

含砷铁矿石脱砷过程的热力学

张淑会, 吕庆, 胡晓

(河北联合大学 冶金与能源学院, 唐山 063009)

摘 要: 采用 HSC Chemistry 5.0 热力学分析软件研究不同气氛和温度条件对华南含砷铁矿石中砷平衡组成及脱砷率的影响, 并结合实验进行验证。结果表明: 在惰性气氛中, 增加 Ar 及初始 As 含量能降低体系的 O_2 分压、提高脱砷率; 在还原性气氛中, 铁矿石脱砷体系气氛需要适宜的 CO 含量。当 CO 含量较高时, O_2 及 CO_2 能削弱体系的强还原性气氛, 促进脱砷; 当 CO 含量较低时, O_2 的存在不利于脱砷, 但 CO_2 的影响微弱。不论在何种气氛中, 提高温度均有利于脱砷, 实验结果与热力学分析结果基本吻合。在氧化性气氛或强还原性气氛中, 由于受动力学条件的限制, 仍能获得一定的脱砷率。

关键词: 含砷铁矿石; 脱砷; 热力学分析

中图分类号: TF511

文献标志码: A

Thermodynamics of arsenic removal from arsenic-bearing iron ores

ZHANG Shu-hui, LÜ Qing, HU Xiao

(College of Metallurgy and Energy, Hebei United University, Tangshan 063009, China)

Abstract: The effects of different atmosphere and temperature conditions on the equilibrium species and arsenic removal about arsenic-bearing ores from South of China were investigated by HSC Chemistry 5.0 thermodynamic analysis software. And some experiments were made to verify the thermodynamic analysis data. The results show that the increase of Ar and initial As content can improve arsenic removal due to the decrease of the partial pressure of O_2 . In the reducing atmosphere, arsenic removal requires an appropriate CO concentration of the system. When the CO concentration is high in the system, O_2 and CO_2 promote the arsenic removal by slaking down the strong reducing atmosphere. When the CO concentration is low, O_2 has a negative effect on the arsenic removal but the effect of CO_2 is feeble. A rise of temperature enhances the arsenic removal in any atmosphere. The experiment results are in good agreement with those of the thermodynamic analysis. But in the oxidizing or strong reducing atmosphere an appropriate arsenic removal can be obtained due to dynamic limit.

Key words: arsenic-bearing iron ores; arsenic removal; thermodynamic analysis

随着钢铁工业的迅速发展, 我国铁矿石资源日趋紧张, 一些复杂铁矿资源正在被大力开发利用^[1]。我国储藏了大量的含砷铁矿, 目前已探明的储量达 18.8 亿 t^[2]。但砷作为钢材中的有害元素, 对钢材性能可造成一系列不良影响。近年来, 研究人员采用焙烧和烧结等工艺对矿石预处理脱砷进行了研究^[3-6]。其中, 气态脱砷具有成本低廉、处理规模大及工艺简单等特点,

是开发利用含砷铁矿资源的有效途径^[7]。

然而, 铁矿石的砷含量均较低, 给实验研究带来了较大困难。热力学分析是研究矿石脱砷工艺的重要手段之一, 前人在该方面已进行了大量研究。例如, CHARCRABORTI 和 LYNCH^[4, 8]研究了 Fe-As-S-O 体系的平衡组成; NAKAZAWA 等^[6]研究了含砷铜矿石脱砷的热力学; CONTRERAS 等^[9]、KARIN 等^[10]及

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50774028)

收稿日期: 2010-08-09; 修订日期: 2010-11-20

通信作者: 张淑会, 副教授, 博士; 电话: 0315-2592155; E-mail: zhang_shts@163.com

DÍAZ-SOMOANO 和 MARTÍNEZ-TARAZONA^[11]研究了砷在烟气中的分布规律; WU 和 BARTON^[12]研究了金属氧化物对砷的吸附作用。本文作者通过热力学计算分析不同气氛和温度条件对华南含砷铁矿石中砷平衡组成及脱砷率的影响, 并通过实验进行验证, 为获得适宜的铁矿石脱砷工艺参数提供理论依据。

