doi:10.3969/j.issn.1007-7545.2023.09.012

强化氯化焙烧梯级分离电镀污泥中铬镍铜机制研究

罗教生[1],龚杰[2],曾桂生[2],熊甘霖[3],王忠兵[2]

(1. 江西省生态环境监测中心,南昌 330039;
2. 南昌航空大学 环境与化学工程学院,南昌 330063;
3. 江西省地质局实验测试大队,南昌 330001)

摘要:电镀污泥是一种具有资源和危害双重特性的人造富矿典型危险废物。采用 NH_4Cl 和 $CaCl_2$ 为复合氯化剂,同时引入 $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ 为强化剂,采用强化氯化焙烧的方式,通过控制调节温度场梯级分离电镀污泥中的 Cr、Ni、Cu,并探究其梯级分离机制。热力学计算表明,电镀污泥中 Ni、Cr、Cu 的主要物相(Cr_2O_3除外)均能被 HCl 或 Cl_2 氯化成相应金属氯化物。试验结果表明:NH_4Cl 在大约 400 ℃分解产生 HCl,首先将电镀污泥中 Ni、Cr、Cu 的主要物相进行氯化,生成的少量 $CrCl_3$ 在 500 ℃左右挥发;在 700 ℃时,$FeSO_4 \cdot 7H_2O$ 分解产生 SO_2 和 O_2 促进 $CaCl_2$ 分解生成 Cl_2 进行二次氯化;生成的 $NiCl_2$ 在 800 ℃时大量挥发,挥发过程可采用零级化学反应动力学模型即属相边界反应控制来描述;而生成的 $CuCl_2$ 在 900 ℃左右开始挥发,1 100 ℃时挥发完全,且该温度下收集到的 $CuCl_2(H_2O)_2$ 晶体纯度达到 94%,高温挥发过程可用 1 级反应动力学模型和 1/2 级反应动力学模型共同描述。因此,在可控的温度场下,通过氯化剂的定向相变,可以实现 Cr、Ni、Cu 的逐步分离和高效回收。该研究为电镀污泥中有价金属资源化回收提供了新的方法和重要的理论依据,同时对其他多金属固废的资源化利用具有借鉴意义。

关键词:电镀污泥;强化氯化焙烧;有价金属;梯级分离;挥发动力学

中图分类号:X705;X781.1 **文献标志码:**A **文章编号:**1007-7545(2023)09-0098-11

Study on the Mechanism of Enhanced Chlorination Roasting Step Separation of Cr, Ni and Cu from Electroplating Sludge

LUO Jiaosheng[1], GONG Jie[2], ZENG Guisheng[2], XIONG Ganling[3], WANG Zhongbing[2]

(1. Jiangxi Ecological Environment Monitoring Center, Nanchang 330039, China;
2. School of Environment & Chemical Engineering, Nanchang Hangkong University, Nanchang 330063, China;
3. Jiangxi Provincial Geological Bureau Experimental Test Brigade, Nanchang 330001, China)

Abstract: Electroplating sludge is a typical hazardous waste with both resources and hazards. NH_4Cl and $CaCl_2$ were used as compound chlorination agents, and $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ was introduced as the fortifying agent. By using the method of enhanced chlorination roasting, Cr, Ni and Cu in electroplating sludge were separated in steps by controlling and adjusting temperature field, and the step separation mechanism was explored. Thermodynamic calculation shows that the main phases of Ni, Cr and Cu in electroplating sludge (except Cr_2O_3) can be chlorinated by HCl or Cl_2 into corresponding metal chlorides. The experimental results show that NH_4Cl is decomposed to produce HCl at about 400 ℃. First, the main phases of Ni, Cr and Cu in the electroplating sludge are chlorinated, and a small amount of $CrCl_3$ is volatilized at about

收稿日期:2023-05-04

基金项目:国家自然科学基金资助项目(52064038)

作者简介:罗教生(1965-),男,高级工程师;**通信作者:**王忠兵(1984-),男,博士,副教授,硕士生导师

500 ℃. At 700 ℃, the decomposition of $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ produces SO_2 and O_2, which promotes the decomposition of $CaCl_2$ to produce Cl_2 for secondary chlorination. The generated $NiCl_2$ volatilized in large quantities at 800 ℃, and the volatilization process can be described by zero-order chemical reaction kinetics model, namely the phase boundary reaction control. The volatilization of $CuCl_2$ begins at about 900 ℃ and completes at 1 100 ℃. The purity of $CuCl_2(H_2O)_2$ crystals collected at this temperature is 94% and the volatilization process at high temperature can be described by the first-order reaction kinetics model and the 1/2 order reaction kinetics model. Therefore, the phase separation and efficient recovery of Cr, Ni and Cu can be realized by directional phase transformation of chlorinated agent under controlled temperature field. This study provides a new method and an important theoretical basis for the recovery of valuable metals from electroplating sludge and has significant reference for the recycling of other polymetallic solid wastes.

Key words: electroplating sludge; enhanced chlorination roasting; valuable metals; step separation; volatilization kinetics

电镀污泥是电镀行业产生的副产物之一,据统计,仅我国每年的产量就达到上千万吨,由于其重金属含量高、种类多,且具有高毒性和高迁移性,在世界范围内被列为典型危险废物[1],如果处理不当排放到环境中,将对生态环境造成严重污染,并对人类身体健康造成潜在危害[2]。在经济发展新常态下,金属产品消耗和资源实际供应能力不足之间的矛盾在不断加剧,寻找新的资源替代品迫在眉睫。废物中资源的循环利用以及污染物集中处置,减量化、高值化、无害化将成为必然趋势。因此,实现电镀污泥的无害化和资源化是减少生态环境污染和缓解资源短缺的必要举措。

目前针对电镀污泥中金属的回收大多采用湿法冶金技术,即采用浸出法将电镀污泥中的有价金属浸出到溶液中,然后采用传统的化学沉淀[3]、溶剂萃取[4]、电化学[5]等化学或物理化学方法进行浸出液中金属的回收。全贵香等[6]采用 H_2SO_4 浸出电镀污泥中的 Ni、Cu,探究了不同浸出条件的影响,结果表明:在硫酸浓度 1.5 mol/L、液固比 15∶1,反应温度 45 ℃的最佳条件下浸出 2 h 后,Ni、Cu 的浸出率分别达到 91.60%、97.59%。DENG 等[7]通过酸浸和电沉积同步进行的方法提取电镀污泥中的铜,结果表明,在 70 mmol/L EDTA、液固比 120∶1 和 10 mmol/L 柠檬酸的条件下,铜在 5 h 内的浸出率达到 85%;电沉积采用偕胺肟功能化多孔碳(Ami-PC)电极材料,在最佳条件下铜的综合回收率达到 82.21%。湿法冶金虽能获得较高的提取率,但存在回收工艺复杂、产生大量废酸、废碱等二次污染物的相关问题[8-9]。

氯化焙烧因对不同金属具有高选择性而被视为一种具有前景的火法冶金方法[10]。近年来,它已广泛应用于固体废物和复杂矿石中金属资源的回收,如金尾矿[11]、低品位镍铜氧化物矿石[12]、氰化物尾矿[13]和废旧锂电池[14]等。郑顺等[15]以氯化铵为氯供体,在 673 K 对物料进行焙烧,实现对主要金属离子镍、铜的氯化,然后通过弱酸浸出,在最佳条件下,Ni、Cu、Fe 的浸出率分别为 97.48%、87.65% 和 26.83%。目前,应用氯化焙烧法从电镀污泥中回收有价金属的研究相对较少。YU 等[16]用盐酸作为氯化剂,通过氯化焙烧从镀铜污泥中回收铜,回收的 $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ 纯度达到 95%。然而,现有的氯化焙烧工艺仍存在一定缺陷,例如,传统固体氯化剂($CaCl_2$、NaCl 等)供氯性能差[11],导致金属回收率低;采取的强化供氯措施会产生次生污染[17]等问题;且目前缺少对多种金属氯化挥发过程中分离机制及挥发动力学相关的研究。

