

文章编号: 0253 - 9993(2005)01 - 0075 - 05

煤系黄铁矿氧化溶解地球化学动力学研究

岳 梅^{1,2}, 赵峰华¹, 孙红福¹, 任德贻¹

(1. 中国矿业大学(北京)资源与安全工程学院, 北京 100083; 2. 安徽理工大学资源与环境工程系, 安徽淮南 232001)

摘 要: 对不同煤系的黄铁矿样品进行了氧化溶解动力学实验。研究表明, 在模拟煤矿酸性水(pH = 2)的环境下, 煤系黄铁矿的氧化速率随液相中 Fe^{3+} 浓度的增加而增加, 反应为 Fe^{3+} 浓度的一级反应。温度对黄铁矿氧化反应速率有明显影响, 温度每升高 10 K, 氧化速率平均增加约 2 倍。不同黄铁矿样品氧化溶解反应的活化能在 50 kJ/mol 以上, 表明反应受表面反应的控制。不同来源煤系黄铁矿样品所含的杂质种类和含量不同, 可能是造成其抗风化能力差异的重要因素, 反映在其反应速率以及对温度的敏感程度, 但反应机理基本一致。

关键词: 煤系黄铁矿; 氧化反应动力学; 酸性矿坑排水 (AMD)

中图分类号: P594 **文献标识码:** A

The kinetics of oxidation reaction of pyrites from coal-bearing measure

YUE Mei^{1,2}, ZHAO Feng-hua¹, SUN Hong-fu¹, REN De-yi¹

(1. School of Resource and Safety Engineering, China University of Mining & Technology (Beijing), Beijing 100083, China; 2. Department of Resource and Environment Engineering, Anhui University of Sciences and Technology, Huainan 232001, China)

Abstract: The kinetic experiments of oxidation reaction of impure pyrites from coal-bearing measure were conducted. The results indicate that the reaction rate of pyrite samples increases with the increase of the initial Fe^{3+} concentration. The reaction rate is proportional to free Fe^{3+} concentration, i. e. oxidation reaction of pyrite is first order reaction of free ferric iron concentration. The temperature has important impact on reaction rate; the average reaction rate increases about 2 times when the temperature increases 10 K. The activation energy of oxidation reaction of pyrite samples are above 50 kJ/mol, which indicates that a surface reaction controls the rate within temperature range of 25 ~ 45 °C. Impurities of pyrite may be the important factor affecting oxidation reaction rate of pyrite because different pyrites with different impurities show different resistance to weathering. The mechanism of oxidation reaction of heterogeneous pyrite samples appears to be similar although their oxidation reaction rates and sensitivity to temperature show different.

Key words: pyrite from coal-bearing measure; kinetics of oxidation reaction; acid mine drainage (AMD)

煤矿酸性矿井水在我国分布广泛, 主要分布在陕、晋、鲁和内蒙等北方省区以及川、桂、贵、浙、闽等南方省区。煤矿酸性水主要由在煤及煤系中分布广泛的黄铁矿发生氧化反应而产生的。大量研究表明, 煤中 Hg, As, Cd, Pb, Sb 等元素主要存在于黄铁矿中^[1], 这些有害元素随黄铁矿的氧化溶解而被释放进水体, 破坏生态环境^[2,3]。近年来, 政府和许多产业领导都认为酸性矿坑排水 (AMD) 已成为采矿业当前面临的首要环境问题^[4]。因此, 表生环境下黄铁矿的风化速率和氧化反应机理受到广泛关注, 然而黄铁矿

收稿日期: 2004 - 05 - 10

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (40272128); 教育部优秀博士基金资助项目 (200045); 安徽省教育厅自然科学基金资助项目 (2004kj104zd)

作者简介: 岳 梅 (1959 -), 女, 安徽凤台人, 副教授。Tel: 0554 - 6668027, E-mail: yuemei8027@163.com

的氧化还原反应是由系列基元反应组成的非常复杂的过程。迄今,人们对其反应机理和速率主控步骤的理解仍存在较大分歧。需要指出的是,已有的反应动力学研究多集中于结晶好和纯度高的矿床黄铁矿,对煤系黄铁矿研究很少。Khan (1991) 用 X 光电子能谱 (XPS) 对煤系黄铁矿和矿床黄铁矿表面氧化性的对比研究显示,煤系黄铁矿更易氧化。煤系黄铁矿最大特点就是极大的非均质性,其结构和杂质成分等与矿床黄铁矿的差别很大,它多以结核状、微晶集合体、或分散状存在于煤或顶底板岩石中,杂质含量高。因此,前者的抗风化能力必然与后者存在差异。本研究通过模拟实验,探求煤系黄铁矿的氧化反应速率、影响因素及其动力学参数,并对比不同来源的煤系黄铁矿样品在相同实验条件下的氧化动力学行为。