1 气化脱砷的热力学基础

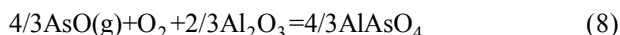
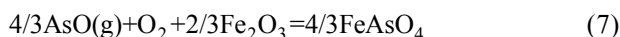
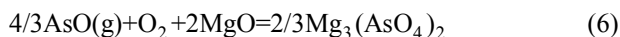
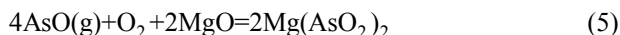
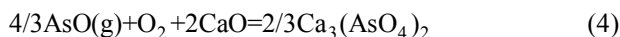
吕庆等^[3]指出, 华南含砷铁矿石中砷主要以 FeAsS 形式存在。根据已有的热力学数据可知, FeAsS 在 220 °C 下可发生如下离解反应:



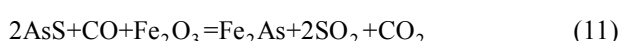
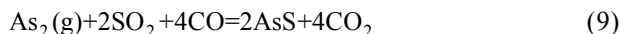
在弱氧化性气氛中, $\text{As}_2(\text{g})$ 可被氧化为 AsO 气体, 如式(2)所示:



但是, 若 O_2 分压 $p(\text{O}_2)$ 过高及 CaO、 Al_2O_3 、MgO 和 Fe_2O_3 存在, 砷容易被氧化为固态砷酸盐, 如式(3)~(8)所示:



在还原性气氛中, 部分 $\text{As}_2(\text{g})$ 经过反应(9)形成 AsS 气体。但若还原性气氛过强, 砷容易形成固态砷化铁, 如式(10)~(11)所示:



由此可知, 气化脱砷需严格控制体系的气氛, $p(\text{O}_2)$ 、 $p(\text{CO})$ 过高或过低均不利于脱砷。图 1 所示为采用文献[13~14]中的热力学数据绘制的 Fe-As-O 和 Ca-As-O 系及 Mg-As-O 和 Al-As-O 系叠加的优势区图。对于 Fe-Ca-As-O 系(见图 1(a)), 在低温及较高 $p(\text{O}_2)$ 条件下, FeAsO_4 、 $\text{Fe}_3(\text{AsO}_4)_2$ 及 $\text{Ca}(\text{AsO}_2)_2$ 为稳定相; 随着温度的升高, $\text{Fe}_3(\text{AsO}_4)_2$ 和 $\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2$ 分

别分解为 Fe_3O_4 及 CaO。其中, 高温下砷酸铁较砷酸钙更容易分解。若 $p(\text{O}_2)$ 过低, 砷以固态 FeAs 及 FeAs_2 形式存在, 升高温度或提高 $p(\text{O}_2)$ 均能降低砷化铁的稳定。图 1(b)表明, Mg-Al-As-O 系与 Fe-Ca-As-O 系的性质较为接近, 提高温度或降低 $p(\text{O}_2)$ 均有利于砷酸盐的分解, 但需防止 AlAs 的生成。图 2 所示为反应(3)~(8)在不同温度下对应的平衡氧分压, 假设含砷铁矿石中的砷全部形成 AsO 气体, 气体总含量为 1 kmol, 即 $\lg[p(\text{AsO})/p^\ominus] = -3.425$ ($p^\ominus$ 为标准态压力)。由图 2 可知, 随着温度的升高, 砷酸盐的稳定性降低, 平衡氧分压升高。其中, 600~1 200 °C 时, $\text{Ca}(\text{AsO}_2)_2$ 及 $\text{Mg}(\text{AsO}_2)_2$ 的稳定性最高。但随着温度的升高, 二者的分解趋势加大。1 200 °C 以上时, 反应(4)及(8)的平衡氧分压最低, 即 $\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2$ 及 AlAsO_4 的稳定性最高。其中, FeAsO_4 在温度为 600~1 400 °C 时的稳定性最差。为防止脱砷过程固态砷酸盐的生成, 体系的氧

