

• ХИМИКО-МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИЕ НАУКИ

УДК 669.33(043)

<https://doi.org/10.51301/vest.su.2021.v143.i1.14>

¹С.Б. Абигов, ²Е.О. Килибаев, ²Б.У. Байхожаева, ²Е.Т. Абseitов, ³О.В. Чернышова

¹Satbayev University, Алматы, Казахстан

²Евразийский национальный университет имени Л.Н. Гумилева, Нур-Султан, Казахстан

³Московский технологический университет, Россия

e-mail: suiyeu_81@mail.ru

ТЕРМОГРАВИМЕТРИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ СМЕСИ АРСЕНАТА КАЛЬЦИЯ С ПИРИТОМ

Аннотация. В источниках научной литературы еще мало систематизированных данных о фазовых равновесиях, возможных формах и составах образующихся при пиролизе арсенатных соединений, кинетических характеристиках протекающих процессов. Несмотря на то, что такие подходы достаточно отработаны на практике увеличение содержания мышьяка в первичном сырье уже внесла свои коррективы и требует проведения дополнительных исследований как в части теории о фазовых равновесиях оксидов и арсенат-арсенитных соединений, так и в части использования полученных новых данных для выработки оптимальных решений для практики. В работе представлены результаты термогравиметрических исследований синтезированного арсената кальция и его смеси с пиритом в атмосфере воздуха, азота и в вакууме. Раскрыты механизмы дегидратации арсената кальция и его сульфидирования пиритом при нагреве. Рассчитаны значения кажущихся энергий активаций протекающих процессов.

Ключевые слова: арсенат кальция, термогравиметрические кривые, дегидратация, кинетические характеристики, энергия активации, механизм сульфидирования.

Введение. На металлургических предприятиях Казахстана мышьяк, поступающий вместе с сырьем цветных и благородных металлов в металлургическое производство, как правило, выводится из процессов в форме устойчивых оксидов и сульфидов мышьяка, а также в форме арсенатов, с последующей либо их переработкой, либо дальнейшим захоронением.

Следует отметить, что сущность большинства предложенных методов обезвреживания получаемых на практике арсенатных кеков состоит в их термической обработке в смеси с различными реагентами. Разработаны способы остекления арсенатных кеков растворением их в отвальных шлаках [1,2], стабилизации их состава цементом [3], отгонки мышьяка в сульфидной форме [4] и сульфидирования арсената кальция с дальнейшим получением соединений, близких по составу природным [5]. Все эти способы связаны с процессами высокотемпературных превращений арсенатов кальция. Между тем, в литературе еще мало систематизированных данных о фазовых равновесиях, возможных формах и составах образующихся при пиролизе арсенатных соединений, кинетических характеристиках протекающих процессов. Несмотря на то, что такие подходы достаточно отработаны на практике увеличение содержания мышьяка в первичном сырье уже внесла свои коррективы и требует проведения дополнительных исследований как в части теории о фазовых равновесиях оксидов и арсенат-арсенитных соединений, так и в части использования полученных новых данных для выработки оптимальных решений для практики. Кроме того, в научной литературе не достаточно полно систематизированы данные о фазовых

равновесиях мышьяксодержащих термодинамических систем, отсутствуют данные о возможных формах и составах образующихся при пиролизе арсенатных соединений, не достаточно изучены кинетические характеристики протекающих процессов.

Методы. В настоящей работе приведены результаты термогравиметрических исследований термической обработки синтезированного арсената кальция и его смеси с пиритом в различной атмосфере с определением кинетических характеристик и построением диаграмм фазовых равновесий.

Исследования проводились на термогравиметрической установке компании «NETZSCH».

На первом этапе были проведены термогравиметрические исследования синтезированного арсената кальция.

Синтезирование арсената кальция проводили из растворов гидроксида кальция и мышьяковой кислоты. Растворы смешивали в стехиометрическом количестве и интенсивно перемешивали в течение 20 часов при температуре 70 - 80 °С и pH = 8 - 8,5. Выпавший осадок сушили при 130 °С под вакуумом. Далее полученный осадок подвергали рентгенофазовому анализу, результаты которого показали идентичность полученного образца арсенату кальция $Ca_3(AsO_4)_2 \cdot 2H_2O$. Полученный арсенат кальция был использован при проведении всех последующих опытов.

