

doi:10.3969/j.issn.1007-7545.2021.01.014

砷酸钙与碳粉混合共热解过程解析

熊民, 史冠勇, 田磊, 刘重伟, 徐志峰

(江西理工大学 绿色冶金与过程强化研究所, 江西 赣州 341000)

摘要:研究了砷酸钙与碳粉体系共热解反应过程。利用热重分析仪监测不同升温速率下,砷酸钙与碳粉质量比为4:1混合物在氩气气氛、加热区间温度30~1 200 °C过程中的失重情况,并采用XRD表征各失重阶段残余物。结果表明,混合体系失重过程分为三个阶段:第一失重阶段,温度240~325 °C, $\text{Ca}_2\text{As}_2\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 脱水生成 $\text{Ca}_2\text{As}_2\text{O}_7$;第二失重阶段,温度560~668 °C, $\text{Ca}_2\text{As}_5\text{O}_7$ 到 $\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2$ 的晶型转变及 $\text{Ca}_5(\text{AsO}_4)_3\text{OH}$ 和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 失水生成 $\text{Ca}_5(\text{AsO}_4)_3$ 和 CaO ;第三失重阶段,温度904~1 120 °C,碳还原砷酸钙反应生成 CaO 和砷蒸气。动力学模型拟合结果表明:相边界反应动力学模型能较好地解释砷酸钙与碳粉共热解第三个失重阶段的反应机制。

关键词:砷酸钙;碳还原;共热解;动力学模型

中图分类号:TF803.13

文献标志码:A

文章编号:1007-7545(2021)01-0075-05

Analysis of Co-pyrolysis Process of Calcium Arsenate and Carbon Powder

XIONG Min, SHI Guan-yong, TIAN Lei, LIU Chong-wei, XU Zhi-feng

(Institute of Green Metallurgy and Process Intensification, Jiangxi University of Science and Technology, Ganzhou 341000, Jiangxi, China)

Abstract: Co-pyrolysis process of calcium arsenate and carbon powder system was studied. Weight loss of mixture with mass ratio of 4 : 1 of calcium arsenate to carbon powder in argon atmosphere at 30—1 200 °C was measured by thermogravimetric analyzer under different heating rates. Residues in each weight loss stage were characterized by XRD. The results show that weight loss process of mixed system is divided into three stages. At the first weightless stage at temperature of 240 — 325 °C, $\text{Ca}_2\text{As}_2\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ dehydrates to produce $\text{Ca}_2\text{As}_2\text{O}_7$; at the second weightless stage at temperature of 560 — 668 °C, crystal form transition from $\text{Ca}_2\text{As}_5\text{O}_7$ to $\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2$, and $\text{Ca}_5(\text{AsO}_4)_3\text{OH}$ and $\text{Ca}(\text{OH})_2$ loses water to produce $\text{Ca}_5(\text{AsO}_4)_3$ and CaO ; at the third weight loss stage at temperature of 904—1 120 °C, calcium arsenate is reduced by carbon to form CaO and arsenic vapor. The results of kinetic model fitting show that reaction mechanism of third weight loss stage of co-pyrolysis of calcium arsenate and carbon powder can be explained with phase boundary reaction kinetic model.

Key words: calcium arsenate; carbon reduction; co-pyrolysis; kinetic model

通常,砷与自然界中其它物质共存^[1-5],不可避免地导致砷废物的产生。其中,石灰沉淀法^[6-11]除

砷方案在砷治理中广泛应用,产生的废砷酸钙堆积及二次污染问题日益严重^[12-15]。因此,需对废砷酸

收稿日期:2020-09-28

基金项目:国家自然科学基金资助项目(52074136);国家重点研发计划项目(2019YFC1907405)

作者简介:熊民(1994-),男,江西南昌人,硕士研究生;通信作者:徐志峰(1973-),男,江西南昌人,博士,教授

钙进行有效回收利用,以解决环境污染、资源浪费等问题。

针对磷酸钙资源无害化处理,研究人员提出用碳还原废磷酸钙提取元素砷并再生氧化钙^[16]的方案。以期减少砷废弃物总量和减轻砷二次污染问题,得到的产物氧化钙可循环除砷,砷产物可作为商品出售。研究虽然证实了碳还原磷酸钙是可行的,并试验获得了砷产品和氧化钙。但缺乏解释碳还原磷酸钙反应体系热解过程和热解机理。因此,本文采用热重分析法,解析碳还原磷酸钙反应体系热解过程和热解机理。为碳还原废磷酸钙提取元素砷提供理论依据。