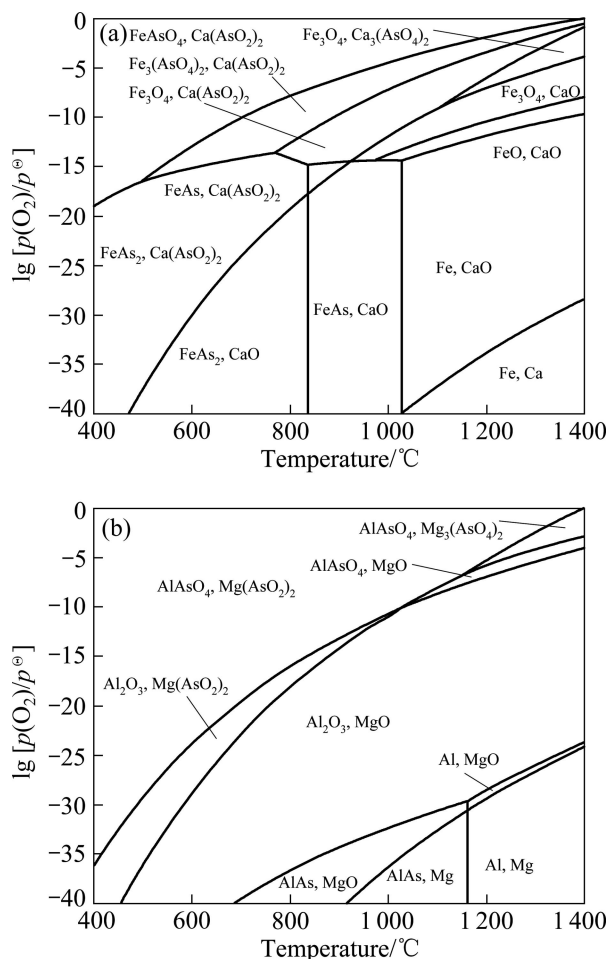


图 1 $\lg[p(\text{As})/p^\ominus] = -7$ 时 Fe-As-O 和 Ca-As-O 系及 Mg-As-O 和 Al-As-O 系叠加的优势区图

Fig.1 Overlapped predominance area phase diagrams of Fe-As-O, Ca-As-O (a) and Mg-As-O, Al-As-O (b) systems at $\lg[p(\text{As})/p^\ominus] = -7$

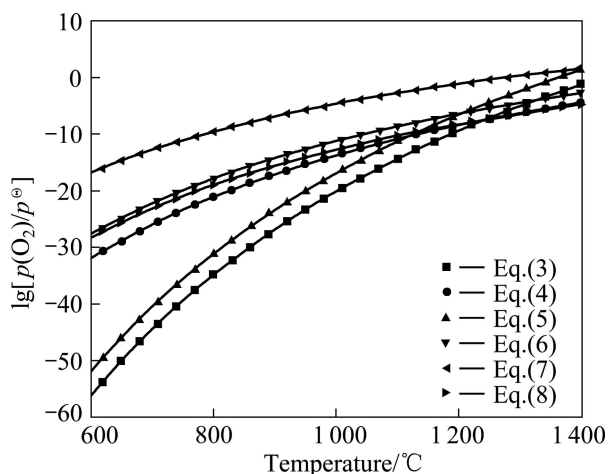


图2 在温度为600~1400℃、 $\lg[p(\text{AsO})/p^\ominus]=-3.425$ 条件下反应(3)~(8)的平衡氧分压

Fig.2 Equilibrium oxygen partial pressure of Eqs.(3)~(8) at 600~1400℃ and $\lg[p(\text{AsO})/p^\ominus]=-3.425$

分压须低于反应(3)~(8)的最低平衡氧分压。

由上述分析可知,升高温度有利于脱砷,但气氛对脱砷的影响较为复杂。由于热力学参数状态图并未考虑各个元素间的相互作用关系,很难确定含砷铁矿石的最佳脱砷气氛。

2 热力学平衡计算原理

采用 HSC Chemistry 5.0 软件中的 Equilibrium compositions 组件进行热力学平衡计算^[15]。HSC Chemistry 是芬兰 Outokumpu 研究中心针对化学反应平衡计算开发的集成热力学数据库软件,包括15000多种无机物热力学性质的热力学数据库和多元多相平衡计算软件。其理论基础为体系总吉布斯自由能最小法^[16]。

假设体系有 N_D 个独立组元和 N_U 个非独立组元,包括 N_i 种元素,分布在 P 个相中,进行了 R 次反应。在第 j 相中,独立组元 D 和非独立组元 U 的摩尔分数分别为 $x_{D,j}$ 和 $x_{U,j}$,化学位分别为 $\mu_{D,j}$ 和 $\mu_{U,j}$,则体系的总吉布斯自由能 G 为

$$G = \sum_{D=1}^{N_D} \sum_{j=1}^P x_{D,j} \mu_{D,j} + \sum_{U=1}^{N_U} \sum_{j=1}^P x_{U,j} \mu_{U,j} \quad (12)$$

根据物料平衡,第 e 种元素在体系中的总摩尔分数 x_e 应等于各组元中该元素的摩尔分数之和:

$$G = \sum_{D=1}^{N_D} \sum_{j=1}^P x_{D,j} \alpha_{D,e} + \sum_{U=1}^{N_U} \sum_{j=1}^P x_{U,j} \alpha_{U,e} \quad (13)$$

