到该体系下的 E-pH 图。其中:

$$\Delta_r G^\ominus = \sum \nu_i \Delta_f G^\ominus (\text{生成物}) - \sum \nu_i \Delta_f G^\ominus (\text{反应物}) \quad (7)$$

$$\Delta_r G^\ominus (T) = \Delta_f H_B^\ominus (T) - T \Delta_r S_m^\ominus (T) \quad (8)$$

FeS₂-FeAsS-KMnO₄-H₂O 体系中对应各物质的 $\Delta_f G^\ominus$ 值见表 1^[4-5],几个反应的标准电极电势见表 2、3^[6-7]。对于 FeS₂-FeAsS-KMnO₄-H₂O 系 E-pH 图,假设各离子的活度系数为 1,即以离子浓度代替离子活度。

表 1 298.15 K 时 FeS₂-H₂O、FeAsS-H₂O、KMnO₄-H₂O 系各物质的 $\Delta_f G^\ominus$ 值

Tab.1 Values of $\Delta_f G^\ominus$ FeS₂-H₂O, FeAsS-H₂O and KMnO₄-H₂O system at 298.15 K

物质	$\Delta_f G^\ominus / (\text{kJ/mol})$	物质	$\Delta_f G^\ominus / (\text{kJ/mol})$
H ₂	0	Fe ₂ O ₃	-743.7
H ⁺	0	As	0
OH ⁻	-157.2	H ₃ AsO ₄	-766.0
O ₂	0	H ₂ AsO ₄ ⁻	-753.2
H ₂ O	-237.1	HAsO ₄ ²⁻	-714.7
S	0	AsO ₄ ³⁻	-648.4
HSO ₄ ⁻	-755.9	MnO ₄ ²⁻	-500.8
SO ₄ ²⁻	-744.5	H ₃ AsO ₃	-639.8
H ₂ S	-26.9	H ₂ AsO ₃ ⁻	-587.1
HS ⁻	12.1	HAsO ₃ ²⁻	-517.2
S ²⁻	85.8	AsH ₃	168.9
KMnO ₄	-737.6	FeS ₂	-166.9
Fe	0	FeS	-100.4
Fe ²⁺	-78.9	FeAsS	-103.6
Fe ³⁺	-4.7	FeAsO ₄	-768.6
Fe(OH) ₂	-479.3	MnO ₄ ⁻	-447.3
Fe(OH) ₃	-696.5	MnO ₂	-465.1
Fe ₂ O ₃	-743.7	Mn ²⁺	-228.0

表 2 在酸性溶液中几个反应的标准电极电势(298.15 K)

Tab.2 Several standard electrode reaction potentials in acidic solution (298.15 K)

电对	电极反应	E_A^\ominus / V
MnO ₂ /Mn ²⁺	MnO ₂ +4H ⁺ +2e ⁻ ⇌ Mn ²⁺ +2H ₂ O	1.23
MnO ₄ ⁻ /Mn ²⁺	MnO ₄ ⁻ +8H ⁺ +5e ⁻ ⇌ Mn ²⁺ +4H ₂ O	1.51
MnO ₄ ⁻ /MnO ₂	MnO ₄ ⁻ +4H ⁺ +3e ⁻ ⇌ MnO ₂ +2H ₂ O	1.70

表 3 在碱性溶液中几个反应的标准电极电势(298.15 K)

Tab.3 Several standard electrode reaction potentials in alkaline solution (298.15 K)

电对	电极反应	E_A^\ominus / V
MnO ₄ ⁻ /MnO ₄ ²⁻	MnO ₄ ⁻ +e ⁻ ⇌ MnO ₄ ²⁻	0.56
MnO ₄ ⁻ /MnO ₂	MnO ₄ ⁻ +2H ₂ O+3e ⁻ ⇌ MnO ₂ +4OH ⁻	0.60
MnO ₄ ²⁻ /MnO ₂	MnO ₄ ²⁻ +2H ₂ O+2e ⁻ ⇌ MnO ₂ +4OH ⁻	0.62