1 样品特征

黄铁矿样品采自重庆南桐和福建永安煤矿的煤层中,其宏观及矿物学组成特征见表 1,主要伴生化学元素的含量见表 2。X 射线衍射实验 (XRD) 和等离子体电感耦合质谱实验 (ICP-MS) 分别由中国地质大学 X 衍射实验室和核工业北京地质研究所完成。

表 1 黄铁矿样品宏观及矿物学组成特征

Table 1 The macrographic characteristic and mineralogical composition of samples

样品	产地	层位	外观描述	矿物组成 (XRD 测定)	比表面积/ $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$
py7	南桐东林矿	6 号煤	黄白色, 由中粗粒等轴晶系黄铁矿晶粒和少量方解石微晶组成	黄铁矿 90% 以上, 方解石 3%, 石英 5%	0.27
py5	永安东坑矿	1 号煤	黑色, 致密块状, 细-微晶结构, 分散状黄铁矿与其它矿物混生	黄铁矿 40%, 绿泥石 30%, 菱铁矿 15%, 石英 5%	0.12

注: 比表面积为粒径 130 ~ 75 μm 时用 BET 法测定。

表 2 黄铁矿样品中的主要伴生化学元素含量 (由 ICP-MS 测定)

Table 2 The main associated elements content in pyrite samples

样品	$w(\text{Na})$	$w(\text{Mg})$	$w(\text{Ca})$	$w(\text{Ti})$	$w(\text{Al})$	$w(\text{Mn})$	$w(\text{Pb})$	$w(\text{Zn})$	$w(\text{V})$	$w(\text{Cr})$	$w(\text{Co})$	$w(\text{Ni})$	$w(\text{Cu})$
py7	1 865	304	4 901	843	4 356	166	12.5	134	9.6	13.8	7.34	25.4	23.6
py5	1 590	18 824	7 283	1153	25 206	5 904	142	163	138	47.1	20.5	44.2	72.7

2 实验方法

对研究区的酸性水样品的检测^[5,6]及前人的研究表明^[7],在已采动的煤矿井下,一旦酸性水环境形成,液相中 Fe^{3+} 则成为主要的氧化剂。因此,在本实验设计中,以 Fe^{3+} 为氧化剂,其初始浓度为 $10^{-2} \sim 10^{-3} \text{ml/L}$, pH 2, 温度为 25 ~ 45 , 系统氧浓度与大气氧平衡,样品粒径为 130 ~ 75 μm 。

所有实验均在自制的间歇式反应器 BR (batch reactor, 图 1) 中进行。将样品烘干粉碎过筛后得到粒径为 130 ~ 75 μm , 用二次去离子水冲洗后在 50 下烘干,并置于干燥器中备用。用 FeCl_3 及二次去离子水制备所需浓度的实验溶液,用 HCl 和 NaOH 调节初始溶液 pH 值,用 pH 电极、氧化还原电位 (E_h) 电极和电导率电极 (E_c) 在线监测反应器内的状态变化。

将 900 mL 配制好的已知浓度的实验液注入 BR 中,设定好温度,连接好温度传感器、 E_c 电极、 E_h 电极、pH 电极和相应电导率仪、电位计和 pH 计,开动磁力搅拌器 (约 700 r/s),待溶液温度升至所设温度,且所有电极均达稳定后,迅速倒入黄铁矿样品 (2.000 0 \pm 0.000 2) g,并开始记录反应时间和各电极检测值。每 5 min 记录一次各电极检测值,每隔 20 ~ 40 min 取液体样品一次,每次取样 5 mL,共取样 5 ~ 6 次,保证反应液体积变化小于 3%。实验持续 120 min。

抽取的反应液经 0.45 μm 滤膜过滤, 对液相 SO₄²⁻, Fe³⁺, Fe²⁺ 进行检测. SO₄²⁻ 用离子色谱(IC)测定; Fe³⁺ 和 Fe²⁺ 用二氮杂菲分光光度法测定. 用 5 点 BET 法测定样品 (130 ~ 75 μm 粒径) 的比表面积. 组分分析在核工业北京地质研究所完成, BET 表面积测定在中国地质大学孔隙测试实验室完成(表 1).

