

草酸-硫酸体系协同浸出硫铁矿渣中铁的 机理及工艺优化

李晓娇^{1,2}, 杨晓健³, 胡国涛³, 陈志恒², 张昆³, 郑春莉¹

(1. 西安交通大学能源与动力工程学院, 710049, 西安; 2. 保山学院资源环境学院,
678000, 云南保山; 3. 瓮福(集团)有限责任公司, 550000, 贵阳)

摘要: 针对硫铁矿烧渣中铁资源回收率低、传统酸浸法效率不足的问题,提出了 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4\text{-H}_2\text{SO}_4$ 协同浸出体系,通过响应面法优化浸出时间、温度、液固比及硫酸质量分数等工艺参数,并结合浸出动力学和热力学分析协同浸出机制,对浸出前后样品的形貌和物相化进行表征。结果表明:草酸通过较强的络合作用显著提升铁浸出率;响应面法优化后的 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4\text{-H}_2\text{SO}_4$ 铁浸出模型准确,在浸出时间为 6 h、温度为 90℃、液固比为 6 mg/L、硫酸质量分数为 50% 的条件下,硫铁矿烧渣中铁的浸出率达到了 98.62%,与模型预测值的误差仅为 0.37%;草酸优先络合铁氧化物生成可溶性 $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)]^+$,硫酸则通过质子化作用加速其转化为 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$,浸出过程受界面化学反应与内部扩散联合控制。此外,通过光诱导还原法从浸出液中成功回收二水合草酸亚铁,其晶体结构完整且纯度较高。该研究可为冶金废弃物资源化提供经济环保的技术方案。

关键词: 硫铁矿烧渣;草酸;浸出;铁;响应面

中图分类号: TF09 **文献标志码:** A

DOI: 10.7652/xjtuxb202511003 **文章编号:** 0253-987X(2025)11-0032-10

Synergistic Leaching of Iron from Pyrite Cinder Using Oxalic-Sulfuric Acid System: Mechanistic Insights and Process Optimization

LI Xiaojiao^{1,2}, YANG Xiaojian³, HU Guotao³, CHEN Zhiheng²,
ZHANG Kun³, ZHENG Chunli¹

(1. School of Energy and Power Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China;
2. College of Resource and Environment, Baoshan University, Baoshan, Yunnan 678000, China;
3. Wengfu (Group) Co., Ltd., Guiyang 550000, China)

Abstract: To address the low recovery efficiency of iron resources from pyrite cinder and the inefficiency of conventional acid leaching methods, a synergistic leaching system of $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4\text{-H}_2\text{SO}_4$ is proposed. The optimization of process parameters, such as leaching time, temperature, liquid-solid ratio, and sulfuric acid concentration, is performed using response surface method. The synergistic leaching mechanism is analyzed through leaching kinetics and thermodynamics, and the morphology and phase compositions of samples before and after leaching are characterized.

收稿日期: 2025-03-24。 作者简介: 李晓娇(1985—),女,在职博士生;张昆(通信作者),男,工程师。 基金项目: 陕西省重点研发计划资助项目(2023-ZDLSF-63);陕西省秦创源科技+工程师队伍建设资助项目(2023KXJ-169);国家自然科学基金资助项目(52374411)。

网络出版时间: 2025-05-14

网络出版地址: <https://link.cnki.net/urlid/61.1069.t.20250514.0807.002>

Results show that oxalic acid significantly enhances the iron leaching rate due to its strong complexation ability. The optimized $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4\text{-H}_2\text{SO}_4$ model, developed using response surface method, accurately predicts the leaching efficiency. Under the optimized conditions of 6 hours of leaching time, 90°C temperature, a liquid-solid ratio of 6 mg/L, and 50% sulfuric acid concentration, the iron leaching rate from pyrite cinder reaches 98.62%, with a deviation of only 0.37% from the predicted value. Oxalic acid preferentially complexes with iron oxides to form soluble $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)]^+$, while sulfuric acid accelerates its conversion to $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ through protonation. The leaching process is jointly controlled by interfacial chemical reactions and internal diffusion. Furthermore, ferrous oxalate dihydrate is successfully recovered from the leachate using a photo-induced reduction method, yielding crystals with high purity and intact structure. It provides an economical and environmentally friendly solution for the resource recovery of metallurgical waste.

Keywords: pyrite cinder; oxalic acid; leaching; iron; response surface methodology

随着全球资源的紧张和环境保护要求的日益严格,矿产资源的回收与再利用成为重要方向之一,特别是在冶金废弃物的处理与资源化方面。硫酸渣(PC)是工业使用硫铁矿为原料生产硫酸时产生的工业废渣,每生产 1 t 硫酸约产生 0.8~1.1 t 的烧渣^[1],在中国,估计每年有 1 200 万 t 的 PC 被释放^[2]。目前,PC 主要采用填埋或直接堆放的处置方式,不仅浪费资源、占用大量土地,同时对土壤环境、水体及大气环境也造成了不同程度的污染^[3]。PC 中的主要成分是氧化铁,其质量分数一般在 60% 以上,是很好的二次资源^[4]。但氧化铁的活性较差,采用 HCl 、 H_2SO_4 等常规直接酸浸法,很难得到较高的铁浸出率^[5]。因此,如何提高 PC 中铁的浸出率成为 PC 综合利用制备高附加值产品的关键技术和热点课题。

草酸作为一种低毒、环保且具有较强络合能力的有机酸,在金属离子的浸出与回收中展现出了优异的性能^[6-7]。已有研究表明,草酸能够与铁离子形成可溶性络合物,从而促进铁的浸出和回收^[8]。在 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4\text{-H}_2\text{SO}_4$ 复合体系中,草酸不仅能增强浸出反应的选择性,还能在一定条件下减少对环境的负面影响。然而, $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4\text{-H}_2\text{SO}_4$ 体系在 PC 中铁的回收中存在诸多不确定因素,如浸出时间、温度、液固比、硫酸质量分数及草酸添加量等,这些因素对浸出效率和铁的回收效果有着复杂的影响。

本文提出了一种从草酸为络合剂的 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4\text{-H}_2\text{SO}_4$ 混合浸出体系回收 PC 中铁的方法。采用基于 Box-Behnken 设计的响应面法(RSM)对浸出时

间、温度、液固比、硫酸质量分数等关键工艺参数进行优化。建立了铁浸出的简化二次多项式数学模型,并应用该模型预测了 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4\text{-H}_2\text{SO}_4$ 混合浸出体系从 PC 中浸出铁的最佳因素。此外,研究了从浸出液中以二水合草酸亚铁的形式回收铁,并利用 X 射线衍射(XRD)、X 射线光电子能谱(XPS)和扫描电子显微镜与能量色散光谱(SEM-EDS)等分析技术对 PC 和残留物进行了表征,探究了 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4\text{-H}_2\text{SO}_4$ 体系协同浸出铁的机制。研究结果为 PC 提铁工艺的优化提供了依据,为冶金废弃物的资源化利用提供一种高效、环保的技术路径。