2 FeS₂-FeAsS-KMnO₄-H₂O 系的 E-pH 图

2.1 基本计算参数

根据表 1~3 中的数据及式(4)~(6)的计算方法,

分别得到 FeS₂-H₂O 系、FeAsS-H₂O 系和 KMnO₄-H₂O 系的 E-pH 计算式, 如表 4~6 所示。

表 4 FeS₂-H₂O 系的平衡反应式及 298.15 K 下的 E-pH 计算式

Tab.4 Equilibrium reactions of FeS₂-H₂O system and E-pH equations at 298.15 K

编号	反应式	E-pH 计算式
a	$O_2 + 4H^+ + 4e^- = 2H_2O$	$E = 1.228 - 0.0592pH$
b	$2H^+ + 2e^- = H_2$	$E = -0.0592pH$
1	$HSO_4^- + 7H^+ + 6e^- = S + 4H_2O$	$E = 0.332 - 0.069pH + 0.009831g[HSO_4^-]$
2	$SO_4^{2-} + 8H^+ + 6e^- = S + 4H_2O$	$E = 0.352 - 0.078pH + 0.009831g[SO_4^{2-}]$
3	$SO_4^{2-} + H^+ = HSO_4^-$	$pH = 2.00 - \lg[HSO_4^-]/[SO_4^{2-}]$
4	$SO_4^{2-} + 9H^+ + 8e^- = HS^- + 4H_2O$	$E = 0.248 - 0.067pH - 0.007381g[HS^-]/[SO_4^{2-}]$
5	$SO_4^{2-} + 8H^+ + 8e^- = S^{2-} + 4H_2O$	$E = 0.153 - 0.0592pH - 0.007381g[S^{2-}]/[SO_4^{2-}]$
6	$S + 2H^+ + 2e^- = H_2S$	$E = 0.139 - 0.0592pH - 0.02951gP_{H_2S}/P^0$
7	$S + H^+ + 2e^- = HS^-$	$E = -0.063 - 0.0295pH - 0.02951g[HS^-]$
8	$HS^- + H^+ = H_2S$	$pH = 6.93 - \lg P_{H_2S}/[HS^-]$
9	$S^{2-} + H^+ = HS^-$	$pH = 12.92 - \lg[HS^-]/[S^{2-}]$
10	$Fe^{2+} + 2e^- = Fe$	$E = -0.409 + 0.02951g[Fe^{2+}]$
11	$Fe^{3+} + e^- = Fe^{2+}$	$E = 0.769 - 0.05921g[Fe^{2+}]/[Fe^{3+}]$
12	$Fe(OH)_3 + 3H^+ = Fe^{3+} + 3H_2O$	$pH = 1.14 - 0.331g[Fe^{3+}]$
13	$Fe(OH)_3 + 3H^+ + e^- = Fe^{2+} + 3H_2O$	$E = 0.971 - 0.177pH - 0.05921g[Fe^{2+}]$
14	$Fe(OH)_2 + 2H^+ = Fe^{2+} + 2H_2O$	$pH = 6.47 - 0.51g[Fe^{2+}]$
15	$Fe(OH)_3 + H^+ + e^- = Fe(OH)_2 + H_2O$	$E = 0.208 - 0.059pH$
16	$Fe(OH)_2 + 2H^+ + 2e^- = Fe + 2H_2O$	$E = -0.026 - 0.059pH$
17	$Fe^{2+} + 2S + 2e^- = FeS_2$	$E = 0.456 + 0.02951g[Fe^{2+}]$
18	$Fe^{2+} + 2HSO_4^- + 14H^+ + 14e^- = FeS_2 + 8H_2O$	$E = 0.35 - 0.0592pH + 0.00421g[Fe^{2+}] \cdot [HSO_4^-]$
19	$Fe^{2+} + 2SO_4^{2-} + 16H^+ + 14e^- = FeS_2 + 8H_2O$	$E = 0.367 - 0.0675pH + 0.00421g[Fe^{2+}] \cdot [SO_4^{2-}]$
20	$Fe(OH)_3 + 2SO_4^{2-} + 19H^+ + 15e^- = FeS_2 + 11H_2O$	$E = 0.407 - 0.0749pH + 0.007881g[Fe^{2+}] \cdot [SO_4^{2-}]$
21	$Fe(OH)_2 + 2SO_4^{2-} + 18H^+ + 14e^- = FeS_2 + 10H_2O$	$E = 0.421 - 0.076pH + 0.008441g[Fe^{2+}] \cdot [SO_4^{2-}]$
22	$FeS_2 + 4H^+ + 2e^- = Fe^{2+} + 2H_2S$	$E = -0.177 - 0.118pH - 0.02951g[Fe^{2+}] \cdot P_{H_2S}^2$
23	$FeS_2 + 2H^+ + 2e^- = FeS + H_2S$	$E = -0.205 - 0.0592pH - 0.02951gP_{H_2S}$
24	$FeS_2 + H^+ + 2e^- = FeS + HS^-$	$E = -0.407 - 0.295pH - 0.02951g[HS^-]$
25	$FeS_2 + 2e^- = FeS + S^{2-}$	$E = -0.789 - 0.02951g[S^{2-}]$
26	$FeS + 2H^+ = Fe^{2+} + H_2S$	$pH = 0.48 - 0.51g[Fe^{2+}] \cdot P_{H_2S}$
27	$FeS + 2H^+ + 2e^- = Fe + H_2S$	$E = -0.38 - 0.0592pH - 0.02951gP_{H_2S}$
28	$FeS + H^+ + 2e^- = Fe + HS^-$	$E = -0.583 - 0.0295pH - 0.02951g[HS^-]$
29	$FeS + 2e^- = Fe + S^{2-}$	$E = -0.965 - 0.02951g[S^{2-}]$
30	$Fe_2O_3 + 4SO_4^{2-} + 38H^+ + 30e^- = 2FeS_2 + 19H_2O$	$E = 0.3858 - 0.0592pH + 0.001971g[SO_4^{2-}]^4$