3 结果与讨论

3.1 数据采集

图 2 (a) 为实验获得反应体系中的 E_h, E_C 随时间的变化情况, 图 2 (b) 为各组分浓度随时间变化的典型趋势. 由图 2 可知, 体系在反应 40 min 后趋于稳定的反应状态, 所以选择反应 40 min 后的实验数据来计算体系的反应速率.

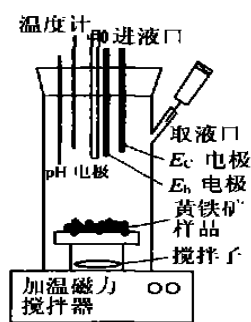


图 1 BR 反应器

Fig. 1 BR reactor

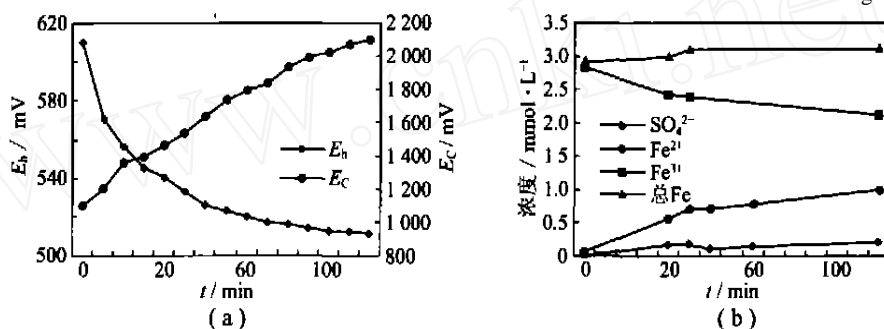


图 2 E_h, E_C 和各组分浓度随反应时间的变化曲线

Fig. 2 The concentration curves of E_h, E_C with time

3.2 Fe³⁺ 氧化煤系黄铁矿动力学方程

Fe³⁺ 与黄铁矿的氧化还原反应和 Fe³⁺ 对氧化反应速率的影响可表示为



$$R = \frac{d[\text{Fe}^{3+}]}{dt} = -k \frac{A}{V} [\text{Fe}^{3+}]^n, \quad (2)$$

式中, R 为表观反应速率, mol/(L·min); A 为样品表面积, m²; V 为溶液体积, L; [Fe³⁺] 为溶液中 Fe³⁺ 浓度, mol/L; n 为反应级数; k 为反应速率常数.

由于反应时间较短, 视 A/V 的比值为—常数, 将 A/V 与 k 两常数合并为 k, 则式 (2) 可变为

$$R = -\frac{d[\text{Fe}^{3+}]}{dt} = -k [\text{Fe}^{3+}]^n.$$

用试差法对实验所得数据进行分析表明, ln [Fe³⁺] 与反应时间 t 存在良好的线性关系 (图 3). 通过线性回归分析得到的反应动力学结果见表 3, 其中回归方程斜率为表观速率常数 k, 反应速率常数 k = k / (A/V), 计算得出 py7 和 py5 反应体系的 A/V 值分别为 0.600 和 0.267 m²/L.

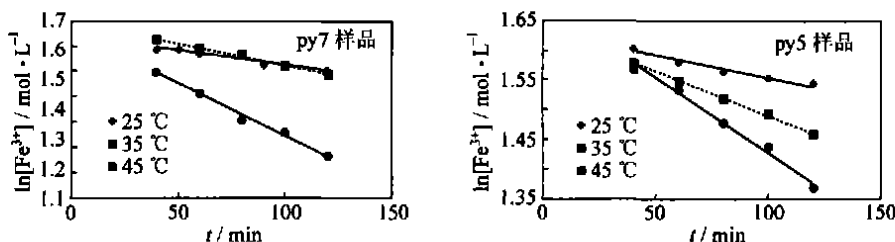


图 3 不同温度时 ln [Fe³⁺] 与 t 的关系

Fig. 3 Relationship of ln [Fe³⁺] and time in different temperature

表 3 不同黄铁矿样品在酸性介质中的氧化还原反应动力学实验结果

Table 3 The results of the oxidation kinetics of different pyrite samples in the acidic solution