1 试验

磷酸钙取自河南豫光铜电解厂,采用石灰沉淀法^[2]脱砷获得。将分析纯碳粉与磷酸钙以质量比1:4均匀混合备用。试验采用常压热重分析仪(TGA-1250),测试开始前,坩埚预热至100℃后,自然冷却至室温,取出坩埚,称取10~15mg混料。试验条件为:99.99%高纯氩气气氛,氩气流量50 mL/min,加热速率分别为2、5、20℃/min,加热温度区间30~1200℃。在热解分析过程中,由于多相反应常存在多个失重阶段,把每个失重阶段类比是一个反应过程。因此,根据热重结果由式(1)计算转化率 α :

$$\alpha = \frac{w_0 - w}{w_0 - w_f} \quad (1)$$

式中, w_0 和 w 分别为失重初始质量与某时刻的质量; w_f 为失重阶段最终质量。

2 热分析理论基础

一般动力学方程^{[17]20-21}为:

$$G(\alpha) = kt \quad (2)$$

$$k = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (3)$$

式中, $G(\alpha)$ 为积分形式反应机理函数; k 为动力学速率常数^{[17]64-65}; α 为转化率; t 为时间; A 为表观指前因子; E 为表观活化能; R 为摩尔气体常数; T 为热力学温度。

一般而言,对于非等温线性升温条件,热力学温度与时间的关系为:

$$T = T_0 + \beta t \quad (4)$$

式中, T_0 为DTG曲线偏离基线的始点温度, β 为恒定加热速率。

联立方程(2)、(3)和(4),获得热分解动力学的普适积分方程:

$$G(\alpha) = \frac{A}{\beta}(T - T_0) \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (5)$$

把方程(5)改写成对数形式:

$$\ln(G(\alpha)) - \ln(T - T_0) = \ln \frac{A}{\beta} - \frac{E}{RT} \quad (6)$$

由一条TG曲线可以得到原始数据: $T_i, \alpha_i (i=1, 2, \dots, m)$ 和 T_0 ,利用这些数据和线性最小二乘法处理方程(6),由斜率求 E ,截距求 A 。其中 $G(\alpha)$ 选取表1中所列机理函数^{[17]151-155}。

表1 动力学机理函数

Table 1 Kinetic mechanism function

函数号	函数名称	机理	积分形式 $G(\alpha)$
1	Ginstling-Brounshtein 方程	三维扩散	$1 - 2/3\alpha - (1-\alpha)^{2/3}$
2	收缩球状	相边界反应	$1 - (1-\alpha)^{1/3}$

3 结果与讨论

3.1 磷酸钙与碳粉混合热解特性

不同升温速率、氩气气氛下磷酸钙与碳粉混合热解的TG-DTG曲线如图1所示。由图1可以看出:磷酸钙与碳粉混合热解的失重可分三个阶段;且注意到DTG曲线向高温方向移动,这是因为磷酸钙与碳粉反应是吸热过程,热传递又需要一定时间,当升温速率过快时,样品内部温度会低于外表温度,形成热滞后现象。

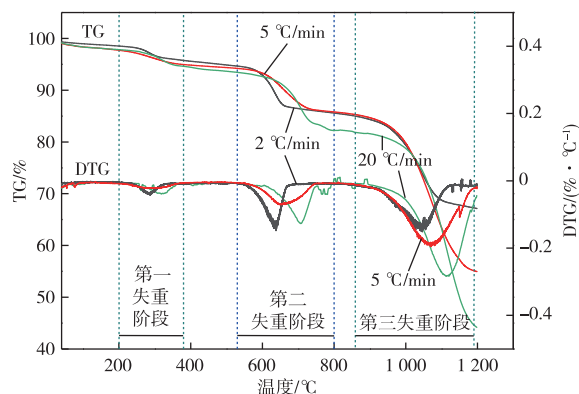


图1 磷酸钙与碳粉混合热解的TG-DTG曲线
Fig. 1 TG-DTG curves of mixed pyrolysis of calcium arsenate and carbon powder

由DTG曲线将磷酸钙与碳粉混合热解的失重分成三个阶段,获得磷酸钙与碳粉混合热解特性参数如表2所示。由表2可看出,随着升温速率的逐步增大,各失重阶段的质量损失率越来越高。且第