表5 FeAsS-H₂O 系的平衡反应式及 298.15 K 下的 E-pH 计算式Tab.5 Equilibrium reactions of FeAsS-H₂O system and E-pH equations at 298.15 K

编号	反应式	E-pH 计算式
a	$O_2+4H^++4e^-=2H_2O$	$E=1.228 - 0.0592pH$
b	$2H^++2e^-=H_2$	$E= - 0.0592pH$
1-16	与 FeS ₂ -H ₂ O 系一致	与 FeS ₂ -H ₂ O 系一致
31	$H_3AsO_3+3H^++3e^-=As+3H_2O$	$E=0.247 - 0.0592pH+0.0197lg[H_3AsO_4]$
32	$H_3AsO_4+2H^++2e^-=H_3AsO_3+H_2O$	$E=0.575 - 0.0592pH - 0.0295lg[H_3AsO_3]/[H_3AsO_4]$
33	$H_2AsO_4^-+H^+=H_3AsO_4$	$pH=2.24+lg[H_2AsO_4^-]/[H_3AsO_4]$
34	$H_2AsO_4^-+3H^++2e^-=H_3AsO_3+H_2O$	$E=0.641 - 0.0887pH - 0.0295lg[H_3AsO_3]/[H_2AsO_4^-]$
35	$HAsO_4^{2-}+H^+=H_2AsO_4^-$	$pH=6.75+lg[H_3AsO_4^{2-}]/[H_2AsO_4^-]$
36	$HAsO_4^{2-}+4H^++2e^-=H_3AsO_3+H_2O$	$E=0.84 - 0.1182pH - 0.0295lg[H_3AsO_3]/[H_2AsO_4^{2-}]$
37	$H_2AsO_3^-+H^+=H_3AsO_3$	$pH=9.24+lg[H_2AsO_3^-]/[H_3AsO_3]$
38	$H_2AsO_3^-+4H^++3e^-=As+3H_2O$	$E=0.429 - 0.0788pH+0.0197lg[H_2AsO_3^-]$
39	$HAsO_4^{2-}+3H^++2e^-=H_2AsO_3^-+H_2O$	$E=0.826 - 0.0877pH - 0.0295lg[H_2AsO_3^-]/[HAsO_4^{2-}]$
40	$AsO_4^{3-}+H^+=HAsO_4^{2-}$	$pH=11.63+lg[AsO_4^{3-}]/[HAsO_4^{2-}]$
41	$AsO_4^{3-}+4H^++2e^-=H_2AsO_3^-+H_2O$	$E=0.911 - 0.1182pH - 0.0295lg[H_2AsO_3^-]/[AsO_4^{3-}]$
42	$HAsO_3^{2-}+H^+=H_2AsO_3^-$	$pH=12.15+lg[HAsO_3^{2-}]/[H_2AsO_3^-]$
43	$HAsO_3^{2-}+5H^++3e^-=As+3H_2O$	$E=0.67 - 0.0985pH+0.0197lg[HAsO_3^{2-}]$
44	$AsO_4^{3-}+3H^++2e^-=HAsO_3^{2-}+H_2O$	$E=0.549 - 0.08865pH - 0.0295lg[HAsO_3^{2-}]/[AsO_4^{3-}]$