式中: $\alpha_{D,e}$ 和 $\alpha_{U,e}$ 分别代表独立组元和非独立组元中第 e 种元素的原子数。在恒温、恒压及物料平衡的前提下,体系平衡的条件为总吉布斯自由能达到最小值(即 $G=G_{\min}$)。

取含砷铁矿石10 kg,其化学成分参见文献[3]。计算初始条件如表1所列,平衡压力为 1×10^5 Pa。为了直观反映不同条件对气化脱砷的影响,引入平衡脱砷率概念,按下式计算:

$$R(\text{As}) = \sum_{i=1}^n \frac{a_i N_i(\text{As})}{N_{\text{init}}(\text{As})} \times 100\% \quad (14)$$

式中: $R(\text{As})$ 代表平衡脱砷率(摩尔分数,%), $N_{\text{init}}(\text{As})$ 代表矿石的初始As含量(kmol); $N_i(\text{As})$ 代表平衡状态下气态砷化物 i 的摩尔数; a_i 代表砷化物 i 中的砷原子数。

表1 平衡计算初始条件

Table 1 Initial condition for equilibrium analysis

Species	Al ₂ O ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	Fe ₃ O ₄	MgO	MnO
Amount/mol	2.65	3.13	10.0	26.7	4.05	0.789
Species	MnO ₂	SiO ₂	FeS	FeAsS	As ₂ S ₃	
Amount/mol	0.338	17.100	2.13	0.300	0.038	

3 计算结果及分析

3.1 惰性气氛

图3所示为含砷铁矿石在1 kmol Ar气氛及温度为400~1200℃时砷化物的平衡组成。由图3可知,当温度低于800℃时,砷主要以 $\text{Mg}(\text{AsO}_2)_2$ 形式存在;600℃以上时, AlAsO_4 逐渐取代 $\text{Mg}(\text{AsO}_2)_2$ 成为平衡产物;气态 $\text{AsO}(\text{g})$ 的生成量极少,1100~1200℃时其含量仅1%左右。而计算表明,在组成为0.1 kmol O₂及0.9 kmol Ar的混合气氛下,砷在温度为400~1200℃时均以固态砷酸盐形式存在,这与CHARCRABORTI和LYNCH^[4]得到的结论并不一致,该作者认为毒砂(FeAsS)在氧化性气氛下将以氧化砷形式气化。与惰性气氛的情况相比,毒砂在弱氧化性气氛($p(\text{O}_2)/p^\ominus=0.1$)下可获得更高的脱砷率。NAKAZAWA等^[6]对含砷铜矿石(砷含量为5.3%,质量分数)脱砷的热力学进行模拟,结果亦表明,当

$p(\text{O}_2)/p^\ominus$ 小于 0.55 时, 增加 O_2 能促进脱砷。而姜涛等^[5]对含砷铁矿石(砷含量为 0.344%, 质量分数)的脱砷进行了研究, 结果表明, 当氧含量 4%~9%(质量分数)时, 脱砷率随体系 O_2 的增加而降低。由此可知, 矿石中初始 As 含量对气化脱砷有重要影响。

通过计算得到 Ar 及初始 As 含量对脱砷率的影响, 结果如图 4 所示。由图 4 可知, 800 °C 以上, 含砷铁矿石的脱砷率随着 Ar 及初始 As 含量的增加而升高。其中, 初始 As 含量对脱砷率的影响较大, 而 Ar 含量的影响较小。图 5 所示为图 4 对应条件下体系的氧分压。由图 5 可知, 在相同温度下, 随着铁矿石中