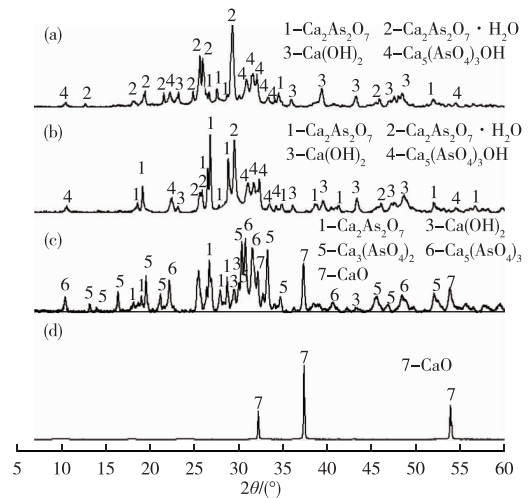
三个失重阶段尤为明显,升温速率 2 °C/min 质量损失率为 15.99%,而 20 °C/min 质量损失率却高达 37.08%。

表 2 砷酸钙与碳粉混合热解特性参数
Table 2 Pyrolysis characteristics of mixed calcium arsenate and carbon powder

升温速率/ (°C · min ⁻¹)	失重阶段	热解温区/ °C	峰值温度/ °C	质量损失/ %
2	1	240~325	285	2.02
	2	560~668	635	7.49
	3	904~1 120	1 046	15.99
5	1	228~356	297	2.31
	2	565~742	650	7.70
	3	905~1 138	1 068	29.31
20	1	254~364	318	2.75
	2	607~750	707	9.07
	3	912~1 195	1 136	37.08

为了解这三个失重阶段中每个失重阶段主要由什么过程产生的,在升温速率 5 °C/min 条件下,选定分别落于三个失重阶段的特定温度,氩气氛下,恒温焙烧 30 min 后,采用 X 射线衍射仪(XRD)测定残渣,并与原物料 XRD 特征峰对比,结果如图 2 所示。由对比图 2 中的谱线 a 与 b 可看出,特征峰 2 减弱,特征峰 1 增强。因此,第一个失重阶段为 Ca₂As₂O₇ · H₂O 脱水生成 Ca₂As₂O₇;对比图 2 中的谱线 c 与 b 可看出,第二个失重阶段为 Ca₂As₅O₇ 到 Ca₃(AsO₄)₂ 的晶型转变,Ca₅(AsO₄)₃OH 和 Ca(OH)₂ 到 Ca₅(AsO₄)₃、CaO 的失水过程;对比图 2

中的谱线 d 与 c 可看出,第三个失重阶段为碳还原砷酸钙反应生成 CaO 和砷蒸气。



(a)原物料;(b)失重阶段 1(320 °C);
(c)失重阶段 2(700 °C);(d)失重阶段 3(1 000 °C)

图 2 特定温度恒温焙烧 30 min 后残渣 XRD 谱
Fig. 2 XRD patterns of residue after roasted at specific temperature for 30 min

3.2 动力学模型拟合结果

采用表 2 中选定的动力学模型与图 1 中第三个失重阶段数据进行拟合,结果如图 3 和表 3 所示。由图 3 和表 3 可看出:拟合结果符合相边界反应模型,在不同升温速率下,拟合程度 R² 值都高于 0.995。因此,第三个失重阶段可用碳粉和砷酸钙的相边界反应模型解释,且求得表观活化能为 189.4 kJ/mol。