45	$As+3H^++3e^-=AsH_3$	$E= - 0.54 - 0.0592pH-0.0197lgP_{AsH_3}$
46	$FeAsO_4+3H^+=Fe^{3+}+H_3AsO_4$	$pH=0.12 - 0.0333lg[Fe^{3+}] \cdot [H_3AsO_4]$
47	$FeAsO_4+3H^++e^-=Fe^{2+}+H_3AsO_4$	$E=0.819 - 0.177pH - 0.059lg[Fe^{2+}] \cdot [H_3AsO_4]$
48	$FeAsO_4+5H^++3e^-=Fe^{2+}+H_3AsO_3$	$E= - 0.172 - 0.0985pH - 0.0197lg[Fe^{2+}] \cdot [H_3AsO_3]$
49	$FeAsO_4+2H^++2e^-+2H_2O=Fe(OH)_3+H_3AsO_3$	$E=0.484 - 0.0592pH - 0.0295lg[H_3AsO_3]$
50	$Fe(OH)_3+H_2AsO_4^-+H^+=FeAsO_4+3H_2O$	$pH=5.3+lg[H_2AsO_4^-]$
51	$Fe^{2+}+As+S+2e^-=FeAsS$	$E=0.16+0.0295lg[Fe^{2+}]$
52	$Fe^{2+}+H_3AsO_3+S+3H^++5e^-=FeAsS+3H_2O$	$E=0.212 - 0.035pH+0.0118lg[Fe^{2+}] \cdot [H_3AsO_3]$
53	$Fe^{2+}+H_3AsO_3+SO_4^{2-}+11H^++11e^-=FeAsS+7H_2O$	$E=0.289 - 0.0592pH+0.00537lg[Fe^{2+}] \cdot [H_3AsO_3] \cdot [SO_4^{2-}]$
54	$Fe(OH)_3+H_3AsO_3+SO_4^{2-}+14H^++12e^-=FeAsS+10H_2O$	$E=0.345 - 0.0689pH+0.0049lg[H_3AsO_3] \cdot [SO_4^{2-}]$
55	$Fe(OH)_2+H_3AsO_3+SO_4^{2-}+13H^++11e^-=FeAsS+9H_2O$	$E=0.358 - 0.0698pH+0.0053lg[H_3AsO_3] \cdot [SO_4^{2-}]$
56	$Fe(OH)_2+H_2AsO_3^-+SO_4^{2-}+14H^++11e^-=FeAsS+9H_2O$	$E=0.408 - 0.075pH+0.0053lg[H_3AsO_3] \cdot [SO_4^{2-}]$
57	$FeAsS+2H^+=Fe^{2+}+As+H_2S$	$pH= - 0.333 - 0.5lg[Fe^{2+}] \cdot P_{H_2S}$
58	$FeAsS+2H^++2e^-=Fe+As+H_2S$	$E= - 0.428 - 0.0592pH - 0.0295lgP_{H_2S}$
59	$FeAsS+H^++2e^-=Fe+As+HS^-$	$E= - 0.631 - 0.0295pH - 0.0295lg[HS^-]$
60	$FeAsS+2e^-=Fe+As+S^{2-}$	$E= - 1.012 - 0.0295lg[S^{2-}]$