本文以实际电镀污泥为研究对象,采用复合氯化剂和强化剂相结合的强化氯化体系,通过氯化焙烧的方式梯级分离电镀污泥中 Cr、Ni、Cu。首先通过热力学计算对电镀污泥中主要金属化合物氯化可行性进行分析。然后通过纯物质模拟试验、实际焙烧过程中挥发物质的物相组成变化,以及氯化产生的主要金属氯化物的挥发动力学进行研究,阐明电镀污泥中 Cr、Ni、Cu 氯化挥发梯级分离机制,为电镀污泥中有价金属梯级分离提供一种新的思路和方法。

1　试验原料与方法

1.1　试验原料及预处理

电镀污泥原料取自江西省南昌市某电镀集控区污水处理厂。将取得的电镀污泥置于烘箱中,在 105 ℃烘至恒重后放入粉碎机(FM-1)进行粉碎,过 100 目标准筛后供试验使用。

1.2 试验方法

纯物质模拟焙烧试验方法:为避免电镀污泥其他杂质相的干扰,采用纯物质进行模拟焙烧试验,探究不同焙烧温区下焙烧渣的物相组成。各组试验条件及物料用量为:复合氯化剂 NH_4Cl 4.80 g+$CaCl_2$ 1.20 g;$Ni(OH)_2$ 3.00 g;$FeSO_4 \cdot 7H_2O$ 2.40 g;焙烧温度 400、500、600、700、800、900、1 000、1 100 ℃;焙烧时间 60 min。

挥发物质分离与收集试验方法:以实际电镀污泥为原料进行焙烧试验,通过收集不同焙烧温区下的挥发冷凝产物,推测金属氯化物梯级挥发机制。试验以 100 ℃为一收集温区,收集 400~1 100 ℃不同温区下的挥发物质,并采用 XRD 分析检测其物相组成。各组试验条件及物料配比为:复合氯化剂 NH_4Cl 9.60 g+$CaCl_2$ 2.40 g;$Ni(OH)_2$ 6.00 g;$FeSO_4 \cdot 7H_2O$ 4.80 g;焙烧温度 400、500、600、700、800、900、1 000、1 100 ℃;焙烧时间 30 min。所有焙烧试验均在管式炉(OTF-1200X-S)中进行。

金属氯化物挥发动力学模型探究试验方法:试验所用原料为高纯度金属氯化物固体粉末,将样品装在坩埚内,在惰性气氛(Ar 气)下进行高温挥发试验,气体流量设置为 50 mL/min。采用程序升温法以不同的升温速率加热样品,得到不同升温速率下的 TG 曲线,由此求取和验证不同金属氯化物高温挥发动力学模型。

1.3 分析方法

微波消解程序根据《土壤和沉积物金属元素总量的消解微波消解》(HJ 832—2017)标准进行,采用电感耦合等离子质谱仪(ICP-MS,ASX-560)分析检测电镀污泥中主要元素含量;使用以 Cu 作为激发源(40 kV,300 mA)的 X 射线衍射(XRD,D8 Advance),以 10°/min 的扫描速度,扫描角度 2θ=10°~80°,分析电镀污泥原料和焙烧渣的物相特征;使用配备 Al 阳极的 X 射线光电子能谱仪(XPS,Kratos Axis Ultra DLD)测定电镀污泥原料的主要金属赋存价态;采用 HSC Chemistry 9.0 软件进行电镀污泥中主要金属化合物被氯化的可行性分析。使用热重/差热综合热分析仪(Diamond,TG/DTA),通过测得的金属氯化物在不同升温速率下的 TG 曲线,来探究氯化焙烧过程中主要挥发金属氯化物的高温挥发本征动力学模型。

2 结果与讨论

2.1 电镀污泥基本特性

将电镀污泥原料通过微波消解仪进行消解后,采用 ICP-MS 测定电镀污泥中主要元素的含量,结果为(%):Cr 22.239、Ni 16.144、Cu 11.207、Fe 31.277、Ca 5.753、Mg 0.354、Na 0.540。采用 XRD 对电镀污泥原料进行物相分析。可以看出,污泥属于典型的非晶相物质(图 1)。为进一步探明电镀污泥中主要金属的赋存物相,利用 XPS 进行分析,结果如图 2 所示,经过分峰拟合分析发现,镍主要以 NiO、$NiSO_4$ 和 $Ni(OH)_2$ 物相赋存[18];Cr 主要以 Cr_2O_3 和 Cr_2S_3 物相赋存[19-20];铜主要以 CuO 物相赋存[21];而铁主要以 FeO 和 Fe_2O_3 物相赋存于电镀污泥中[22]。