Термогравиметрические исследования синтезированного арсената кальция проводились в атмосфере азота, воздуха и вакуума. Температура опытов составляла 900 °С и 1140 °С, со скоростью нагрева 20 градусов в минуту. Навеска во всех опытах была постоянной и составляла 40 мг.

Тепловые (эндо- и экзотермические) эффекты протекающих при нагреве процессов измерялись исходя из графиков, полученных в результате дифференциально-термического анализа (DTA), а изменения массы навески при нагреве фиксировались термогравиметрической кривой (TG).

Результаты и обсуждение. Полученные результаты термогравиметрических исследований представлены на рис.1.

Нетрудно видеть, что при нагреве арсената кальция в атмосфере воздуха на кривой ТГ вначале наблюдается незначительный прирост массы. При дальнейшем ее нагреве и достижении температуры 434 °С вес массы начинает постепенно снижаться.

Из данных DTA видно, что при температурах 450,1 °С и 712,0 °С происходят эндотермические эффекты, а при температуре 566,1 °С наблюдается экзотермический эффект.

При нагреве арсената кальция в атмосфере азота на кривой TG при температуре 385 °С наблюдается незначительный рост массы. Затем, по-видимому, за счет улетучивания газообразных веществ, наблюдается постепенное снижение массы. При общей убыли массы равной 7,08 %, остаточная масса навески после опыта составили 37,488 мг.

По данным DTA зафиксирован один эндотермический эффект - при температуре 417 °С. Экзотермических эффектов не обнаружено.

При нагреве арсената кальция в вакууме на кривой TG вначале наблюдается увеличение массы, затем при дальнейшем нагреве до температуры 421,9 °С происходит плавное снижение массы. Убыль массы за этот отрезок времени составляет - 1,47 %.

По данным DTA эндотермические эффекты наблюдаются при температурах 436,5 °С и 676,9 °С, а экзотермические эффекты происходят при температурах 555,1 °С и 715,2 °С.

Оценку кинетических закономерностей наблюдаемых процессов проводили путем расчетов значений кажущейся энергии активации для среднего температурного интервала, соответствующего процессу дегидратации ортоарсената кальция (400-480 °С). В расчетах использовали результаты кривых ТГ термограмм в воздушной среде и уравнение Аррениуса:

$$E = \frac{2,3R \cdot \lg \frac{V_1}{V_2}}{\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}}, \quad (1)$$

где R - газовая постоянная; V_1 и V_2 - изменение массы в единицу времени, рассчитанные по термогравиметрической кривой ТГ; T_1 и T_2 - исследуемые температуры.