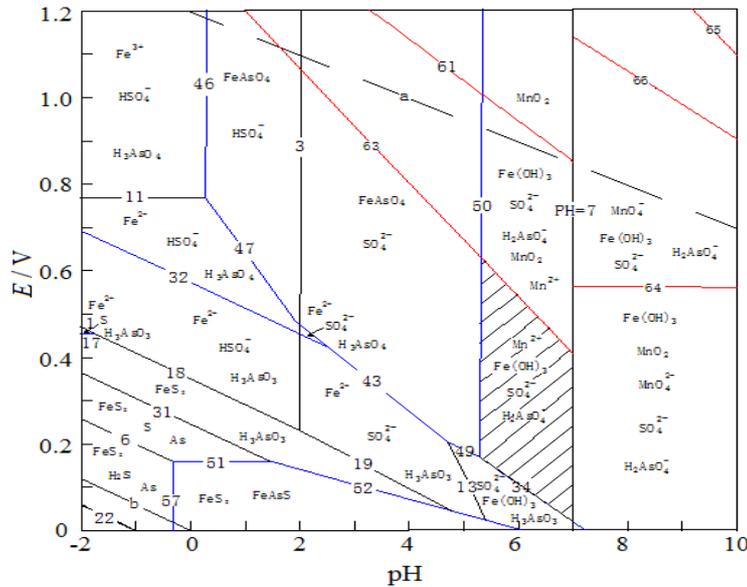
表 6 $\text{KMnO}_4\text{-H}_2\text{O}$ 系的平衡反应式及 298.15 K 下的 E-pH 计算式Tab.6 Equilibrium reactions of $\text{KMnO}_4\text{-H}_2\text{O}$ system and E-pH equations at 298.15 K

编号	反应式	E-pH 计算式
a	$\text{O}_2+4\text{H}^++4\text{e}^-=2\text{H}_2\text{O}$	$E=1.228 - 0.0592\text{pH}$
b	$2\text{H}^++2\text{e}^-=\text{H}_2$	$E= - 0.0592\text{pH}$
61	$\text{MnO}_4^-+8\text{H}^++5\text{e}^-=\text{Mn}^{2+}+4\text{H}_2\text{O}$ (酸性)	$E=1.51 - 0.09465\text{pH} - 0.01183\lg[\text{Mn}^{2+}]/[\text{MnO}_4^-]$
62	$\text{MnO}_4^-+4\text{H}^++3\text{e}^-=\text{MnO}_2+2\text{H}_2\text{O}$ (酸性)	$E=1.70 - 0.0789\text{pH}+0.0197\lg[\text{MnO}_4^-]$
63	$\text{MnO}_2+4\text{H}^++2\text{e}^-=\text{Mn}^{2+}+2\text{H}_2\text{O}$ (酸性)	$E=1.23 - 0.1183\text{pH} - 0.0296\lg[\text{Mn}^{2+}]$
64	$\text{MnO}_4^-+\text{e}^-=\text{MnO}_4^{2-}$ (碱性)	$E=0.56 - 0.0592\lg[\text{MnO}_4^{2-}]/[\text{MnO}_4^-]$
65	$\text{MnO}_4^{2-}+2\text{H}_2\text{O}+\text{e}^-=\text{MnO}_2+4\text{OH}^-$ (碱性)	$E=2.28 - 0.1184\text{pH}+0.0592\lg[\text{MnO}_4^{2-}]$
66	$\text{MnO}_4^-+2\text{H}_2\text{O}+3\text{e}^-=\text{MnO}_2+4\text{OH}^-$ (碱性)	$E=1.69 - 0.0789\text{pH}+0.0197\lg[\text{MnO}_4^-]$