实验号	样品	温度和初始 Fe^{3+} / mmol L^{-1}	回归方程	相关系数 R^2	速率常数 ($\times 10^{-3}$)	
					k	k
BR1	py7	25, 2.8	$\ln [\text{Fe}^{3+}] = -0.0014t + 0.9198$	0.9928	1.4	2.33
BR2	py7	25, 5.9	$\ln [\text{Fe}^{3+}] = -0.0011t + 1.6354$	0.9736	1.1	1.83
BR3	py7	25, 12.0	$\ln [\text{Fe}^{3+}] = -0.0009t + 2.3700$	0.9891	0.9	1.5
BR4	py7	35, 5.9	$\ln [\text{Fe}^{3+}] = -0.0017t + 1.6914$	0.9920	1.7	2.83
BR5	py7	45, 5.9	$\ln [\text{Fe}^{3+}] = -0.0041t + 1.6600$	0.9916	4.1	6.83
BR6	py5	25, 5.9	$\ln [\text{Fe}^{3+}] = -0.0005t + 2.6148$	0.9553	0.5	1.88
BR7	py5	25, 14.0	$\ln [\text{Fe}^{3+}] = -0.0007t + 1.6282$	0.9624	0.7	2.63
BR8	py5	35, 5.9	$\ln [\text{Fe}^{3+}] = -0.0015t + 1.6406$	0.9980	1.5	5.62
BR9	Py5	45, 6.0	$\ln [\text{Fe}^{3+}] = -0.0025t + 1.6814$	0.9844	2.5	9.37

由表 3 可知, 对于不同 Fe^{3+} 浓度和不同温度的反应体系, 黄铁矿的氧化还原反应均遵从一级反应动力学规律, 这与 Wiersma^[8] 及 Mathews^[9] 等的研究结果一致; 25 时 py7 和 py5 黄铁矿样品的表观氧化溶解动力学方程 (k 为平均值) 为

py7 样品:

$$R = 1.89 \times 10^{-3} \frac{A}{V} [\text{Fe}^{3+}].$$

py5 样品:

$$R = 2.25 \times 10^{-3} \frac{A}{V} [\text{Fe}^{3+}].$$

3.3 温度对黄铁矿氧化速率的影响

图 3 表明, py7 和 py5 两样品在 pH 2, 初始 Fe^{3+} 浓度约为 6×10^{-3} mol/L 的反应条件下, Fe^{3+} 浓度衰减速率随反应温度的增加而增加. 用温度效应系数 Q 来表示反应速率常数随体系温度的变化情况, 即

$$Q = k_{T+10} / k_T, \quad (3)$$

式中, k_T , k_{T+10} 分别为温度 T 和 $T+10$ 时的反应速率常数.

根据式 (3) 和表 3 中的结果计算得两种样品 Q 的平均值分别为: py7 为 1.95, py5 为 2.08. 即当其它条件一定时, 在本实验条件下温度每升高 10 K, 样品 py7 和 py5 的风化速率平均增加约 2 倍. Janzen (2000) 对磁黄铁矿样品研究得出这一数字为 1.7 ~ 1.8 倍^[10], 与本实验具有可比性. py7 中黄铁矿纯度明显高于 py5 (表 1), py5 的 Q 略大于 py7 的 Q 值, 同时反应速率常数也显示 py5 (2.25×10^{-3}) 大于 py7 (1.89×10^{-3}), 表明在环境条件相同时, 纯度较低的黄铁矿的风化速率较大, 这支持了长期以来众多研究者普遍认为黄铁矿的纯度越高抗风化能力越强的观点, 但结论尚待进一步证实.

根据化学反应动力学理论, 速率常数 k 与温度的关系可用 Arrhenius 方程表示, 即

$$k = k_0 e^{-\frac{E_a}{RT}} \text{ 或 } \lg k = \frac{E_a}{2.303 RT} + \lg k_0,$$

式中, E_a 为活化能; R 为气体普适常数 (8.14 J/mol); k_0 是指前因子.

表 4 为不同黄铁矿样品在本实验条件下的 Arrhenius 方程和反应活化能. 据文献 [11, 12] 报道, 纯黄铁矿的实验活化能范围为 46 ~ 98 kJ/mol, 本次实验结果: py7 为 50 kJ/mol, py5 为 55 kJ/mol, 说明反应受表面反应控制. py5 的实验活化能比 py7 的略高, 其确切原因还不得而知, 笔者认为, 由于样品来源不同, 伴生元素种类及其含量差别很大 (表 2), 对黄铁矿的氧化反应会有影响. Cruz (2001)^[13] 指出, 黄铁矿的反应活性与其矿物学组成有关, 尤其是其中伴生的硫化物杂质对黄铁矿反应活性具有重要影响, 这方面还有待进一步研究.