图 3 为电镀污泥 SEM 微观形貌图及 EDS 能谱元素分布图,可以看出,电镀污泥由不定型的细微颗粒组成,且 Fe、Cr、Ni、Cu 金属元素分布密集。

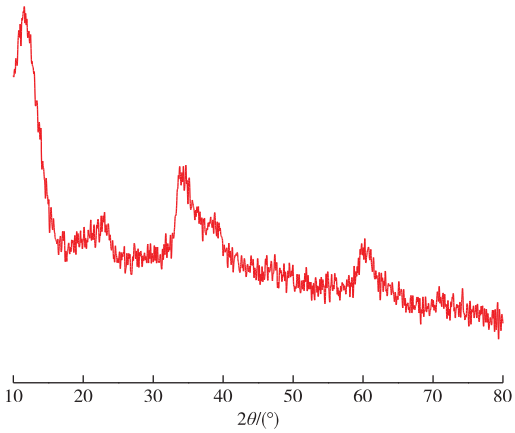


图 1 电镀污泥的 XRD 谱

Fig. 1 XRD pattern of electroplating sludge

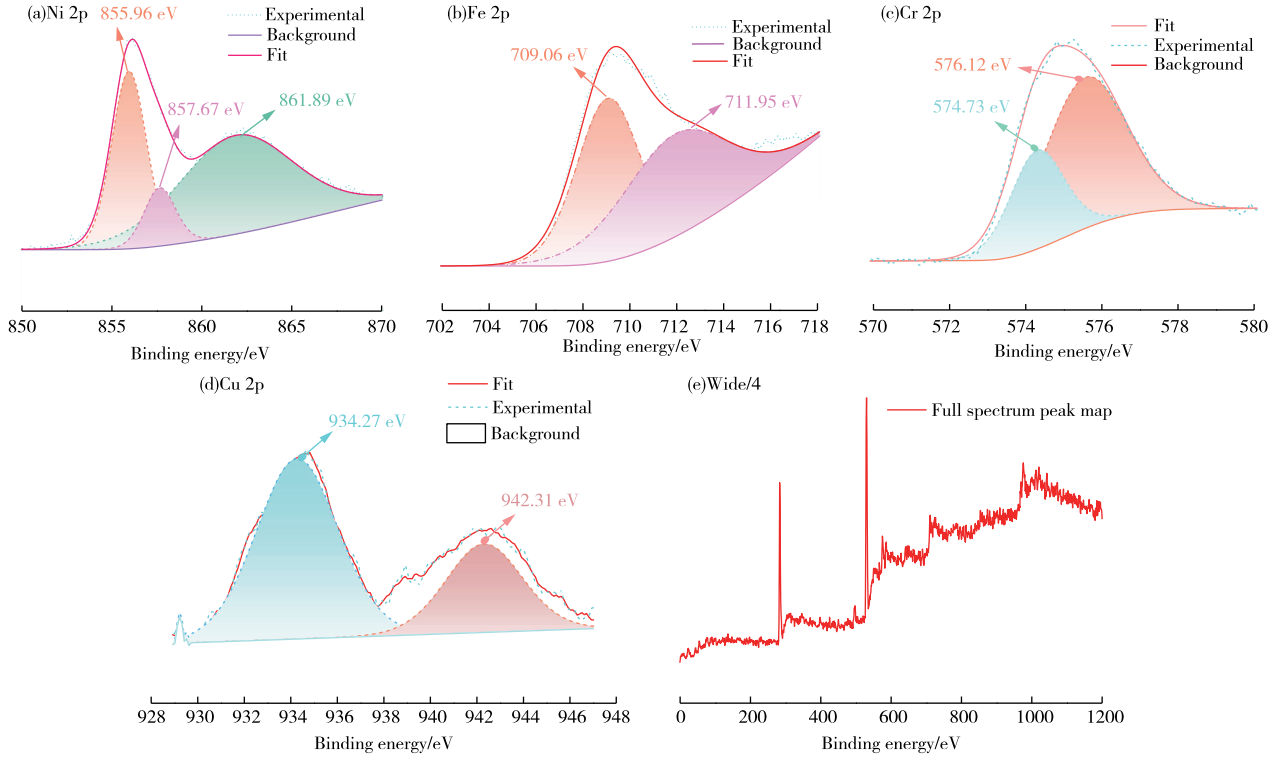


图 2　电镀污泥中主要金属元素 XPS 分析图

Fig. 2　XPS analysis of main metal elements in electroplating sludge

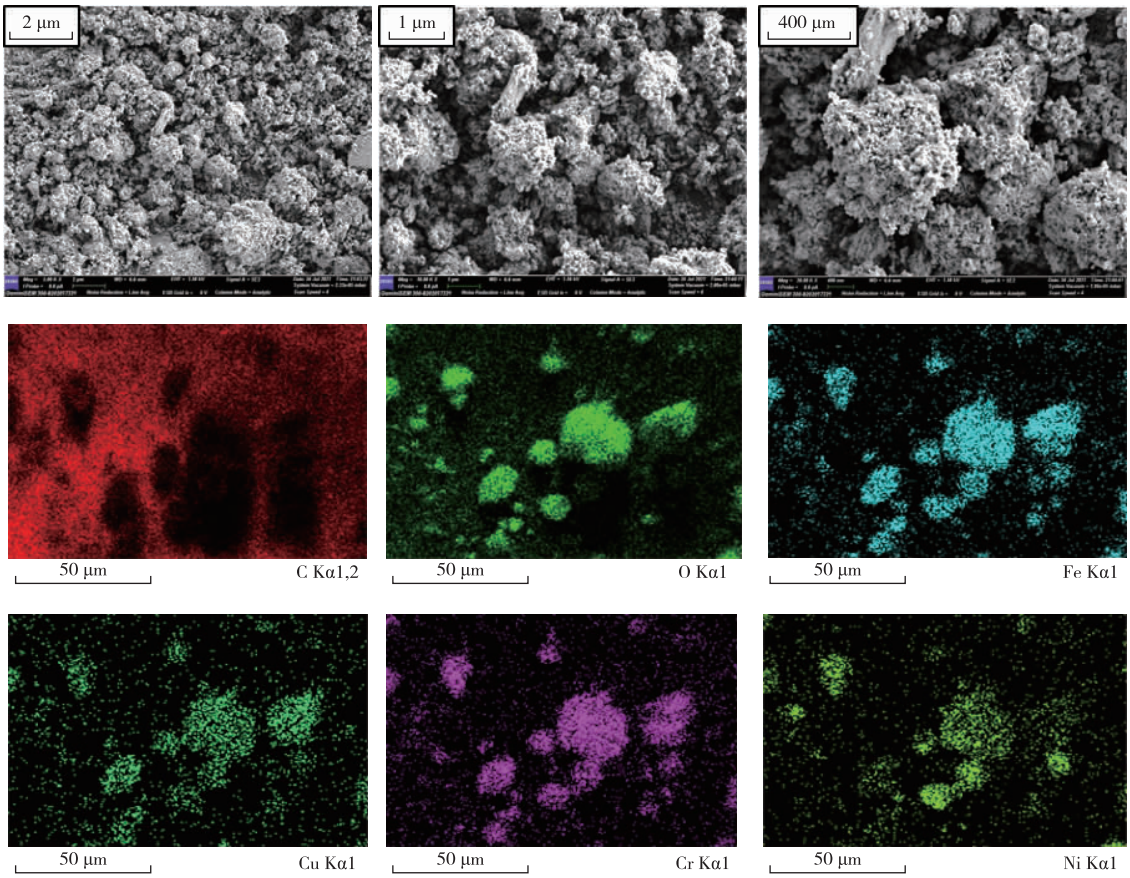
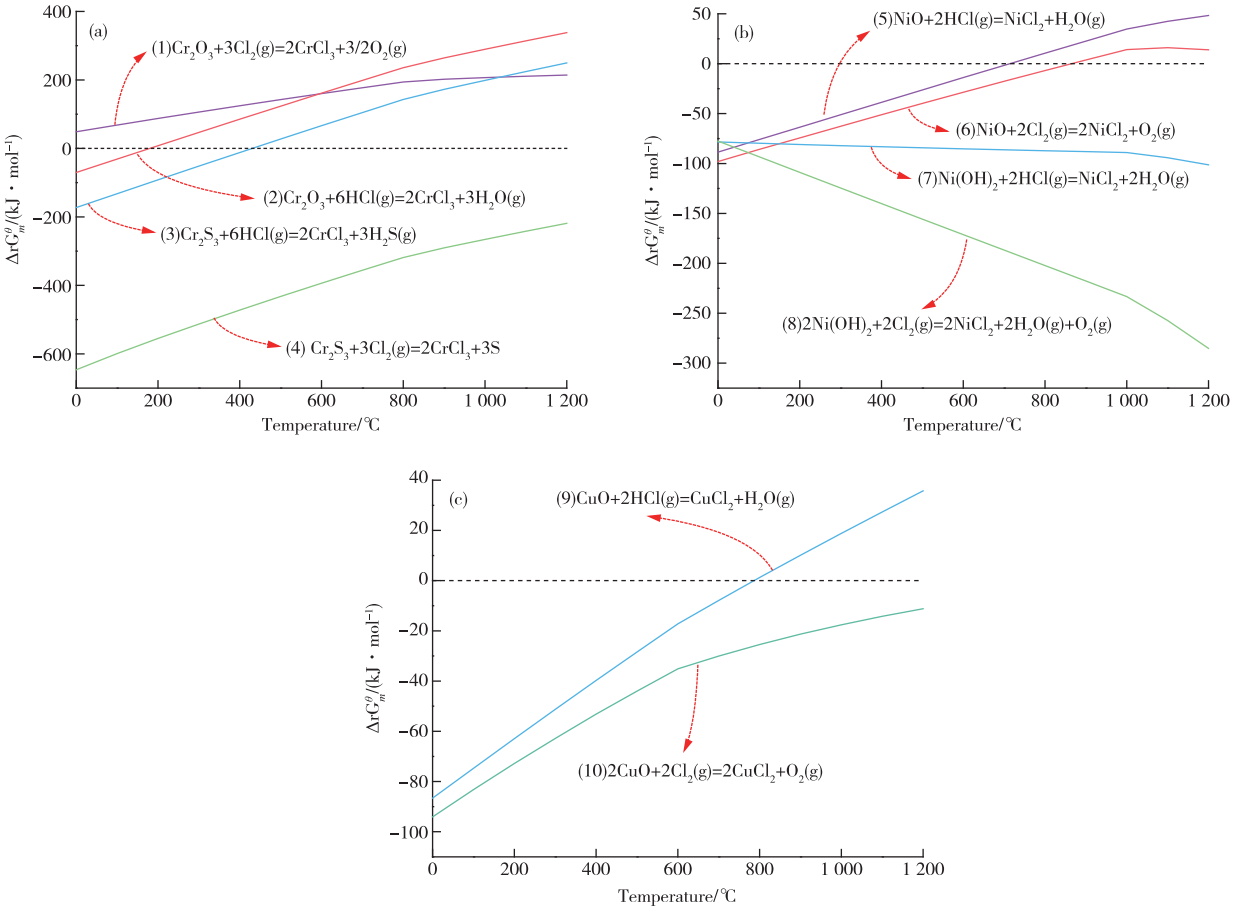