1 试验方法及测试方案

1.1 材料与试剂

PC 取自贵州瓮福(集团)有限公司,其铁的质量分数为 48.80%,具有较高的回收价值。二水合草酸($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)购自天津市风船化学试剂科技有限公司;硫酸(H_2SO_4)、高锰酸钾(KMnO_4)购自重庆川东化工(集团)有限公司。

1.2 试验方法

称取 10.00 g PC 和 0.20 g 草酸于 250 mL 的圆底烧瓶中,混合均匀。再加入 50 mL 50% 的硫酸,于 90°C 回流反应 6 h。反应结束后冷至室温,离心过滤,滤渣用去离子水清洗至上清液澄清,合并离心液用于全铁含量测定。滤渣于 80°C 真空干燥后得灰白色酸浸渣,记作 L-PC。

根据酸浸液中总铁含量,按铁和草酸的摩尔比为 1:1 加入二水合草酸,于 80°C 回流反应 3 h。反

应结束后,置于 50 W 氙灯下光照 6 h^[9],产生的黄色沉淀于 50 ℃干燥 4 h,记作 PC-F。

通过响应曲面模型中的中心组合设计(CCD)优化 PC 中铁的浸出工艺条件,选取浸出时间 *A*、反应温度 *B*、液固比 *C*、硫酸质量分数 *D* 作为浸出试验的变量。

1.3 分析和表征方法

采用旋转靶多功能 X 射线衍射仪(Rigaku D/max-A, 日本)和 X 射线光电子能谱仪(Thermo scientific K-Alph, 美国)对样品进行矿物学物相和化学形态分析。采用配备 EDS 探测器(Bruker 6130, 美国)的扫描电镜(Zeiss Gemini 300, 德国)对样品进行表面微观结构测定。参照 GB/T 6730.65—2009 中的测定方法测定浸出液中全铁含量,浸出率 *x* 的计算公式为

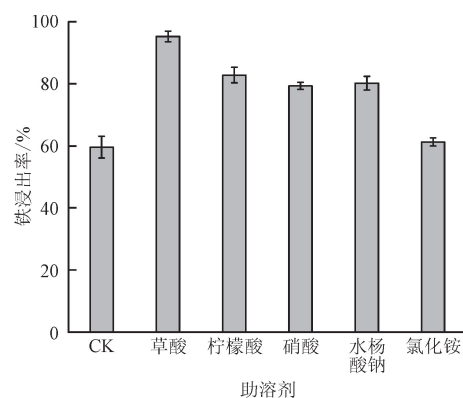
$$x = \frac{55.85c_s(V - V_0)}{1\,000w_{Fe}m} \times 100\% \quad (1)$$

式中: c_s 为重铬酸钾标准滴定液的浓度; V 为滴定试料溶液消耗重铬酸钾标准滴定液的体积; V_0 为滴定空白溶液消耗重铬酸钾标准滴定液的体积; w_{Fe} 为 PC 中铁元素的质量分数; m 为 PC 的质量。

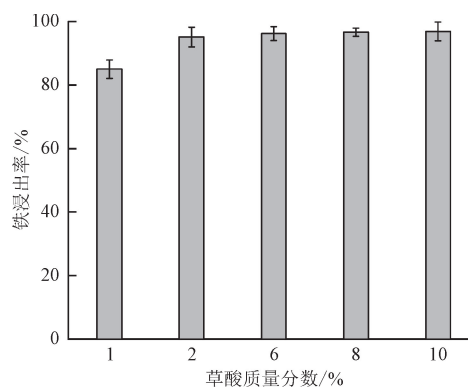
2 结果与讨论

2.1 助溶剂种类和用量对铁浸出率的影响

在浸出过程中引入水溶性小分子助溶剂可通过与铁系氧化物形成可溶性金属络合物的方式^[10-11],有效促进低活性物质的溶解转化。在浸出温度为 90 ℃、浸出时间为 6 h、助溶剂质量分数为 2% 的反应条件下,筛选草酸、柠檬酸、硝酸、水杨酸钠等水溶性小分子助溶剂对铁浸出率的强化效果,以无添加助溶剂的浸出试验为对照组(CK),结果如图 1 所示。由 1(a)可知,草酸在铁浸出过程中表现出最优的助溶效果,其铁浸出率显著高于柠檬酸、水杨酸、硝酸及氯化铵。这一优势源于草酸的双重作用机制:一方面,其双羧酸结构可高效络合溶液中的 Fe^{3+} ,形成稳定络合物,有效抑制 Fe^{3+} 水解沉淀;另一方面,解离产生的 H^+ 能与硫酸协同维持体系低 pH 环境,促进铁氧化物的酸解。相比之下,其他助溶剂因功能单一或协同性不足而致助溶效果较弱。由图 1(b)可知,当草酸质量分数从 1% 增至 2% 时,铁浸出率由 85.27% 显著提升至 95.09%。但继续增加至 3% 时,浸出率无显著变化。基于经济性和效率优化的考虑,最终确定草酸用量为 2% 进行后续试验。



(a) 助溶剂种类



(b) 草酸用量

图 1 助溶剂对铁浸出率的影响

Fig. 1 Effect of co-solvent on iron leaching efficiency

2.2 浸出条件优化

2.2.1 单因素试验

浸出条件对铁浸出率的影响如图 2 所示。当浸出时间从 5 min 延长至 360 min 时,铁浸出率由初始阶段的 8.2% 持续上升至 95.72%,此时体系接近反应平衡状态,进一步延长浸出时间至 420 min,浸出率仅微增至 95.89%,表明 360 min 已满足动力学要求。温度效应研究显示,在 30~90 ℃ 范围内存在明显两阶段特征:低温区间(30~60 ℃)铁浸出率随温度升高呈指数增长,这符合 Arrhenius 方程描述的化学反应加速规律;而高温区间(大于 60 ℃)浸出率增速显著趋缓,这可能与界面传质过程逐渐成为速率控制步骤有关。液固比的影响呈现非线性特征:3~6 mL/g 区间内浸出率提升显著,继续增至 7 mL/g 时仍保持增长趋势(达 97.12%),但增加较为缓慢。硫酸质量分数在 10%~50% 时,铁浸出率与酸质量分数呈强正相关性,50% 时达到 95.82% 的峰值。当硫酸质量分数提升至 70% 时,铁浸出率无显著提升,这归因于过高酸度导致钝化膜的形成或副反应加剧。