表4 不同黄铁矿样品的回归方程和反应活化能

Table 4 The Arrhenius equations and the reactive energy of different pyrite samples

样品	回归方程	活化能/ kJ mol^{-1}	指前因子 k_0
py7	$\lg k = -2.614.3/T + 6.01, R^2 = 0.943$	50	1.0×10^6
py5	$\lg k = -2.907/T + 7.13, R^2 = 0.9825$	55	1.4×10^7

注: 在 298.2, 308.2 和 318.2 K 温度下求得黄铁矿样品氧化反应的 Arrhenius 方程。

4 结 论

酸性水环境中煤系黄铁矿的氧化反应受液相中 Fe^{3+} 浓度、温度及其中杂质的影响。该反应对于溶液中 Fe^{3+} 浓度为一级反应, 温度升高有利于加快黄铁矿的氧化反应速率, 实验活化能高于 50 kJ/mol 表明反应受表面反应的控制。实验表明, 酸性水环境中温度每升高 10 K , 风化速率平均增加约 2 倍。在环境条件相同时, 纯度较低的黄铁矿的风化速率较大。不同煤系黄铁矿由于所含杂质种类和含量不同, 对氧化反应的促进或抑制作用不同, 因此杂质可能是造成煤系黄铁矿抗风化能力差异的重要因素之一。

参考文献:

- [1] Zhao Fenghua, Ren Deyi, Zheng Baoshan, et al. Modes of occurrence of arsenic in high-arsenic coal by extended X-ray absorption fine structure spectroscopy [J]. Chinese Science Bulletin, 1998, 43 (19): 1 660 ~ 1 663.
- [2] Evangelou V P, Zhang Y L. A Review: pyrite oxidation mechanisms and acid mine drainage prevention [J]. Crit. Rev. Environ. Sci. Technol., 1995, 25: 141 ~ 199.
- [3] Nesbitt H W, Pratt A R. Oxidation of arsenopyrite by air and air-saturated, distilled water, and implications for mechanism of oxidation [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1995, 59 (9): 1 773 ~ 1 786.
- [4] 杨文甫, 祝玉学. 酸性矿山水处理技术的新进展 [J]. 安全与环境, 2001, 4: 60 ~ 64.
- [5] 岳梅, 赵峰华, 任德贻. 煤系酸性水水化学特征及其环境地球化学信息研究 [J]. 煤田地质与勘探, 2004, 32 (3): 46 ~ 49.
- [6] 岳梅, 赵峰华, 丛志远, 等. 硫化物矿物氧化动力学实验研究 [J]. 地球科学进展, 2004, 19 (1): 47 ~ 54.
- [7] Moses C O, Nordstrom D K, Herman J S, et al. Aqueous pyrite oxidation by dissolved oxygen and by ferric iron [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1987, 51: 1 561 ~ 1 571.
- [8] Wiersma C L, Rimstidt J D. Rates of reaction of pyrite and marcasite with ferric iron at $\text{pH} = 2$ [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1984, 48: 85 ~ 92.
- [9] Mathews C T, Robins R G. The oxidation of ferrous disulfide by ferric sulfate [J]. Austral. Chemical. Eng., 1972, 8: 21 ~ 25.
- [10] Janzen M P, Nicholson R V, Scherer J M. Pyrrhotite reaction kinetics: reaction rates for oxidation by oxygen, ferric iron, and for nonoxidative dissolution [J]. Geochim. Coschim. Acta, 2000, 64 (6): 1 511 ~ 1 522.
- [11] Nicholson R V, Gillham R W, Reardon E J. Pyrite oxidation in carbonate buffered solution: 1. Experimental Kinetics [J]. Geochim Cosmochim Acta, 1988, 52: 1 077 ~ 1 085.
- [12] Rimstidt J D, Newcomb W D. Measurement and analysis of rate data: the rate of reaction of ferric iron with pyrite [J]. Geochim Cosmochim Acta, 1993, 57: 1 919 ~ 1 934.
- [13] Cruz R, Bertrand V, Monroy M, et al. Effect of sulfide impurities on the reactivity of pyrite and pyretic concentrates: a multi-tool approach [J]. Applied Geochemistry, 2001, 16: 803 ~ 819.