2.2 E-pH 图

设定体系离子浓度为 1.0 mol/L, 按表 4~6 中的 E-pH 计算式将计算结果绘制在图上, 即可得到

298.15 K 的 $\text{FeS}_2\text{-FeAsS-KMnO}_4\text{-H}_2\text{O}$ 系的 E-pH 图, 如图 1 所示。

图 1 298.15 K 时 $\text{FeS}_2\text{-FeAsS-KMnO}_4\text{-H}_2\text{O}$ 系的 E-pH 图Fig.1 E-pH diagram of $\text{FeS}_2\text{-FeAsS-KMnO}_4\text{-H}_2\text{O}$ system at 298.15 K

由图 1 可知, 黄铁矿和毒砂均可以被氧化剂 KMnO_4 氧化分解。 FeAsS 的稳定区完全包含在 FeS_2 的稳定区范围内, 说明在酸性条件下毒砂比黄铁矿的稳定性差, 更容易被氧化分解。在 KMnO_4 氧化 FeS_2 和 FeAsS 的过程中, 若有单质 S 生成, 将会形成薄膜包裹在金的表面, 阻碍后续浸金过程, 因此金矿的预处理过程应尽量避免单质 S 的生成。由图 1 可知, 单质 S 仅在很高的酸度下才能生成, 且稳定区很小。除单质 S 以外, FeAsO_4 的生成, 会对金形成第二次包裹, 对后续的浸金过程造成不良影响。从图 1 中还可看出, 在水的稳定区范围内, FeAsO_4

具有较大的稳定区, 在电位较高时, 其沉淀的酸度较高。但随着电位的降低, 使其形成沉淀的酸度范围也逐渐减小。因此, 在氧化过程中, 应控制 pH 等实验条件, 避免氧化产物中生成单质 S 和 FeAsO_4 。

由图 1 还可知, 当电位 $>0.769\text{ V}$, $\text{pH}<0.12$ 时, 即由线 11 和 46 围成的区域内, 黄铁矿及毒砂中的硫以稳定的 HSO_4^- 、 SO_4^{2-} 形式存在, 而砷以 H_3AsO_4 的形式存在。当 $\text{pH}>5.3$ 时, 即在线 50、34 及右面的坐标轴围成的区域内, FeAsO_4 转化成 $\text{Fe}(\text{OH})_3$, 同时使砷进入溶液。由线 50、63 及 $\text{pH}=7$ 围成的区

域内, KMnO_4 将会被还原生成大量的 MnO_2 。而在图中的阴影区域, KMnO_4 和 FeS_2 、 FeAsS 反应后的产物形式主要为: $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 、 Mn^{2+} 、 SO_4^{2-} 、 H_2AsO_4^- , 为预处理的最佳区域。在线 13、34、49 围成的区域, KMnO_4 和 FeS_2 、 FeAsS 反应后的产物形式主要为: $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 、 Mn^{2+} 、 SO_4^{2-} 、 H_3AsO_4 , 亦为较理想的预处理区域。但实际的试验操作过程中, 矿样的成分较为复杂, 反应条件较难控制, 与理论分析呈现的结果会有所差异, 需要结合实际情况进行实验。

3 验证实验

根据 E-pH 图的分析结果, 做了一组验证实验, 高锰酸钾用量为矿重的 10%, 硫酸初始浓度为 1 mol/L, 氧化预处理 5 h 后进行氰化浸出, 金的浸出率可高达 87.73%。对氧化预处理前后的矿样进行 XRD 扫描, 结果如图 2、3 所示。