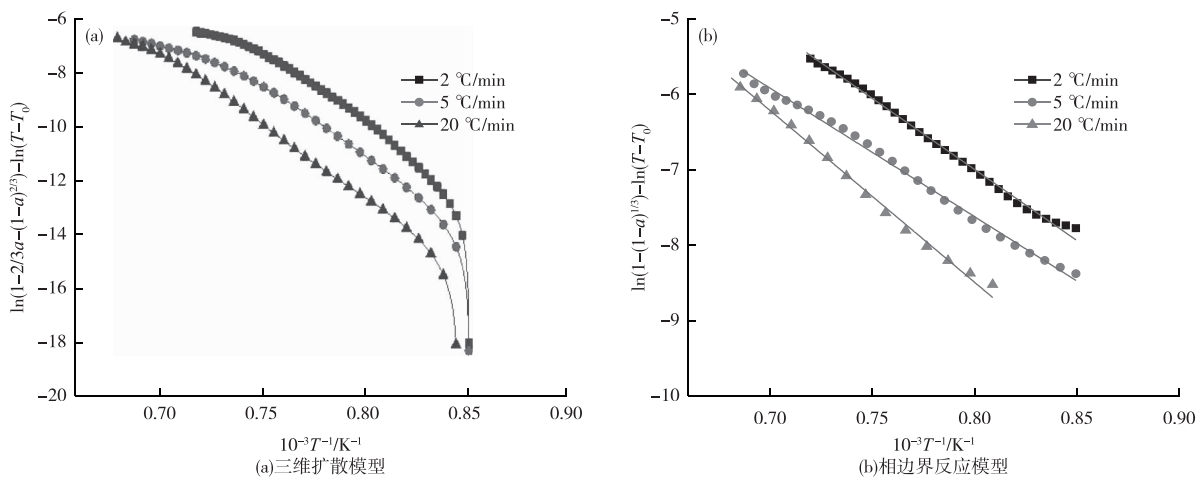


图 3 第三个失重阶段动力学模型拟合图

Fig. 3 Fitting diagram of kinetic model in third weightlessness stage

表3 动力学模型拟合结果

Table 3 Results of kinetic model fitting

机理	升温速率/ ($^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$)	R^2	$E/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	A/s^{-1}
三维扩散	2	0.947 7	460.4	1.3×10^{15}
	5	0.950 0	404.9	4.9×10^{12}
	20	0.984 4	467.7	1.9×10^{15}
相边界反应	2	0.997 2	156.6	6.4×10^3
	5	0.995 5	141.7	2.1×10^3
	20	0.995 7	189.4	3.4×10^5

3.3 动力学模型验算

通过相边界反应模型计算,获得 $T-\alpha$ 的曲线图并与实际数据点对比,结果如图4所示。图4表明,由相边界反应模型计算的 $T-\alpha$ 曲线与实际测得 $T-\alpha$ 数据点之间吻合度较高,说明可以利用相边界反应动力学模型解释砷酸钙与碳粉混合在第三个失重阶段温度范围的反应机制。

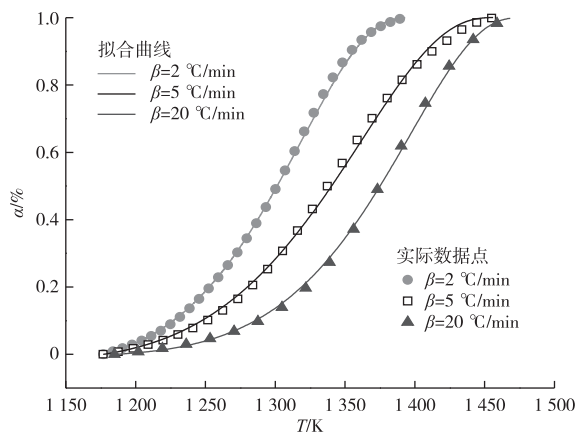


图4 第三个失重阶段的 $T-\alpha$ 曲线计算结果和实际曲线对比

Fig. 4 Comparison of calculated results and actual measured of $T-\alpha$ curve in third stage of weightlessness

4 结论

1) 砷酸钙和碳粉混合加热过程存在三个失重阶段,第一个失重阶段为 $\text{Ca}_2\text{As}_2\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 脱水生成 $\text{Ca}_2\text{As}_2\text{O}_7$, 温度在 $240 \sim 325\text{ }^{\circ}\text{C}$; 第二个失重阶段为 $\text{Ca}_2\text{As}_5\text{O}_7$ 到 $\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2$ 的晶型转变、 $\text{Ca}_5(\text{AsO}_4)_3\text{OH}$ 和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 失水生成 $\text{Ca}_5(\text{AsO}_4)_3$ 和 CaO , 温度在 $560 \sim 668\text{ }^{\circ}\text{C}$; 第三个失重阶段为碳还原砷酸钙反应生成 CaO 和砷蒸气, 温度在 $904 \sim 1\ 120\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

2) 相边界反应动力学模型能很好地解释砷酸钙与碳粉共热解第三个失重阶段的反应机制,且此阶

段反应的表观活化能为 189.4 kJ/mol 。

参考文献

[1] LEIST M, CASEY R J, CARIDI. The fixation and leaching of cement stabilized arsenic[J]. Waste Management, 2003, 23(4): 353-359.

[2] 肖细元, 陈同斌, 廖晓勇, 等. 中国主要含砷矿产资源的区域分布与砷污染问题[J]. 地理研究, 2008, 27(1): 201-212.

XIAO X Y, CHEN T B, LIAO X Y, et al. Regional distribution of arsenic contained minerals and arsenic pollution in China[J]. Geographical Research, 2008, 27(1): 201-212.

[3] 殷志勇, 成海芳, 张文彬. 浅谈含砷铜矿的砷害治理[J]. 四川有色金属, 2006, 35(6): 57-59.