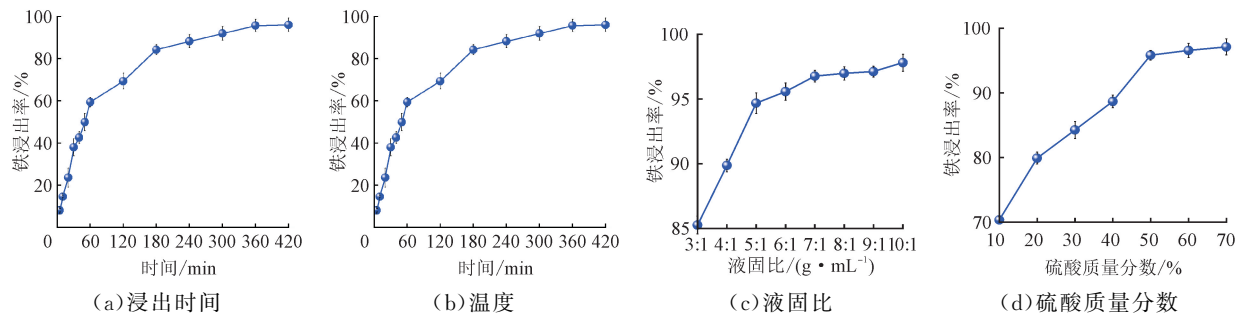


图 2 浸出条件对铁浸出率的影响
Fig. 2 Influence of leaching conditions on iron leaching rate

基于单因素试验结果,明确了铁浸出工艺的关键控制参数及其优化区间:浸出时间(6.5 h±0.5 h)、温度(80℃±10℃)、硫酸质量分数(40%±10%)、液固比(6 mL/g±1 mL/g)为核心变量。

2.2.2 响应面优化结果
为减少 H₂C₂O₄-H₂SO₄ 体系在浸出过程中的系统误差,试验顺序由 Design Expert 软件确定,采用 Box-Behnken 模型进行试验设计,结果如表 1 所示。

表 1 响应面分析的试验设计及结果
Table 1 Experimental design and results of response surface analysis

序号	A/h	B/℃	C/(mL·g ⁻¹)	D/%	x/%	序号	A/h	B/℃	C/(mL·g ⁻¹)	D/%	x/%
1	6.50	80.00	5	30.00	72.704 8	16	7.00	90.00	6	40.00	99.543 4
2	6.50	80.00	5	50.00	95.138 8	17	6.00	80.00	6	30.00	80.456 9
3	6.50	80.00	6	40.00	89.853 3	18	6.50	90.00	7	40.00	98.956 1
4	6.50	90.00	5	40.00	97.135 5	19	6.00	80.00	6	50.00	97.487 9
5	7.00	80.00	7	40.00	94.786 4	20	7.00	70.00	6	40.00	79.517 2
6	6.50	90.00	6	50.00	98.075 2	21	7.00	80.00	6	50.00	96.313 4
7	6.50	80.00	6	40.00	94.551 5	22	7.00	80.00	5	40.00	89.853 3
8	6.50	70.00	5	40.00	71.589 0	23	6.50	70.00	6	30.00	57.553 1
9	6.50	90.00	6	30.00	94.023 0	24	6.50	80.00	6	40.00	95.138 8
10	6.50	70.00	6	50.00	87.504 2	25	6.50	80.00	6	40.00	93.670 6
11	7.00	80.00	6	30.00	75.758 7	26	6.50	70.00	7	40.00	75.758 7
12	6.00	80.00	5	40.00	85.742 4	27	6.50	80.00	7	30.00	78.225 2
13	6.00	70.00	6	40.00	70.473 2	28	6.00	90.00	6	40.00	99.510 0
14	6.00	80.00	7	40.00	88.913 7	29	6.50	80.00	7	50.00	97.781 5
15	6.50	80.00	6	40.00	93.318 2						

2.2.3 模型的建立和回归方程方差分析
采用二次多项式函数来拟合设计变量 A、B、C、D 与 x 之间的函数关系式,并以此作为初始响应面模型,再通过回归分析法修正该模型,直至达到精度要求(通常取显著性水平 α = 0.05,即方差分析的置信水平为 95%),最终确定回归方程为

$$x = -1\,136.166\,55 + 85.295\,68A + 14.648\,67B + 35.066\,45C + 9.059\,77D - 0.450\,53AB + 0.880\,90AC + 0.176\,18AD - 0.058\,727BC - 0.064\,747BD - 0.071\,943CD - 4.568\,32A^2 - 0.047\,318B^2 - 2.613\,5C^2 - 0.045\,88D^2 \quad (2)$$

该模型的方差分析结果如表 2 所示,其中 S² 表示调整后的偏差平方和, S_m² 表示调整后的平均偏差平方和, F 和 P 分别表示 F 检验法和 P 检验法所得的统计值, * 表示两个因素的交互作用。由表 2 可知,模型 F 达 49.65 (P < 0.000 1),具有极显著差异。单因素影响排序为: B > D > C > A。在交互作用中, B * D 对铁浸出率协同效应最显著,其次为 A * B。该结果与 F 规律一致,表明高温与高酸度组合可显著提高铁浸出率,而时间延长对反应平衡贡献有限。综上,模型有效揭示了 H₂C₂O₄-H₂SO₄ 体系下多因素对铁浸出的非线性调控机制,为工艺参数优化提供了量化依据。