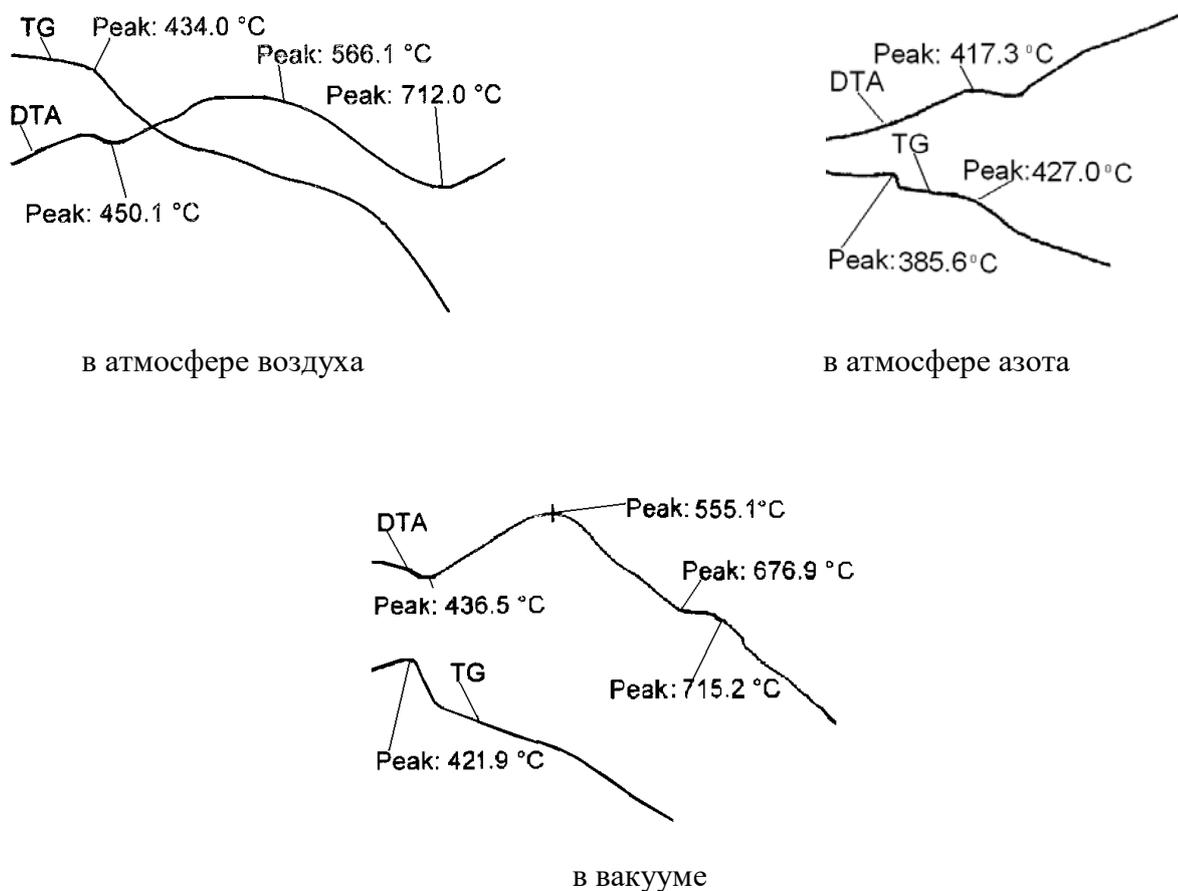


Рисунок 1 - Термогравитогаммы синтетического арсената кальция в различной атмосфере

Результаты расчетов приведены в таблице 1.

Таблица 1 - Значения энергии активации процесса дегидратации ортоарсената кальция в воздушной среде

Температура, °С	Энергия активации, кДж/моль
400	13,7
420	10,2
440	6,5
460	4,7
480	4,6

Расчетные значения энергии активации свидетельствуют о том, что процесс дегидратации ортоарсената кальция протекает в диффузионном режиме и, вероятно, ограничивается скоростью массопереноса отделяемых от ядра молекул воды.

Сравнительный анализ полученных термогравитограмм показывает, что основными превращениями при нагревании синтетического арсената кальция являются процессы дегидратации 2-х водного арсената кальция и разложения сопутствующих соединений кальция.

Нагрев синтетического арсената кальция сопровождается несколькими эндотермическими эффектами с потерей массы. Так, в воздушной среде отмечаются эндотермические эффекты при температурах 450 °С и 712 °С. Согласно данным работы [5] эти эффекты могут быть отнесены к дегидратации ортоарсената кальция $Ca_3(AsO_4)_2 \cdot 2H_2O$ с потерей кристаллогидратной влаги и разложению гидроксида кальция $Ca(OH)_2$.

В атмосфере азота и в вакууме эти процессы протекают при низкой температуре. При дальнейшем нагреве безводный ортоарсенат $Ca_3(AsO_4)_2$ не претерпевает изменений, поскольку остается устойчивым до температуры 1000 °С [5].

Расчетные значения кажущейся энергии активации для исследованного температурного интервала показывают, что процесс дегидратации ортоарсената кальция протекает в диффузионном режиме.

На втором этапе проводили термический анализ смеси арсената кальция с пиритом в атмосфере воздуха и в вакууме. Результаты исследований представлены на рис.2 и 3.