图 3　电镀污泥 SEM-EDS 微观形貌与主要元素分布图

Fig. 3　SEM-EDS micromorphologies and distributions of main elements of electroplating sludge

2.2　热力学可行性分析

由于氯化焙烧过程主要通过 HCl、Cl_2 的氯化作用，因此采用热力学计算探讨电镀污泥中 Ni、Cr、Cu 的主要赋存物相 NiO、$Ni(OH)_2$、Cr_2O_3、Cr_2S_3 和 CuO 与 HCl 和 Cl_2 的反应趋势，来判断氯化反应发生的热力学可行性。根据热力学计算结果(图 4(a))，可以发现，Cr_2S_3 与 HCl 在 400 ℃以内反应趋势明显，与 Cl_2 在 1 200 ℃以内反应趋势同样明显，说明在一定条件下可以通过氯化剂实现 Cr_2S_3 向氯化铬的转化；Cr_2O_3 的反应趋势较弱且在试验温度范围内，氯化反应几乎无法自发进行，这表明 Cr_2O_3 是一种结构稳定的氧化物，很难通过氯化焙烧的方式实现向氯化产物的转变。因此，从热力学角度来看，氯化剂在电镀污泥中只能实现部分含铬化合物的定向相变。从图 4(b)可看出，当温度在 0～700 ℃左右，NiO 与 HCl 反应的吉布斯自由能为负值；当温度在 0～870 ℃左右，NiO 与 Cl_2 反应的为负值；而在 0～1 100 ℃的温度范围内，$Ni(OH)_2$ 与 Cl_2 和 HCl 反应的吉布斯自由能均为负值。这表明在上述温度范围内这些反应能自发进行，即 NiO 与 $Ni(OH)_2$ 能够被 HCl 和 Cl_2 氯化生成 $NiCl_2$。从图 4(c)可以看出，当温度在 0～790 ℃左右，CuO 能被 HCl 氯化生成 $CuCl_2$；在 0～1 200 ℃，CuO 均能与 Cl_2 反应生产 $CuCl_2$。相关研究表明，氯在高温下具有较强的化学反应性，可通过固体与金属化合物发生反应[23]。通过上述分析可知，只要在可反应的焙烧温度范围内保证有足够的 HCl 或 Cl_2，电镀污泥中的 Cr_2S_3、NiO、$Ni(OH)_2$ 和 CuO 均能被氯化生成相应的金属氯化物。



(a)Cr_2O_3，Cr_2S_3；(b)NiO，$Ni(OH)_2$；(c)CuO

图 4　电镀污泥中 Cr、Ni、Cu 的主要金属化合物与 HCl、Cl_2 反应的吉布斯自由能变化

Fig. 4　The change of Gibbs free energy of Cr, Ni and Cu metal compounds reacting with HCl and Cl_2 in electroplating sludge

2.3　纯物质模拟试验

通过热力学可行性分析，得出 NiO、$Ni(OH)_2$、CuO 和 Cr_2S_3(除 Cr_2O_3)均可被氯化的结论。由于电镀污泥成分复杂，为探明焙烧渣在不同焙烧温度下的相变规律、避免杂质相的干扰，以 $Ni(OH)_2$ 为代表进行纯物质焙烧模拟试验。不同焙烧温度区间

焙烧渣的 XRD 谱如图 5 所示。可以看出,400 ℃时焙烧渣中 NH_4Cl 的晶型特征峰已消失,出现了 $NiCl_2$ 的晶型特征峰,说明 NH_4Cl 在 400 ℃时已分解完全并生成 HCl,并将部分 NiO 氯化生成 $NiCl_2$。随着焙烧温度的升高,焙烧渣中 $NiCl_2$ 的晶型峰变得更加明显与尖锐。同时可以看出,700 ℃焙烧渣中,$FeSO_4$ 和 $CaCl_2$ 的特征峰开始明显减弱,$CaSO_4$ 和 Fe_3O_4 的晶型峰变得明显,而 $NiCl_2$ 的晶型峰达到峰值。这说明 $FeSO_4$ 在 700 ℃时开始分解生成 SO_2 和 O_2,并促进 $CaCl_2$ 分解生成 Cl_2,并进一步将剩余 NiO 氯化为 $NiCl_2$。当焙烧温度达到 800 ℃时,$NiCl_2$ 晶体开始气化并挥发完全,最终焙烧渣中主要得残留相为 $CaSO_4$、Fe_3O_4 和少量未被氯化的 NiO。

2.4　挥发冷凝物物相组成

以实际电镀污泥为原料进行焙烧试验,通过收集和分析 400～1 100 ℃不同焙烧温度下产生的挥发性冷凝物,进一步探究强化氯化焙烧梯级分离 Cr、Ni 和 Cu 的历程。从图 6 可以看出,400 ℃和 500 ℃挥发物质的主要物相为 NH_4Cl 和少量 $CrCl_3$ 及其他含铬氯化物;而 600 ℃和 700 ℃的挥发物质是典型的非晶相物质,可以推断它们是电镀过程中使用的机油、切削油、表面活性剂等油性物质和有机物的挥发或分解产物[24-25];800 ℃时的 XRD 图谱中,主要晶型峰为 $NiCl_2(H_2O)_2$,说明生成的 $NiCl_2$ 在 800 ℃时已经大量挥发;900 ℃时的挥发性物质多为不同金属的氯化物,说明电镀污泥中除 Ni、Cu、Cr 外,其他金属产生的氯化物大多在 900 ℃时得到挥发,同时还存在少量的 $CuCl_2(H_2O)_2$,说明生成的 $CuCl_2$ 在 900 ℃左右开始挥发;在 1 000 ℃和 1 100 ℃的挥发性物质主要为 $CuCl_2(H_2O)_2$,峰明显且强度大。为此,进一步采用 GB/T 15901—1995 中的间接碘量法测定 1 100 ℃下收集到的 $CuCl_2(H_2O)_2$ 产物的纯度,测得 $CuCl_2(H_2O)_2$ 的纯度为 93.27%,而采用 ICP-MS 进一步测定的结果为 94.03%。表明在该温度下可以收集到相对纯净的 $CuCl_2(H_2O)_2$ 晶体。