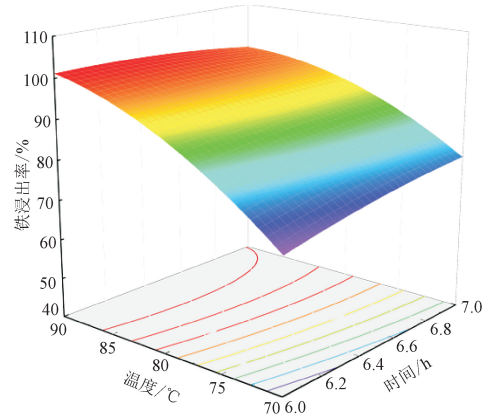
表 2 方差分析

Table 2 Analysis of variance

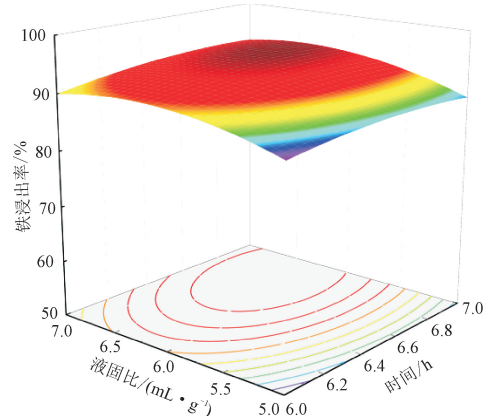
来源	自由度	S^2	S_m^2	F	P
模型	14	3 320.65	237.19	49.65	$< 0.000 1$
A	1	14.49	14.49	3.03	0.103 5
B	1	1 748.41	1 748.41	365.97	$< 0.000 1$
C	1	41.28	41.28	8.64	0.010 0
D	1	1 075.02	1 075.02	225.02	$< 0.000 1$
A * B	1	20.30	20.03	4.25	0.048 4
A * C	1	0.78	0.78	0.16	0.693 0
A * D	1	3.10	3.10	0.65	0.433 7
B * C	1	1.38	1.38	0.29	0.599 4
B * D	1	167.69	167.69	35.10	$< 0.000 1$
C * D	1	2.07	2.07	0.43	0.521 0
A * A	1	8.46	8.46	1.77	0.204 5
B * B	1	145.23	145.23	30.40	$< 0.000 1$
C * C	1	44.30	44.30	9.27	0.008 7
D * D	1	134.81	134.81	28.22	0.000 1
残差	14	66.88	4.78		
失拟	10	49.92	4.99	1.18	0.494 7
合计	28	3 387.53			

2.2.4 响应面分析

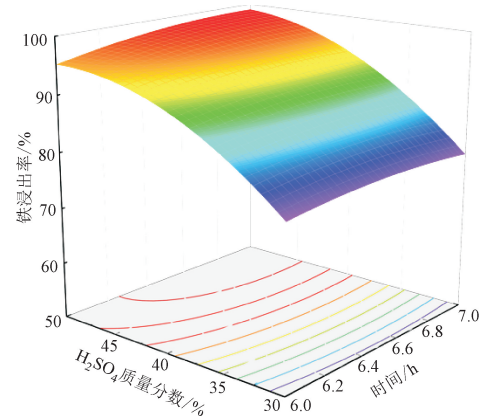
单因素 A、B、C、D 对铁浸出率的三维响应面分析如图 3 所示。由图 3(a) 可知, 当 A 从 70℃ 升至 85℃ 时, 铁浸出率由 71.58% 急剧提升至 97.14%, 但超过 85℃ 后增速显著变缓, 这与高温下草酸根的热分解导致络合能力下降有关。同时, A、B 存在弱交互作用, 在 90℃ 时, A 从 6 h 延长至 7 h 仅使浸出率提升 0.89%, 表明高温下反应快速达平衡。C 与 A 的交互作用如图 3(b) 所示, 可以看出, 当 C 从 5 mL/g 增至 7 mL/g 时, 浸出率仅提升 3.21%, 响应面趋于平面, 表明 C 与 A 的交互作用不显著, 因此传质条件改善对高酸度体系的促进作用有限。类似地, D 虽单独效应显著 ($P < 0.000 1$), 但其与 A 的交互作用未通过显著性检验 ($P = 0.433 7$), 如图 3(c) 所示。B、C 的交互作用对浸出率影响微弱 ($P = 0.599 4$), 响应面平缓, 如图 3(d) 所示。B 和 D 的交互的响应面呈单峰凸起且等高线呈椭圆形, 表明 B 和 D 对浸出率影响最显著 ($P < 0.000 1$), 如图 3(e) 所示。相比之下, C 与 D 的交互作用的响应面较为平缓且等高线近圆形, 交互作用不显著 ($P = 0.521 0$), 如图 3(f) 所示。当 D 为 40%、C 为 6 mL/g 时, 浸出率达峰值 93.67%, D 和 C 偏离此区域后浸出率下降超 10%, 表明固液接触效率与酸浓度需精确匹配以维持络合-酸解动态平衡。



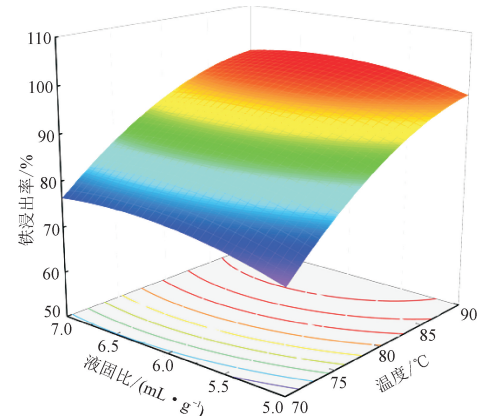
(a) 浸出时间和温度的响应面云图



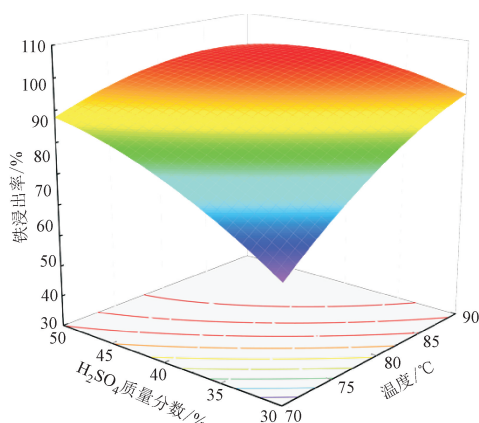
(b) 液固比和浸出时间的响应面云图



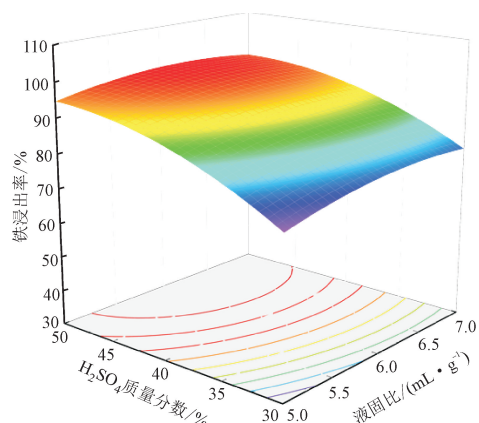
(c) 浸出时间和硫酸质量分数的响应面云图



(d) 温度和液固比的响应面云图



(e) 温度和硫酸质量分数的响应面云图



(f) 液固比和硫酸质量分数的响应面云图

图 3 各反应单因素之间的响应面云图

Fig. 3 Response surface diagrams among the single factors of each reaction

2.2.5 浸出条件验证

基于 RSM 法的预测结果,对优化后的浸出条件:浸出时间为 6 h、温度为 90 °C、液固比为 6 mL/g 和硫酸质量分数为 50%,进行 3 次平行试验验证。结果表明,铁浸出率平均值为 98.62%,预测结果为 98.25%,两者之间的相对误差为 0.37%,表明 RSM 法为优化 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4\text{-H}_2\text{SO}_4$ 体系浸出 PC 中 Fe 的回收工艺提供了可靠的解决方案。