Анализ термогравиметрических кривых смеси пирита и арсената кальция показывает, что в атмосфере воздуха (рис.2.) при нагреве образца сначала идет процесс дегидратации ортоарсената кальция $Ca_3(AsO_4)_2 \cdot 2H_2O$ с потерей гидратной влаги, затем при температуре 440 - 450 °С начинается процесс разложения пирита, сопровождающийся резким снижением массы образца. При температуре выше 500 °С последовательно протекают процессы обогащения пирроотинов серой (получение более высокосернистых пирроотинов) с соответствующими эндотермическими эффектами на кривой ДТА.

В вакууме (рис.3.) последовательно протекают процессы дегидратации ортоарсената кальция и разложения пирита при температуре выше 560 °С.

По полученным термогравиметрическим данным рассчитаны значения кажущейся энергии активации протекающих процессов при нагреве, которые представлены в таблице 2.

Таблица 2 - Значения кажущейся энергии активации (Е) в зависимости от температуры в атмосфере воздуха и в вакууме

Атмосфера воздуха		В вакууме	
Интервал температуры, °С	Е, кДж/моль	Интервал температуры, °С	Е, кДж/моль
450-460	74	500-540	46
510-520	27	570-580	42
590-600	12	610-620	22

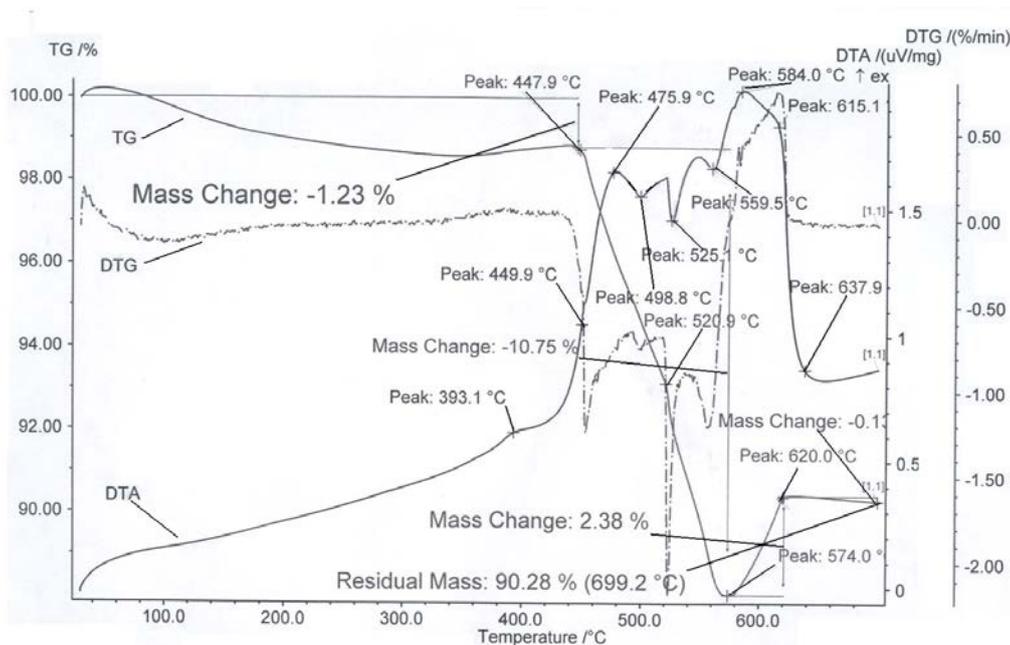


Рисунок 2. Термогравитограмма нагрева смеси арсената кальция с пиритом в атмосфере воздуха