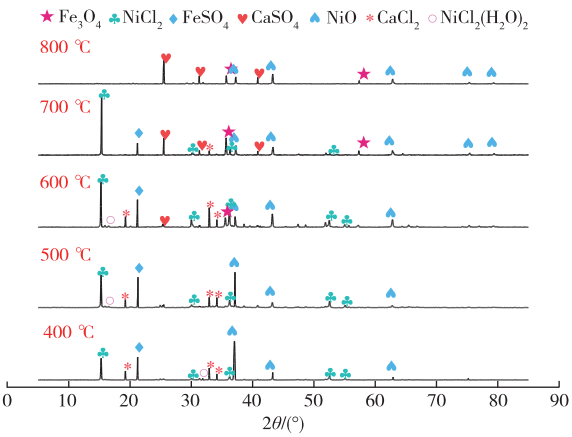


图 5　400～800 ℃焙烧渣的 XRD 谱

Fig. 5　XRD patterns of roasted slag from 400 ℃ to 800 ℃

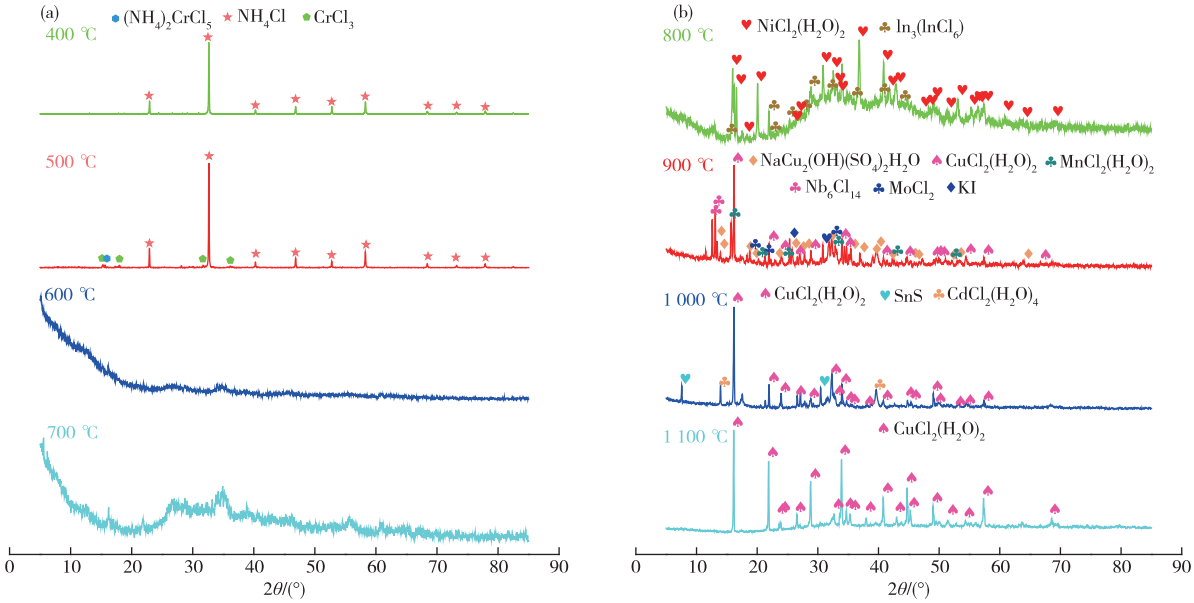


图 6　400～1 100 ℃下挥发物质的 XRD 谱

Fig. 6　XRD patterns of volatile substances from 400 ℃ to 1 100 ℃

2.5　金属氯化物高温挥发本征动力学研究

2.5.1　动力学基本理论

2.5.1.1　动力学参数及模型的确定

首先通过确定反应机制函数 $f(\alpha)=(1-\alpha)^n$ 的级数 n，由此确定符合的动力学模型。引入积分形式与微分形式机理函数的关系[26]如下：

$$\ln\left[\frac{G(\alpha)}{T^{1.894661}}\right]=\left[\ln\frac{AE}{\beta R}+3.63504095-1.894661\ln E\right]-1.00145033\frac{E}{RT} \tag{1}$$

式中，E 为活化能(kJ/mol)；A 为频率因子(s^{-1})。

不同反应级数微分形式的机理函数 $f(\alpha)$ 对应的积分形式见表 1。由式(1)可以看出，$\ln[G(\alpha)/T^{1.894661}]$ 与 $1/T$ 是线性函数[27]，因此对于符合动力学模型的机理函数 $f(\alpha)$ 对应的 $G(\alpha)$ 也应满足这一线性关系，即可由线性拟合直线斜率求得 E，截距求得 A。

表 1　动力学反应机制函数

Table 1　kinetic reaction mechanism functions

反应级数 n	微分形式 $f(\alpha)$	积分形式 $G(\alpha)$
0	1	
1/2	$(1-\alpha)^{1/2}$	$2[1-(1-\alpha)^{1/2}]$
2/3	$(1-\alpha)^{2/3}$	$3[1-(1-\alpha)^{1/3}]$
1	$(1-\alpha)$	$-\ln(1-\alpha)$
2	$(1-\alpha)^2$	$(1-\alpha)^{-1}-1$

2.5.1.2　动力学模型的验证

不同升温速率的反应速率常数具有一致性，这就是“动力学补偿效应”[28]。因此不同升温速率的动力学参数呈线性关系，满足的表达式如下：

$$\ln A=xE+y \tag{2}$$

式中，x、y 为补偿参数。通过补偿效应图两个外点的补偿参数来计算内点的动力学参数，将求得的反应模型级数与动力学参数带入式(3)，计算内点的理论 TG 曲线，并与试验 TG 曲线比较，来验证模型的准确性[29]。

$$\alpha_i=(T_i-T_{i-1})\frac{A}{\beta}\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)(1-\alpha_{i-1})^n+\alpha_{i-1} \tag{3}$$

2.5.2　氯化镍高温挥发本征动力学模型研究

$NiCl_2$ 在氩气氛围下不同升温速率下的 TG/DTG 曲线如图 7 所示。以升温速率为 20 ℃/min 的 TG 曲线为例，求取 $NiCl_2$ 挥发本征动力学模型。不同 n 值的积分形式机制函数 $G(\alpha)$ 下 $\ln[G(\alpha)/T^{1.894661}]$ 与 $1/T$ 的线性关系与拟合直线见图 8，拟合数据见表 2。可以看出，$n=0$ 时，线性拟合度最高。因此可采用零级反应动力学模型来描述 $NiCl_2$ 在氩气气氛下的高温挥发过程。

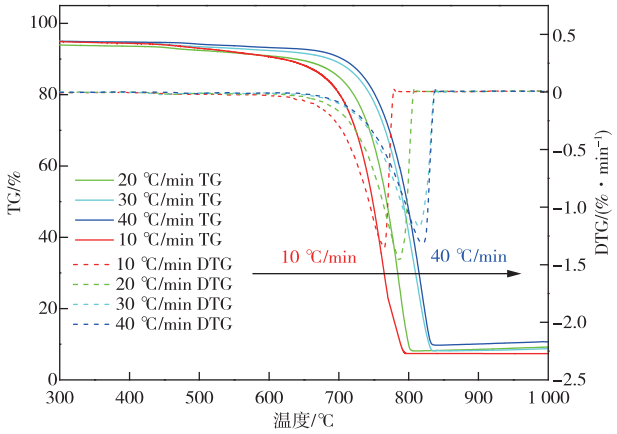


图 7　氩气氛围下 $NiCl_2$ 不同升温速率的 TG/DTG 曲线

Fig. 7　TG/DTG curves of $NiCl_2$ at different heating rates in argon atmosphere

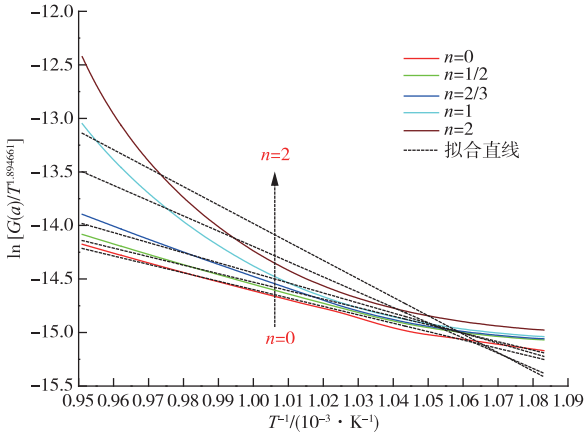


图 8　氩气气氛下 $NiCl_2$ 的 $\ln[G(\alpha)/T^{1.894661}]$ 与 $1/T$ 的线性关系曲线

Fig. 8　Relationship curves between $\ln[G(\alpha)/T^{1.894661}]$ and $1/T$ of $NiCl_2$ in argon atmosphere

表 2　氩气气氛下 $NiCl_2$ 的各级机理函数拟合直线及相关参数

Table 2　Fitting lines and related parameters of $NiCl_2$ mechanism functions at all levels under argon atmosphere