本研究与国内外相关研究的比较如表 3 所示。与文献[12]相比(两者均采用质量分数为 50% H_2SO_4 体系),本文在更低温度和更短的浸出时间下实现了更高的浸出率,且草酸用量仅为文献的 1/10,表明通过参数协同优化可减少辅助试剂需求,同时维持高浸出效率。与文献[13]相比,其虽采用 3 mol/L H_3PO_4 并缩短浸出时间至 4 h,但需依赖更高的浸出温度和更大的液固比,而本文在 90 °C 和 6 mL/g 液固比条件下,通过 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4\text{-H}_2\text{SO}_4$ 体系实现了更高的浸出效率,兼顾了能耗与工艺经济性。相较于张永晴等人的研究[14],尽管两者浸出温度均为 90 °C,但文献采用质量分数为 30% HCl 时浸出率显著偏低,表明硫酸体系对铁的溶解选择性更优。综上,本文通过酸类型、浓度及辅助试剂的协同优化,在温和条件下实现了铁浸出效率的全面提升。

表 3 铁浸出率与其他方法的比较

Table 3 Comparison of iron leaching efficiency with other methods

浸出时间/h	浸出温度/°C	酸的质量分数或浓度	液固比/(mL·g ⁻¹)	草酸用量/%	浸出率/%	来源
7.5	98	50% H_2SO_4		20	95.70	文献[12]
4.0	110	3 mol/L H_3PO_4	12 : 1		98.10	文献[13]
3.0	90	30% HCl	4.76 : 1		89.44	文献[14]
6.0	90	50% H_2SO_4	6 : 1	2	98.62	本文

2.3 浸出前后表征分析

2.3.1 SEM-EDS 分析

PC 和 L-PC 的 SEM-EDS 图谱如图 4 所示。由图 4(a)可知,PC 表面呈非均匀分布,颗粒明显,表明其成分复杂。特定区域可根据图 4(b)的能谱结果识别为 SiO_2 和 CaSO_4 ,这些特定区域表面致密,呈结晶状,形状不规则。由图 4(c)可知,L-PC 表面多孔破碎,表明在浸出过程中有特定成分的溶解,如 CaSO_4 或 SiO_2 。由图 4(d)可知,铁含量明显降低,钙表现出明显地重分布。这些观察结果表明, $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4\text{-H}_2\text{SO}_4$ 体系在浸出过程中改变 PC 的组成和结构方面是有效的。

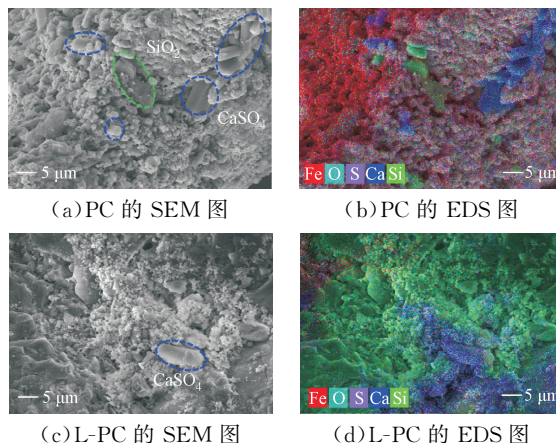
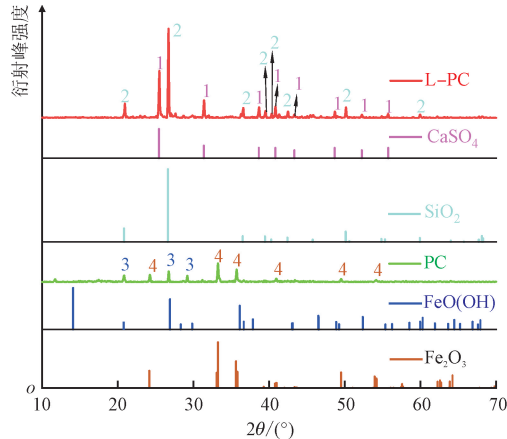


图 4 PC 和 L-PC 的 SEM-EDS 图

Fig. 4 SEM-EDS diagrams for PC and L-PC

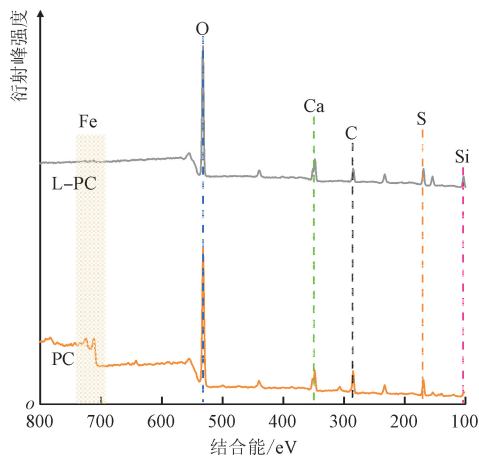
2.3.2 物相结构和元素分析

PC 和 L-PC 的 XRD 和全扫描 XPS 图如图 5 所示。由图 5(a)可知,PC 中的 Fe 主要以 Fe_2O_3 和 $\text{FeO}(\text{OH})$ 的形式存在。响应面优化条件下 L-PC 中 Fe_2O_3 和 $\text{FeO}(\text{OH})$ 的衍射峰消失,只有 SiO_2 和 CaSO_4 的衍射峰。

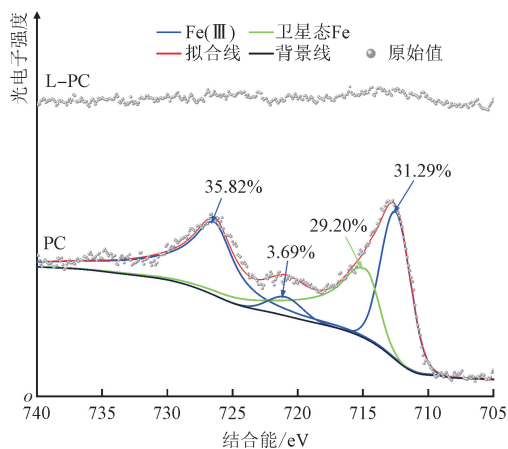


1— CaSO_4 ; 2— SiO_2 ; 3— $\text{FeO}(\text{OH})$; 4— Fe_2O_3 。

(a) PC 和 L-PC 的 XRD 图



(b) PC 和 L-PC 的全扫描 XPS 全谱图



(c) PC 和 L-PC 的 XPS(Fe 谱图)