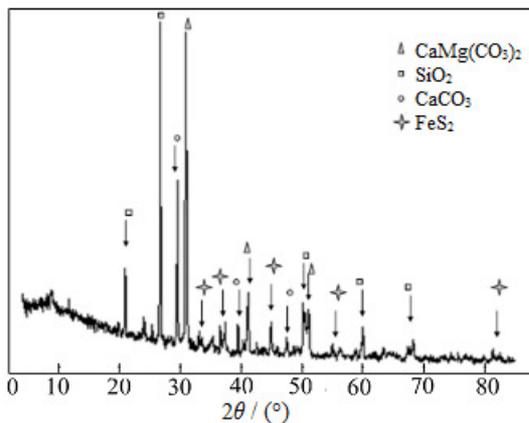


图 2 原矿样品的 XRD 分析结果

Fig.2 XRD analysis results of raw ore

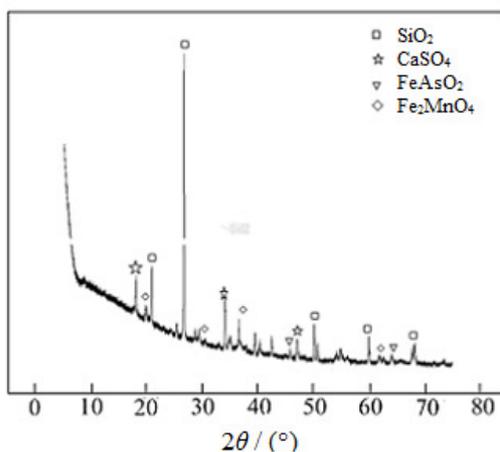


图 3 原矿经 KMnO_4 预处理后的 XRD 分析结果

Fig.3 XRD results of raw ore pretreated by KMnO_4

由图 2、3 可知, 在未经过氧化预处理(图 2)时, 矿样中含有一定量的黄铁矿, 但经过氧化预处理(图 3)之后的矿样中已经检测不到黄铁矿的存在。这说明高锰酸钾可氧化分解金矿中的硫化物, 打开金的硫化物包裹, 利于后续的氰化浸出。

4 结论

(1) 由 $\text{FeS}_2\text{-FeAsS-KMnO}_4\text{-H}_2\text{O}$ 系 E-pH 图分析可知, 高锰酸钾在酸性条件下可以将 FeS_2 、 FeAsS 氧化分解, FeAsS 在高锰酸钾酸性水溶液中的稳定区域包含在 FeS_2 稳定区域内, FeAsS 更容易被氧化。这一理论分析为难浸出金矿的预处理处理提供了重要的理论参考。

(2) 根据高锰酸钾氧化前后实验样品的 XRD 图谱可知, 高锰酸钾在酸性条件下可氧化打开金的硫化物包裹, 利于金的氰化浸出。

参考文献:

- [1] 金创石, 张延安, 牟望重, 等. 难处理金矿浸出预处理过程的 $\text{FeS}_2\text{-FeAsS-H}_2\text{O}$ 系电位-pH 图[J]. 材料与冶金学报, 2011, 10(2): 120-124.
Jin C, Zhang T, Mou W, et al. E-pH diagram of $\text{FeS}_2\text{-FeAsS-H}_2\text{O}$ system for leaching pretreatment of refractory gold ore[J]. Journal of Materials and Metallurgy, 2011, 10(2): 120-124.
- [2] 唐道文, 杨聪, 王锐, 等. 贵州某难浸金矿的热解实验研究[J]. 贵金属, 2013, 34(1): 51-54.
Tang D, Yang C, Wang R, et al. The study of pyrolysis experiment about some refractory gold mine in Guizhou province[J]. Precious Metals, 2013, 34(1): 51-54.
- [3] 赵俊学, 张丹丽, 马杰, 等. 冶金原理[M]. 陕西: 西北工业大学出版社, 2002: 255-260.
Zhao Junxue, Zhang Danli, Ma Jie, et al. Metallurgical Principle[M]. Shanxi: Northwestern Polytechnical University Press, 2002: 255-260.
- [4] 天津大学无机化学教研室. 无机化学[M]. 北京: 高等教育出版社, 2008: 31-45, 508-510.
- [5] Dean J A. 兰氏化学手册[M]. 尚久方, 译. 北京: 科学出版社, 1991: 911-940.
- [6] 姚允斌, 解涛, 高英敏. 物理化学手册[M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1985: 752-753, 838-911.
- [7] 大连理工大学无机化学教研室. 无机化学: 5 版[M]. 北京: 高等教育出版社, 2006: 478-480.