反应级数 n	拟合直线	R^2	SD(标准差)
0	$y=-6.75-7849x$	0.991 0	0.299 7
1/2	$y=-6.59-7943x$	0.983 2	0.303 2
2/3	$y=-5.05-9389x$	0.973 6	0.853 5
1	$y=0.05-14247x$	0.904 9	0.543 9
2	$y=3.24-17224x$	0.878 2	0.657 6

采用上述方法依次求取升温速率为 10 ℃/min、20 ℃/min 的 E、A 值(见表 3)。由此得到动力学参数补偿效应图(见图 9a),可以看出,E 和 ln A 的线性关系良好,相关系数为 0.995 81,表明 $NiCl_2$ 在不同升温速率下的挥发速率具有一致性。进一步利用补偿效应图中升温速率为 10 ℃/min 和 30 ℃/min 两个外点计算所得的补偿参数计算内点 20 ℃/min 升温速率的动力学参数 E 和 A 的值,将其与 $n=0$ 代入公式(3),计算 20 ℃/min 升温速率时的理论 TG 曲线,并与试验曲线比较,结果见图 9b。可以看出,两条曲线相符,表明氩气气氛下 $NiCl_2$ 的高温挥发过程用零级动力学模型来描述是准确的。

表 3　氩气气氛下 $NiCl_2$ 的挥发动力学参数

Table 3　Kinetic parameters of $NiCl_2$ volatilization in argon atmosphere

升温速率/(℃·min^{-1})	反应温度范围/℃	n	拟合直线	动力学参数	
				E/(kJ·mol^{-1})	A/s^{-1}
10	664.94～805.13	0	$y=-6.7501-7849x$	65.16	1.741 6
20	636.68～795.31	0	$y=-5.6153-8165x$	67.79	2.806 7
30	675.64～822.48	0	$y=-5.7802-8675x$	72.02	7.539 0

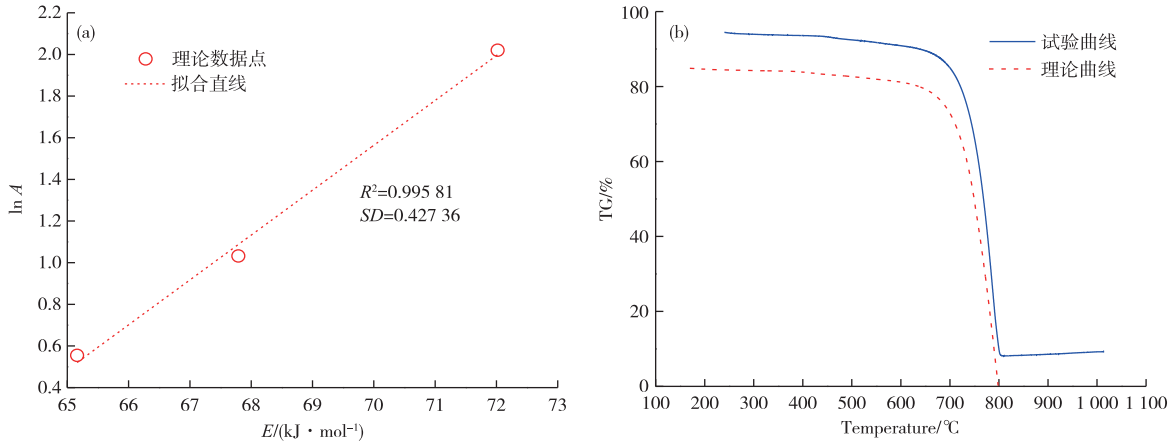


图 9　(a) 氩气气氛下 $NiCl_2$ 挥发反应的 E 和 A 补偿效应;(b) 氩气气氛下 $NiCl_2$ 的理论 TG 曲线和实际 TG 曲线对比图(升温速率:20 ℃/min)

Fig. 9　(a) E and A compensation effects of $NiCl_2$ volatilization in argon; and (b) Comparison between theoretical TG curve and actual TG curve of $NiCl_2$ in argon (Heating rate:20 ℃/min)

2.5.3　氯化铜高温挥发本征动力学模型研究

$CuCl_2$ 在氩气气氛下不同升温速率的 TG/DTG 曲线如图 10 所示。选取升温速率为 30 ℃/min 试验结果为例,求取 $CuCl_2$ 挥发本征动力学模型。可以看出 $CuCl_2$ 的挥发过程分为两个阶段,两个不同反应阶段 $\ln[G(\alpha)/T^{1.894661}]$ 与 $1/T$ 的线性关系及对应拟合直线见图 11,拟合效果参数见表 4。由此可以得出第一阶段和第二阶段分别符合 1 级和 1/2 级反应动力学模型。

由升温速率为 30 ℃/min 时得到的拟合直线的斜率和截距求得两个不同反应峰的 E、A 值。并依次求取升温速率为 10 ℃/min、20 ℃/min 对应的动力学参数 E、A 值,结果如表 5 所示。不同升温速率下高温挥发的动力学参数 E 和 A 的补偿效应图见图 12,从图 12 可以看出,拟合相关系数 R^2 分别为 0.999 2 和 0.998 7,表明高温挥发的两阶段 E 和 ln A 的线性关系良好。

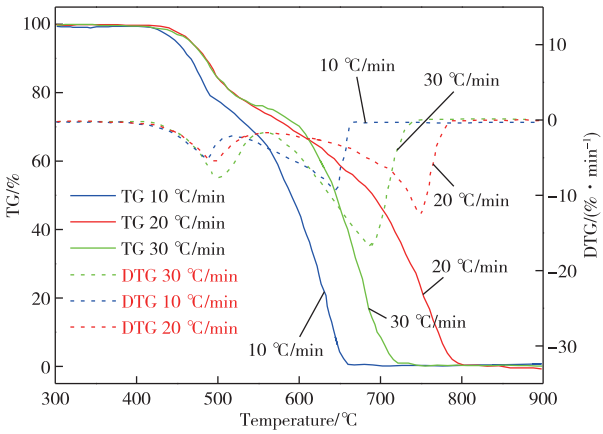
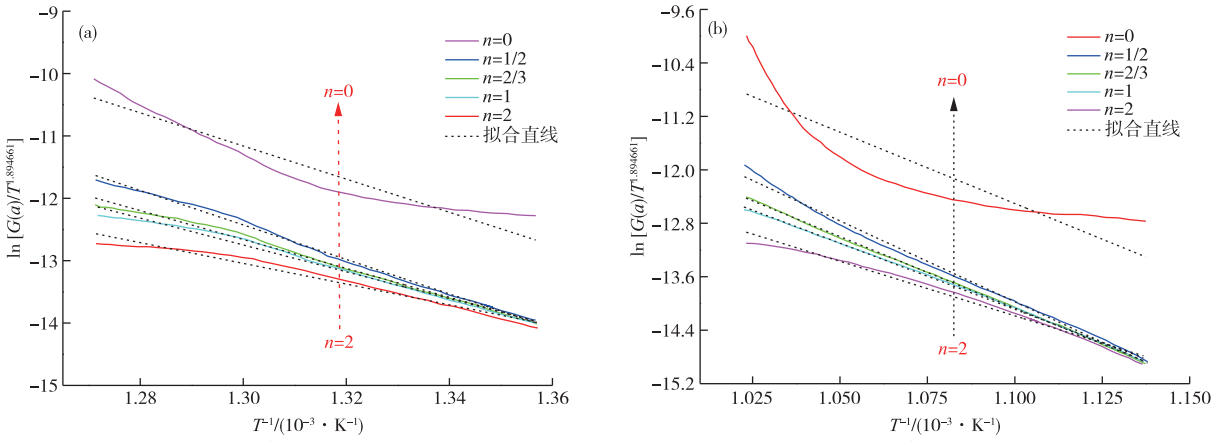