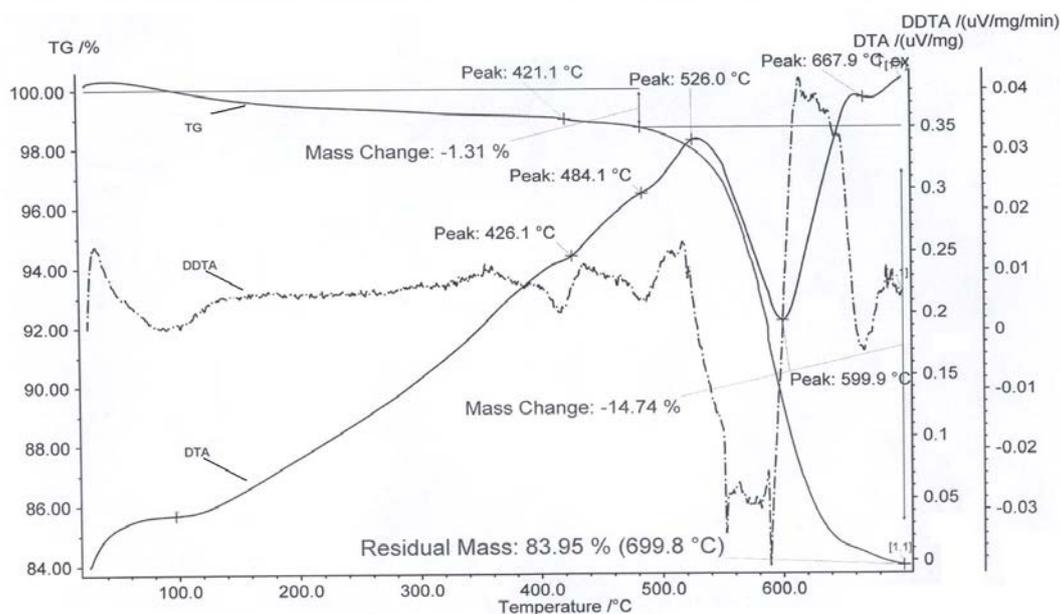


Рисунок 3. Термогравитограмма нагрева смеси арсената кальция с пиритом в вакууме

Полученные данные показывают, что с изменением температуры характер лимитирующих стадий процесса меняется. Повышение температуры сопровождается уменьшением значения энергии активации и переходом процесса из кинетического режима в диффузионную область, что свидетельствует о возрастании роли диффузионных ограничений в кинетике изучаемых процессов независимо от характера газовой атмосферы.

Таким образом, в результате проведенных исследований установлено:

1. Дегидратация арсената кальция протекает при температурах 460 - 480 °С. Процесс проходит в диффузионной области с кажущейся энергией активации 4,6 - 42,0 кДж/моль.
2. Сульфидирование арсената кальция пиритом начинается при температурах 450 °С и протекает в диффузионной области с кажущейся энергией активации 74 - 46 кДж/моль. При этом с повышением температуры процесс больше лимитируется диффузионными факторами.

Установленный механизм сульфидирования арсената кальция пиритом позволяет рекомендовать к технологическим разработкам следующие исходные условия проведения процесса обжига:

- температура 700 – 800 °С;
- расход сульфидизатора 7 – 10 масс. %.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Турбина З.И., Козьмин Ю.А., Копылов Н.И. Получение нетоксичных мышьяксодержащих соединений сплавлением арсената кальция со шлаком // Цветные металлы, 1976, N2, С. 33-34.
- [2] Tang X., Thesis M.S. // MT College Min. Sci. Tech. Butte / MT, USA. – 1992, P.85.
- [3] Исабаев С.М., Пашинкин А.С. и др. Физико-химические основы сульфидирования мышьяксодержащих соединений. – Алма-Ата, 1986, 1984 с.
- [4] Lukanov V.A., Sajin E.N. Detoxification of Arsenic Bearing Wastes. // Green Processing Conference. – Cairns, Qld, Australia, 2002, P. 375-378.
- [5] Махметов М.Ж., Горохова Л.Г., Чупраков В.И. Термическая устойчивость арсенатов кальция // Журнал прикладной химии. – 1979, Е.52, N9, С. 2103-2105.