图 5 PC 和 L-PC 的表征

Fig. 5 Characterization of PC and L-PC

为确定浸出前后硫酸渣中主要元素的化学形态,利用 XPS 测定浸出前后 Fe 的结合能,结果表明,浸出前 PC 中主要含有铁、氧、硫、钙和碳等元素,其中有较明显的 Fe 的衍射峰,浸出后的 L-PC 中铁的衍射峰消失。由图 5(c)可知,浸出前 PC 中 70.80% 的铁以 $\text{Fe}(\text{III})$ 形式存在,主要是 Fe_2O_3 和 $\text{FeO}(\text{OH})$,而浸出后 L-PC 中 Fe 的衍射峰消失。因此, $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4\text{-H}_2\text{SO}_4$ 体系可浸出 PC 中绝大部分的 Fe。

2.4 浸出机理分析

2.4.1 浸出反应动力学

$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4\text{-H}_2\text{SO}_4$ 体系浸出硫酸渣中铁的过程属于液固多相反应,PC、L-PC 的粒径分布如图 6 所示。由图 6 可知,PC 的粒径小于 $80\ \mu\text{m}$,可近似地认为是一个小球。在浸出过程中,涉及矿物的溶解、破坏,反应产物在 PC 小球表面聚合成固体薄膜^[15],反应结束后有残余固体 L-PC,其粒径为 $40.12\ \mu\text{m}$,因此 PC 中 Fe 的浸出符合经典收缩模型。该模型的反应动力学主要受以下因素控制:界面化学反应控制、固体层的内部扩散控制以及界面化学反应和固体层的内部扩散联合控制^[16-18],表达式如下

$$1 - (1 - x)^{1/3} = k_1 t \quad (2)$$

$$1 - 2/3x - (1 - x)^{2/3} = k_2 t \quad (3)$$

$$1 - (1 - x)^{1/3} - 1/3\ln(1 - x) = k_3 t \quad (4)$$

式中: t 为浸出时间; k_1 、 k_2 、 k_3 均为速率常数。

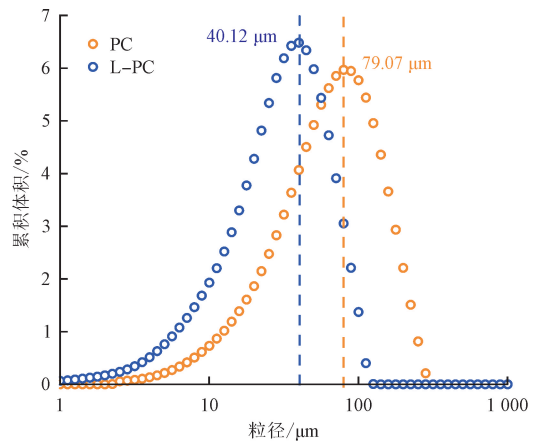


图 6 PC、L-PC 的粒径分布

Fig. 6 Particle size distribution of PC and L-PC

将图 2(a)中浸出时间的影响曲线数据拟合到式(2)~(4)中,计算相关系数 R^2 。图 7 显示了不同动力学模型函数 $f(t)$ 与时间的关系,拟合的直线为 3 种动力学模型在 $90\ ^\circ\text{C}$ 下的对应曲线。可以看出,混合控制模型的试验数据拟合的相关系数均优于界面化学反应控制模型和固体层的内部扩散控制模

型。表明 PC 中铁的浸出受界面化学反应、固体层的内部扩散的联合控制。

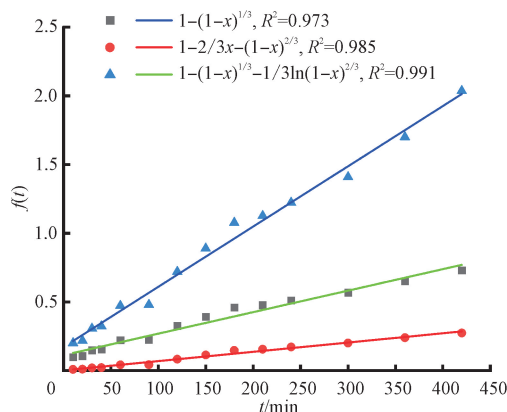
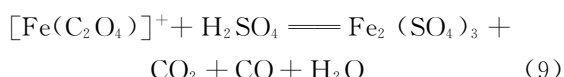
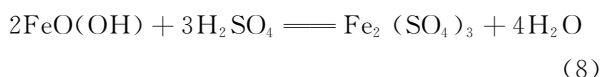
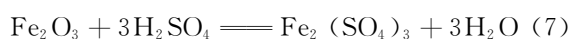
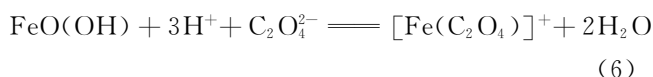
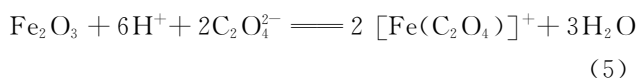


图 7 PC 浸出动力学模型函数拟合曲线

Fig. 7 Fitting curve of PC leaching kinetics model functions

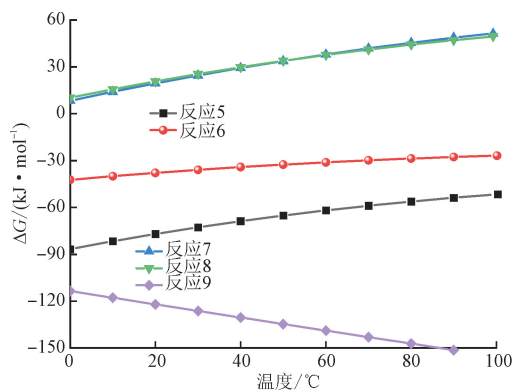
2.4.2 浸出反应热力学

PC 浸出液为黄色,表明溶液的铁主要以 Fe(Ⅲ)的形式存在。浸出液的 pH=0.03,说明溶液中 $C_2O_4^{2-}$ 的浓度较低,Fe(Ⅲ)以 $[Fe(C_2O_4)]^+$ 的物种形式存在^[19-20],因此推测 PC 中各组分与 $H_2C_2O_4-H_2SO_4$ 体系的反应如下