图 10　氩气气氛下 $CuCl_2$ 不同升温速率的 TG/DTG 曲线

Fig. 10　TG/DTG curves of $CuCl_2$ at different heating rates in argon atmosphere



(a)第一个反应峰 (b) 第二个反应峰

图 11 氩气气氛下 $CuCl_2$ 的 $\ln[G(\alpha)/T^{1.894661}]$ 与 $1/T$ 的线性关系曲线

Fig. 11 Relationship curves between $\ln[G(\alpha)/T^{1.894661}]$ and $1/T$ of $CuCl_2$ in argon atmosphere

表 4 氩气气氛下 $CuCl_2$ 的各级机理函数拟合直线及相关参数表

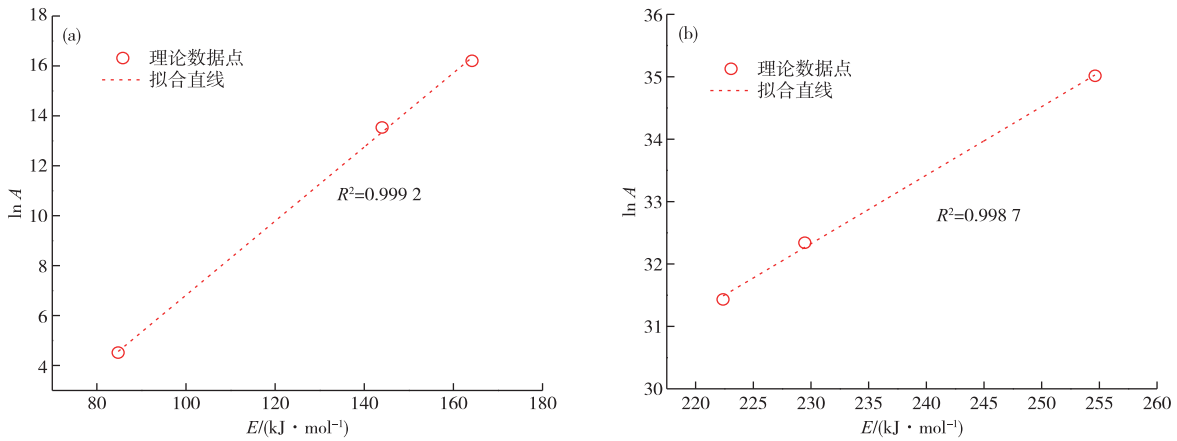
Table 4 Fitting lines and related parameters of $CuCl_2$ mechanism functions at all levels in argon atmosphere

反应峰 1				反应峰 2			
反应级数	拟合直线	R^2	SD	反应级数	拟合直线	R^2	SD
0	$y=8.5481-16609x$	0.972 7	0.491 5	0	$y=3.7511-16306x$	0.986 0	0.545 3
1/2	$y=15.215-21510x$	0.990 2	0.574 4	1/2	$y=7.6671-19777x$	0.999 5	0.692 5
2/3	$y=17.452-23164x$	0.992 9	0.595 1	2/3	$y=9.4918-21420x$	0.999 1	0.741 9
1	$y=23.505-27640x$	0.996 7	0.710 5	1	$y=12.640-24194x$	0.994 9	0.838 9
2	$y=23.359-26555x$	0.924 3	0.711 8	2	$y=10.980-21349x$	0.784 5	0.852 2

表 5 氩气气氛下 $CuCl_2$ 的挥发动力学参数

Table 5 Kinetic parameters of $CuCl_2$ volatilization in argon atmosphere

升温速率/(℃ · min⁻¹)	温度范围/℃	n	拟合直线	动力学参数	
				E/(kJ · mol⁻¹)	A/s⁻¹
10	454.68～505.31	1	$y=27.187-30672x$	254.64	1.61×10^{15}
	567.12～551.23	1/2	$y=6.2132-17347x$	144.01	7.53×10^{5}
20	465.22～515.13	1	$y=23.032-26787x$	222.38	4.47×10^{13}
	669.89～778.01	1/2	$y=-3.0231-10212x$	84.78	9.13×10^{1}
30	463.44～526.66	1	$y=23.505-27640x$	229.47	1.11×10^{14}
	607.55～709.22	1/2	$y=7.6676-19777x$	164.19	1.09×10^{57}



(a)第一个反应峰;(b) 第二个反应峰

图 12 氩气气氛下 $CuCl_2$ 挥发反应的 E 和 A 补偿效应图

Fig. 12 E and A compensation effects of $CuCl_2$ volatilization in argon atmosphere

进一步对动力学模型进行验证。针对 $CuCl_2$ 高温挥发反应的第一个阶段,利用补偿效应图中升温速率为 20 ℃/min 和 30 ℃/min 两个外点计算得到的补偿参数来计算内点升温速率为 10 ℃/min 的动力学参数 E 和 A 的值,并将求取的数值和反应级数 $n=1$ 代入公式(3)中,由此计算出升温速率为 10 ℃/min 时第一阶段的理论 TG 曲线,并与试验 TG 曲线对比分析;并根据上述方法继续求取第二阶段的理论 TG 曲线,并与试验所得的 TG 曲线进行比较(见图 13);可以看出,两条 TG 曲线的吻合程度较高。因此氩气气氛下 $CuCl_2$ 的高温挥发反应第一个阶段用 1 级化学反应动力学模型、第二阶段用 1/2 级化学反应动力学模型来描述是可靠的。

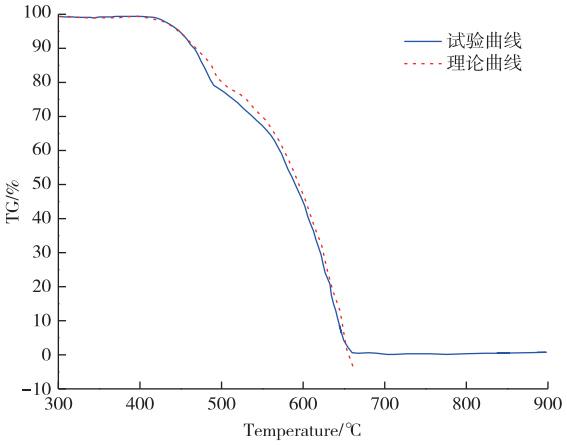


图 13　氩气气氛下 $CuCl_2$ 的理论 TG 曲线和实际 TG 曲线对比图(升温速率:10 ℃/min)

Fig. 13　Comparison between theoretical TG curve and actual TG curve of $CuCl_2$ in argon atmosphere (Heating rate:10 ℃/min)

3　结论

1)污泥中 Cr、Ni、Cu 的主要赋存物相为 Cr_2O_3、Cr_2S_3、NiO、$Ni(OH)_2$ 和 CuO,通过热力学可行性分析得到除 Cr_2O_3 以外的其他金属物相在试验温度范围内均能被氯化成相应的金属氯化物。

2)通过 $Ni(OH)_2$ 纯物质模拟试验和不同温区挥发冷凝物分析得出 Ni、Cr、Cu 梯级氯化挥发机制如下:NH_4Cl 在大约 400 ℃分解产生 HCl(首次氯化),Cr_2S_3 被 HCl 氯化成 $CrCl_3$,首先在 500 ℃左右挥发。当温度上升到 700 ℃,$FeSO_4 \cdot 7H_2O$ 分解产生 SO_2 和 O_2 促进 $CaCl_2$ 分解生成 Cl_2(二次氯化)。生成的 $NiCl_2$ 在 800 ℃时大量挥发,而生成的 $CuCl_2$ 在 900 ℃左右开始挥发,1 100 ℃时挥发完全,且该温度下收集的 $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ 晶体纯度达到 94%左右。

3)通过动力学模型建立,进一步探究了挥发的主要金属氯化物 $NiCl_2$ 和 $CuCl_2$ 的挥发动力学。结果表明,$NiCl_2$ 的挥发过程受相边界反应控制,可以采用零级化学反应动力学模型来描述;而 $CuCl_2$ 的高温挥发过程分为两个阶段,第一阶段符合 1 级反应动力学模型,而第二阶段符合 1/2 级反应动力学模型。

参考文献

[1] LYU H, ZHAO H, TANG J, et al. Immobilization of hexavalent chromium in contaminated soils using biochar supported nanoscale iron sulfide composite[J]. Chemosphere, 2018, 194: 360-369.