REFERENCES

- [1] Turbina Z.I., Koz'min Ju.A., Kopylov N.I. Poluchenie netoksichnyh mysh'jaksoderzhashhih soedinenij splavleniem arsenata kal'cija so shlakom // Cvetnye metally, 1976, N2, S. 33-34.
- [2] Tang X., Thesis M.S. // MT College Min. Sci. Tech. Butte / MT, USA. – 1992, P.85.
- [3] Isabaev S.M., Pashinkin A.S. i dr. Fiziko-himicheskie osnovy sul'fidirovanija mysh'jaksoderzhashhih soedinenij. – Alma-Ata, 1986, 1984 s.
- [4] Lukanov V.A., Sajin E.N. Detoxification of Arsenic Bearing Wastes. // Green Processing Conference. – Cairns, Qld, Australia, 2002, P. 375-378.
- [5] Mahmetov M.Zh., Gorohova L.G., Chuprakov V.I. Termicheskaja ustojchivost' arsenatov kal'cija // Zhurnal prikladnoj himii. – 1979, E.52, N9, S. 2103-2105.

¹С.Б. Абиқов, ²Е.О. Қилибаев, ²Б.У. Байхожаева, ²Е.Т. Абсеитов, ³О.В. Чернышова

¹Satbayev University, Алматы, Қазақстан

²Л.Н.Гумилев атындағы Еуразия ұлттық университеті, Нұр-Сұлтан, Қазақстан

³Мәскеу технологиялық университеті, Ресей

e-mail: suiyeu_81@mail.ru

КАЛЬЦИЙ АРСЕНАТЫ МЕН ПИРИТ ҚОСПАСЫН ТЕРМОГРАВИМЕТРИЯЛЫҚ ТАЛДАУ

Андатпа. Ғылыми әдебиет көздерінде фазалық тепе-теңдік, пиролиз кезінде пайда болатын арсенат қосылыстарының мүмкін формалары мен құрамы, процестердің кинетикалық сипаттамалары туралы әлі де жүйеленген мәліметтер аз. Мұндай тәсілдер практикада жеткілікті түрде дамығанына қарамастан, бастапқы шикізаттағы мышьяқ мөлшерінің артуы қазірдің өзінде түзетулер енгізді және оксидтер мен арсенат-арсенит қосылыстарының фазалық тепе-теңдігі теориясы тұрғысынан да, жаңа деректерді қолдану тұрғысынан да қосымша зерттеулер жүргізуді талап етеді. Практика үшін оңтайлы шешімдерді әзірлеу. Жұмыста синтездендірілген кальций арсенаты мен оның пиритпен қосылысының ауа, азот және вакуум атмосфераларында өткізілген термогравиметриялық зерттеулердің нәтижелері берілген. Кальций арсенатының ыдырау механизмі және оның пиритпен сульфидтендіру механизмдері толығымен ашылып, талқыланды. Қыздыру кезінде жүретін процестердің активациялық энергиялары есептелінген.

Негізгі сөздер: кальций арсенаты, термогравиметриялық қисықтар, дегидратация, кинетикалық сипаттамалар, белсендіру энергиясы, сульфидтеу механизмі.

¹S.B. Abikov, ²Ye.O. Kilibaev, ²B.U. Baykhozhaeva, ²E.T. Abseitov, ³O.V. Chernyshova

¹Satbayev University, Almaty, Kazakhstan

²L.N. Gumilyov Eurasian National University, Nur-Sultan, Kazakhstan

³Moscow technological university, Russia

e-mail: suiyeu_81@mail.ru

THERMOGRAVIMETRIC STUDIES OF CALCIUM ARSENATE WITH PYRITE MIXTURE

Abstract. In the sources of scientific literature, there is still little systematic data on the phase equilibria, possible forms and compositions of arsenate compounds formed during pyrolysis, and the kinetic characteristics of the processes occurring. Despite the fact that such approaches have been sufficiently developed in practice, the increase in the arsenic content in primary raw materials has already made its own adjustments and requires additional research both in terms of the theory of phase equilibria of oxides and arsenate-arsenite compounds, and in terms of using the new data obtained to develop optimal solutions for practice. The results of thermogravimetric investigations of the synthesized calcium arsenate and its mixture with pyrite in the atmosphere of air, nitrogen and vacuum. The mechanisms of dehydration Arce-coordinate of calcium and sulfiding pyrite during heating. Calculated values of apparent activation energies of the processes.

Keywords: calcium arsenate, thermogravimetric curves, dehydration, kinetic characteristics, activation energy, sulfiding mechanism.