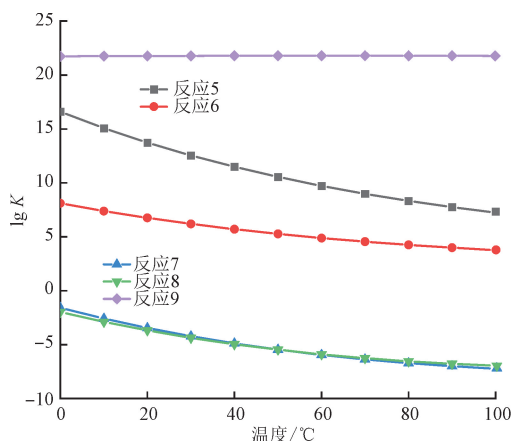


反应式(5)~(9)的吉布斯自由能随温度变化的曲线如图 8 所示, ΔG 为反应的吉布斯自由能,lg K 为反应平衡常数的对数。由 8(a)可知,在 0~100℃范围内, Fe_2O_3 和 $FeO(OH)$ 与草酸反应的 ΔG 均小于 0(反应式(5)~(6)),反应可自发进行;与硫酸反应的 $\Delta G > 0$ (反应式(7)~(8)),反应难以自发进行。反应 9 的 $\Delta G < 0$ 且 $lg K > 0$,表明该步骤可彻底进行。由图 8(b)可知,温度升高导致反应式(5)~(8)的 lg K 下降,但对反应式(9)无显著影响,说明高温虽抑制铁氧化物与酸的直接反应,却可通过加速草酸络合物的生成与转化提升浸出效率。基于此,选择 90℃ 作为优化条件;草酸优先将 Fe_2O_3 和 $FeO(OH)$ 转化为 $[Fe(C_2O_4)]^+$,随后络合物在硫酸中快速分

解^[21],最终实现 98% 以上的铁浸出率。该机理揭示了 $H_2C_2O_4-H_2SO_4$ 体系的协同作用,即草酸主导络合溶解,硫酸促进后续转化,为低温高效浸出提供了理论依据。



(a) 浸出过程中反应的 ΔG



(b) 浸出过程中反应的 lg K

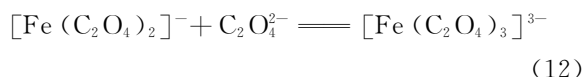
图 8 PC 浸出反应的热力学性能

Fig. 8 Thermodynamics properties of PC leaching reaction

2.5 酸浸液中铁的回收

酸浸液中铁回收产物 PC-F 的 XRD 图如图 9 所示,其中下方为标准样作对照。由图可知,PC-F 为黄色沉淀,其衍射峰与 $Fe(C_2O_4) \cdot 2H_2O$ 的衍射峰对应,表明 PC-F 为 $Fe(C_2O_4) \cdot 2H_2O$ 。

由于酸浸液中的 Fe 主要以 Fe^{3+} 形式存在,补加草酸后,浸出液中的 Fe^{3+} 和 $C_2O_4^{2-}$ 可发生逐步络合反应,反应生成的 $[Fe(C_2O_4)_3]^{3-}$,在光照下,引发电子转移导致 $[Fe(C_2O_4)_3]^{3-}$ 转化为 Fe^{2+} 。进一步与草酸根结合生成黄色草酸亚铁沉淀^[22-24],过程中发生的反应如下



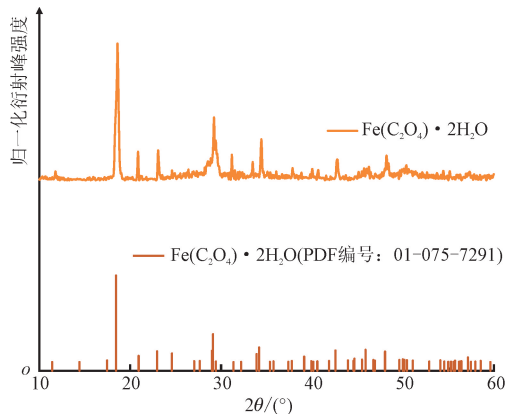
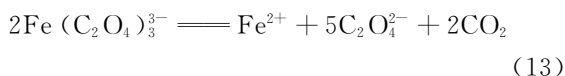


图 9 PC-F 的 XRD 图

Fig. 9 XRD pattern of PC-F



PC-F 的 SEM 图如图 10 所示,可知 PC-F 颗粒具有典型的棒状结构,长度为 $10 \sim 40 \mu\text{m}$,颗粒分布较均匀,呈现出明确的几何形状,颗粒相对分散,没有明显的团聚现象。PC-F 表面较为平整光滑,没有明显的裂纹或孔洞,说明其晶体结构较完整。二水合草酸亚铁是制备锂离子电池正极材料磷酸铁锂的重要前驱体,具有高附加值^[25]。

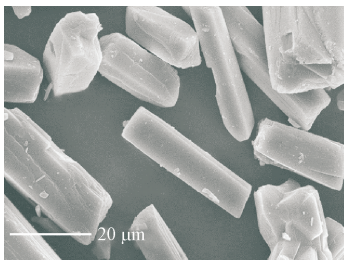


图 10 PC-F 的 SEM 图

Fig. 10 SEM pattern of PC-F

3 结 论

(1) RMS 优化建立的最高铁浸出率响应面模型准确。优化后的浸出条件如下:浸出时间为 60 min,反应温度为 90°C ,液固比为 $6:1 \text{ mL/g}$,硫酸质量分数为 50%,在此条件下,铁浸出率达 98.62%,与模型预测值的相对误差仅为 0.37%。

(2) 通过 XRD、XPS、SEM-EDS 多尺度表征结合动力学和热力学分析,揭示铁浸出过程的协同作用机制。PC 中铁以 Fe_2O_3 和 $\text{FeO}(\text{OH})$ 形式存在,草酸优先与铁氧化物配位生成 $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)]^+$ 络合物, H_2SO_4 通过质子化作用加速固相解离生成 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$,使得浸出液中铁主要以 Fe^{3+} 形式存在。

浸出液中补加草酸后, Fe^{3+} 与 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 反应最终生成 $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ 络合物,在紫外光照射下发生光致电子转移生成二水合草酸亚铁沉淀。

参考文献:

- [1] JIANG Tao, TU Yikang, SU Zijian, et al. A novel value-added utilization process for pyrite cinder: selective recovery of Cu/Co and synthesis of iron phosphate [J]. Hydrometallurgy, 2020, 193: 105314.
- [2] DONG Tao, GUO Zhengqi, ZHU Deqing, et al. Manufacturing of Fe/C micro-electrolysis materials with the pyrite cinder towards the degradation of high-concentration organic wastewater [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2024, 12(5): 113502.
- [3] 陈官华. 硫酸渣还原焙烧铜钴物相转变:浸出行为研究 [D]. 武汉: 武汉工程大学, 2022.
- [4] LIU Jian, WEN Shuming, CHEN Yu, et al. Process optimization and reaction mechanism of removing copper from an Fe-rich pyrite cinder using chlorination roasting [J]. Journal of Iron and Steel Research International, 2013, 20(8): 20-26.
- [5] 左豪恩, 温建康, 崔兴兰, 等. 硫酸渣脱硫制备高品质铁精矿研究进展 [J]. 工程科学学报, 2018, 40(1): 1-8. ZUO Haoen, WEN Jiankang, CUI Xinglan, et al. Review of research progress on preparation of high-quality iron concentrate from pyrite cinder by desulphurization [J]. Chinese Journal of Engineering, 2018, 40(1): 1-8.
- [6] KARACAHAN M K. Optimization and kinetic study of manganese leaching from pyrolusite ore in hydrochloric acid solutions with oxalic acid [J]. Journal of Sustainable Metallurgy, 2024, 10(3): 1717-1732.
- [7] 党晓娥, 阳丹, 王碧侠. 草酸浸出分离中浸渣中铁锌的机理与分离条件的优化 [J]. 有色金属工程, 2024, 14(11): 96-107. DANG Xiaoe, YANG Dan, WANG Bixia. Mechanism of zinc and iron separation in neutral leaching residue by oxalic acid solution and optimization of the separation condition [J]. Nonferrous Metals Engineering, 2024, 14(11): 96-107.
- [8] 党晓娥, 李康瑞, 王碧侠, 等. 草酸-草酸铵浸出氧化尾渣中赤铁矿机理及动力学 [J]. 中国冶金, 2024, 34(8): 117-127. DANG Xiaoe, LI Kangrui, WANG Bixia, et al. Mechanism and kinetics of leaching hematite from roasted cyanide tailings by oxalic acid and ammonium oxalate [J]. China Metallurgy, 2024, 34(8): 117-127.
- [9] WAFI A, WISELY N, DARSONO N, et al. Sustain-

- able recovery of Fe(II) oxalate from steel industry waste using leaching, hydrothermal, and photo-reduction routes [J]. *Journal of Sustainable Metallurgy*, 2023, 9(3): 1114-1125.
- [10] XU Tianyuan, ZHU Runliang, SHANG Huan, et al. Photochemical behavior of ferrihydrite-oxalate system; Interfacial reaction mechanism and charge transfer process [J]. *Water Research*, 2019, 159: 10-19.
- [11] 张海洋, 刘铎, 聂文君, 等. 有机酸浸拜耳法赤泥元素浸出机制分析 [J]. *环境科学与技术*, 2025, 48(1): 33-40.
- ZHANG Haiyang, LIU Duo, NIE Wenjun, et al. Analysis of element leaching mechanism of Bayer red mud by organic acid leaching [J]. *Environmental Science & Technology*, 2025, 48(1): 33-40.
- [12] 杨保俊, 方晓宇, 王百年, 等. 草酸助剂强化酸浸法提取硫酸烧渣中的铁 [J]. *化工进展*, 2019, 38(3): 1552-1560.
- YANG Baojun, FANG Xiaoyu, WANG Bainian, et al. Extraction of iron from pyrite cinder via oxalic acid-intensified leaching method [J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2019, 38(3): 1552-1560.
- [13] JIANG Tao, TU Yikang, SU Zijian, et al. A novel value-added utilization process for pyrite cinder: selective recovery of Cu/Co and synthesis of iron phosphate [J]. *Hydrometallurgy*, 2020, 193: 105314.
- [14] 张永晴. 盐酸法硫铁矿烧渣制备磷酸铁工艺研究 [D]. 武汉: 武汉工程大学, 2023.
- [15] 高燕. 广西平果铝厂赤泥两段酸浸铝铁工艺研究 [D]. 太原: 太原理工大学, 2014.
- [16] XU Xiangming, ZHOU Kechao, LI Xiaobin, et al. Leaching of synthetic Ca_3WO_6 with ammoniacal ammonium carbonate solution under atmospheric pressure: a fundamental study [J]. *Hydrometallurgy*, 2019, 184: 55-66.
- [17] TIAN Lei, LIU Yan, ZHANG Tingan, et al. Kinetics of Indium dissolution from marmatite with high Indium content in pressure acid leaching [J]. *Rare Metals*, 2017, 36(1): 69-76.
- [18] WANG H H, LI G Q, ZHAO D, et al. Dephosphorization of high phosphorus oolitic hematite by acid leaching and the leaching kinetics [J]. *Hydrometallurgy*, 2017, 171: 61-68.
- [19] 陈婷, 陈振华, 徐天缘. 草酸与铁氧化物相互作用及光化学活化分子氧过程的研究进展 [J]. *环境化学*, 2024, 43(2): 405-415.
- CHEN Ting, CHEN Zhenhua, XU Tianyuan. Environmental photochemical behaviors of iron minerals and oxalate and reactive oxygen species generation: a review [J]. *Environmental Chemistry*, 2024, 43(2): 405-415.
- [20] 党晓娥, 张婷. 氰化尾渣浸出液光催化制备草酸亚铁及再生 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 的研究 [J]. *黄金*, 2022, 43(12): 86-92.
- DANG Xiaoe, ZHANG Ting. Ferrous oxalate prepared and the regeneration of $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ from leaching solution of cyanide tailings by photocatalysis [J]. *Gold*, 2022, 43(12): 86-92.
- [21] YANG Yang, WANG Xuwen, WANG Mingyu, et al. Recovery of iron from red mud by selective leach with oxalic acid [J]. *Hydrometallurgy*, 2015, 157: 239-245.
- [22] MONTEAGUDO J M, DURÁN A, AGUIRRE M, et al. Optimization of the mineralization of a mixture of phenolic pollutants under a ferrioxalate-induced solar photo-Fenton process [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, 185(1): 131-139.
- [23] KATSUMATA H, OKADA T, KANECO S, et al. Degradation of fenitrothion by ultrasound/ferrioxalate/UV system [J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2010, 17(1): 200-206.
- [24] 黄荃莅, 黄魁, 卢远桓, 等. 草酸浸出和太阳光催化回收赤泥中的铁和铝 [J]. *环境工程*, 2021, 39(12): 199-205.
- HUANG Quanli, HUANG Kui, LU Yuanhuan, et al. Recovery of iron and aluminum from red mud by oxalic acid leaching and solar photocatalysis [J]. *Environmental Engineering*, 2021, 39(12): 199-205.
- [25] SATYA T P, RIFAI A, ARINI T, et al. Structural and electrochemical properties of LiFePO_4 cathode synthesized by solid-state reaction using $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ precursor from local Indonesian ilmenite mineral [J]. *Emergent Materials*, 2024, 7(4): 1675-1682.

(编辑 亢列梅 赵炜)