[2] 王舒文,肖小芹,张弛,等. 电镀污泥中重金属溶出动力学及其在土壤中的归趋[J]. 环境科学学报, 2021, 41(10): 4150-4160.
WANG S W; XIAO X Q; ZHANG C, et al. Dissolution kinetics of heavy metals in electroplating sludge and their fate in soil[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2021, 41(10): 4150-4160.

[3] LI J H, WANG Y, WANG Y D, et al. Selective complex precipitation for ferro-chrome separation from electroplating sludge leaching solution[J]. Frontiers in Chemistry, 2021, 9: 592407. DOI: 10.3389/fchem.2021.592407.

[4] LI Z, SMITH K H, STEVENS G W. The use of environmentally sustainable bio-derived solvents in solvent extraction applications: a review[J]. Chinese Journal of Chemical Engineering, 2016, 24(2): 215-220.

[5] LIU Y, LIAN R, WU X, et al. Nickel recovery from electroplating sludge via bipolar membrane electrodialysis[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2023, 637: 431-440.

[6] 全桂香,严金龙. 电镀污泥中重金属酸浸条件试验[J]. 环境工程, 2013, 31(2): 92-95.
QUAN G X, YAN J L. Optimal conditions for acid-leaching of heavy metals from electroplating sludge[J]. Environmental Engineering, 2013, 31(2): 92-95.

[7] DENG D, DENG C, LIU T, et al. Selective recovery of copper from electroplating sludge by integrated EDTA mixed with citric acid leaching and electrodeposition[J]. Separation and Purification Technology, 2022, 301: 121917. DOI: 10.1016/j.seppur.2022.121917.

[8] ZHENG J, LV J, LIU W, et al. Selective recovery of Cr from electroplating nanosludge via crystal modification and dilute acid leaching[J]. Environmental Science: Nano, 2020, 7(5): 1593-1601.

[9] MAO L Q, WU Y Q, ZHANG W Y, et al. Effects of electroplating sludge introduction on the morphology,

mineral phase and porosity evolution of fired clay bricks[J]. Construction and Building Materials, 2019, 211:130-138.

[10] KUMARI A, RAJ R, RANDHAWA N S, et al. Energy efficient process for recovery of rare earths from spent NdFeB magnet by chlorination roasting and water leaching [J]. Hydrometallurgy, 2021, 201: 105581. DOI:10.1016/j.hydromet.2021.105581.

[11] QIN H, GUO X Y, TIAN Q H, et al. Pyrite enhanced chlorination roasting and its efficacy in gold and silver recovery from gold tailing [J]. Separation and Purification Technology, 2020, 250: 117168. DOI: 10.1016/j.seppur.2020.117168.

[12] CUI F H, MU W N, ZHAI Y C, et al. The selective chlorination of nickel and copper from low-grade nickel-copper sulfide-oxide ore: mechanism and kinetics[J]. Separation and Purification Technology, 2020, 239: 116577. DOI:10.1016/j.seppur.2020.116577.

[13] LI H Y, MA A Y, SRINIVASAKANNAN C, et al. Investigation on the recovery of gold and silver from cyanide tailings using chlorination roasting process[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2018, 763:241-249.

[14] DANG H, WANG B F, CHANG Z D, et al. Recycled lithium from simulated pyrometallurgical slag by chlorination roasting[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2018, 6(10):13160-13167.

[15] 郑顺,李金辉,李洋洋,等.电镀污泥氯化焙烧-弱酸浸出工艺研究[J].矿冶工程,2014,34(6):105-109.
ZHENG S, LI J H, LI Y Y, et al. Process of chloridizing roasting-weak acid leaching for electroplating sludge[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2014, 34(6):105-109.

[16] YU Y, HUANG Q Y, ZHOU J, et al. One-step extraction of high-purity $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ from copper-containing electroplating sludge based on the directional phase conversion[J]. Journal of Hazardous Materials, 2021, 413: 125469. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2021.125469.

[17] YANG S, WANG D L, LIU H, et al. Highly stable activated carbon composite material to selectively capture gas-phase elemental mercury from smelting flue gas: copper polysulfide modification[J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 358:1235-1242.

[18] NICOMEL N R, OTERO-GONZALEZ L, FOLENS K, et al. Selective and enhanced nickel adsorption from sulfate-and calcium-rich solutions using chitosan[J]. Separation and Purification Technology, 2021, 276: 119283. DOI:10.1016/j.seppur.2021.119283.

[19] BIESINGER M C, PAYNE B P, GROSVENOR A P, et al. Resolving surface chemical states in XPS analysis of first row transition metals, oxides and hydroxides: Cr, Mn, Fe, Co and Ni[J]. Applied Surface Science, 2011, 257(7):2717-2730.

[20] SAYYED B A, CHATTERJEE A K, KANETKAR S M, et al. Surface characterisation of an iron oxide catalyst (ethylbenzene → styrene): an XPS study [J]. Proceedings of the Indian Academy of Sciences-Chemical Sciences, 1985, 95:291-295.

[21] ANANTHARAJ S, SUGIME H, NODA S. Ultrafast growth of a $Cu(OH)_2$-CuO nanoneedle array on Cu foil for methanol oxidation electrocatalysis[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2020, 12(24):27327-27338.

[22] HAWN D D, DEKOVEN B M. Deconvolution as a correction for photoelectron inelastic energy losses in the core level XPS spectra of iron oxides[J]. Surface and Interface Analysis, 1987, 10(2/3):63-74.

[23] GE J, XIAO Y, KUANG J, et al. Research progress of chlorination roasting of heavy metals in solid waste[J]. Surfaces and Interfaces, 2022, 29: 101744. DOI: 10.1016/j.surfin.2022.101744.

[24] 陈天明,王鑫,陆俊程,等.电镀污泥热处理过程中重金属 Cu、Ni 的迁移与形态变化[J].环境科学与管理,2016,41(5):48-50.
CHEN T M, WANG X, LU J C, et al. Analysis on migration and morphological change of copper and nickel from electroplating sludge by thermal treatment process[J]. Environmental Science and Management, 2016, 41(5):48-50.

[25] 刘刚,蒋旭光,池涌,等.危险废物电镀污泥热处置特性研究[J].环境科学学报,2005,25(10):1355-1360.
LIU G, JIANG X G, CHI Y, et al. Thermal disposal behavior of electroplating sludge[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2005, 25(10):1355-1360.

[26] TANG W J, LIU Y W, ZHANG H, et al. New approximate formula for Arrhenius temperature integral[J]. Thermochimica Acta, 2003, 408(1/2):39-43.

[27] 任宁,张建军.热分析动力学数据处理方法的研究进展[J].化学进展,2006,18(4):410-416.
REN N, ZHANG J J. Progress in datum treatment methods of thermal analysis kinetics[J]. Progress in Chemistry, 2006, 18(4):410-416.

[28] 闵凡飞,张明旭.热分析在煤燃烧和热解及气化动力学研究中的应用[J].煤炭转化,2004,27(1):9-12.
MIN F F, ZHANG M X. Combustion pyrolysis and gasification kinetics of coal using thermal analysis method[J]. Coal Conversion, 2004, 27(1):9-12.

[29] 李彦龙.焚烧飞灰中典型重金属氯化物高温挥发机理研究[D].沈阳:沈阳航空工业学院,2008.
LI Y L. Study on volatilization mechanism of typical heavy metal chloride in incinerated fly ash[D]. Shenyang: Shenyang Institute of Aeronautical Technology, 2008.