YIN Z Y, CHENG H F, ZHANG W B. A brief discussion of treatment technology about the evil problem of arsenic with copper ore containing arsenic[J]. Sichuan Nonferrous Metals, 2006, 35(6): 57-59.

[4] 向德昉. 云南某地含砷铜矿石的物质组成和可浮性研究[J]. 云南冶金, 1980, 9(4): 17-20, 41.

XIANG D F. Study on the material composition and floatability of arsenic-bearing copper ore in Yunnan[J]. Yunnan Metallurgy, 1980, 9(4): 17-20, 41.

[5] 陈亚静, 杨洪英, 佟琳琳, 等. 含砷矿石细菌氧化液除砷试验及砷钙渣稳定性研究[J]. 黄金科学技术, 2018, 26(1): 124-129.

CHEN Y J, YANG H Y, TONG L L, et al. Study on arsenic removal from bacterial oxidation of liquid arsenical ores and stability of arsenic calcium residue[J]. Gold Science and Technology, 2018, 26(1): 124-129.

[6] BOTHE J V, BROWN P W. Arsenic immobilization by calcium arsenate formation[J]. Environment Technology, 1999, 33(21): 3806-3811.

[7] 黄自力, 刘缘缘, 陶青英, 等. 石灰沉淀法除砷的影响因素[J]. 环境工程学报, 2012, 6(3): 734-738.

HUANG Z L, LIU Y Y, TAO Q Y, et al. Influencing factors of arsenic removal by lime precipitation[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2012, 6(3): 734-738.

[8] LAGUITTON D, 施辉亮. 从金矿废水中除砷——石灰浆法的化学基础[J]. 国外金属矿选矿, 1977, 15(3): 43-45.

LAGUITTON D, SHI H L. Removal of arsenic from gold mine wastewater: Chemical basis of lime slurry method[J]. Metallic Ore Dressing Abroad, 1977, 15(3): 43-45.

[9] 蒋学先, 何贵香, 李旭光, 等. 高砷烟尘脱砷试验研究[J].

- 湿法冶金,2010,29(3):199-202.
- JIANG X X, HE G X, LI X G, et al. Experimental research on dearsenization of high arsenic fume[J]. Hydrometallurgy of China,2010,29(3):199-202.
- [10] 郝士涛. 铜冶炼烟灰碱浸脱砷预处理及有价金属综合回收[D]. 江西赣州:江西理工大学,2012.
- HAO S T. Alkaline leaching soot removal of arsenic from copper smelting soot and comprehensive recovery of valuable metals[D]. Ganzhou:Jiangxi University of Science and Technology,2012.
- [11] 朱纪念,张晗. 铜电解黑铜渣处理工艺应用研究[J]. 世界有色金属,2014,29(10):32-34.
- ZHU J N, ZHANG H. Application research on treatment process of copper electrolysis black copper slag[J]. World Nonferrous Metals,2014(10):32-34.
- [12] LIU G, SHI Y, GUO G L, et al. Soil pollution characteristics and systemic environmental risk assessment of a large-scale arsenic slag contaminated site[J]. Journal of Cleaner Production,2020,251:119-124.
- [13] ZHANG D N, WANG S F, WANG Y, et al. The long-term stability of calcium arsenates: Implications for phase transformation and arsenic mobilization [J]. Journal of Environmental Sciences, 2019, 84 (10): 29-41.
- [14] 张华. 砷酸钙盐的溶解度和稳定性研究[D]. 广西桂林:桂林理工大学,2005.
- ZHANG H. Study on the solubility and stability of calcium arsenate [D]. Guilin: Guilin University of Technology,2005.
- [15] 朱义年,张华,梁延鹏,等. 砷酸钙化合物的溶解度及其稳定性随 pH 值的变化[J]. 环境科学学报,2005,25(12):80-88.
- ZHU Y N, ZHANG H, LIANG Y P, et al. Dependence of solubility and stability of calcium arsenates on pH value[J]. Acta Scientiae Circumstantiae,2005,25(12):80-88.
- [16] YANG K, QIN W Q, LIU W. Extraction of elemental arsenic and regeneration of calcium oxide from waste calcium arsenate produced from wastewater treatment[J]. Minerals Engineering,2019,134:309-316.
- [17] 胡荣祖,史启祯. 热分析动力学 [M]. 2 版. 北京:科学出版社,2008.
- HU R Z, SHI Q Z. Thermal Analysis Kinetics [M]. 2nd ed. Beijing: Science Press,2008.