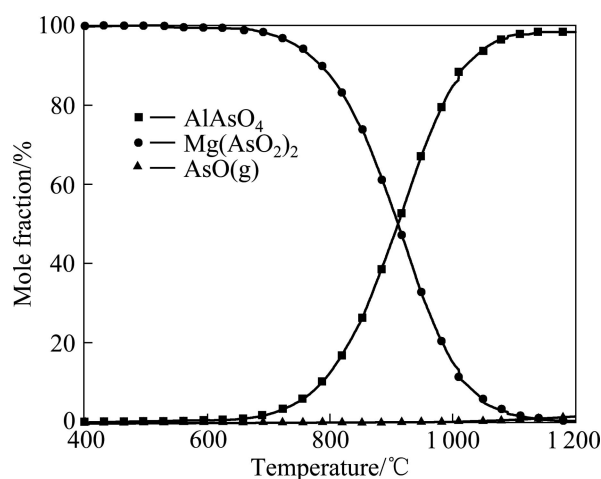


图 3 1 kmol Ar 气氛、温度为 400~1 200 °C 时砷化物的平衡组成

Fig.3 Equilibrium compositions for arsenic in 1 kmol Ar at 400~1 200 °C

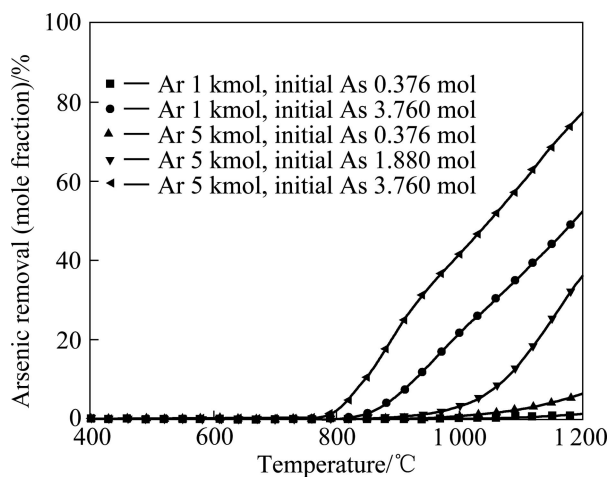


图 4 400~1 200 °C 下 Ar 及初始 As 含量对含铁矿石脱砷率的影响

Fig.4 Effects of Ar and initial As contents on arsenic removal of arsenic-bearing iron ores at 400~1 200 °C

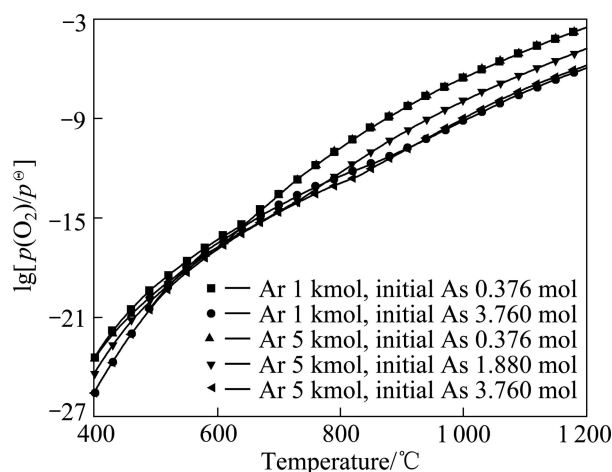


图 5 400~1 200 °C 下 Ar 及初始 As 含量对体系氧分压的影响

Fig.5 Effects of Ar and initial As contents on oxygen partial pressure of system at 400~1 200 °C

初始 As 含量的增加, 体系的氧分压明显降低; 而 Ar 含量对体系氧分压的影响很小。由此可得出, 含砷铁矿石初始 As 含量较低, O_2 容易将 $\text{AsO}(\text{g})$ 氧化为砷酸盐形式, 不利于脱砷, 如式(3)~(8)所示。

图 6 所示为 5 kmol Ar、初始砷含量为 3.76 mol 及温度为 400~1 200 °C 条件下砷化物的平衡组成。由图 6 可知, 其主要脱砷产物为 $\text{As}_2(\text{g})$, 其次为 $\text{AsO}(\text{g})$ 及 AlAsO_4 , 即此条件下脱砷过程主要依靠反应(1)完成。

3.2 还原性气氛

图 7 所示为含砷铁矿石在组成为 0.1 kmol CO 和 0.9 kmol Ar 的混合气氛及 400~1 200 °C 下砷化物的平衡组成。由图 7 可知, 400~600 °C 时, 砷主要以 FeAs 形式存在, 其次为 FeAs_2 及 $\text{Mg}(\text{AsO}_2)_2$; 600~900 °C 时, $\text{Mg}(\text{AsO}_2)_2$ 及气态 $\text{As}_2(\text{g})$ 成为主要平衡产物; 900~1 200 °C 时, 砷主要以 $\text{As}_2(\text{g})$ 及 $\text{AsS}(\text{g})$ 形式存在, $\text{Mg}(\text{AsO}_2)_2$ 含量逐渐降低至消失, $\text{AsO}(\text{g})$ 含量略微增加。

图 8 所示为含砷铁矿石在温度为 1 100 °C、CO 及 Ar 混合气体总含量为 1 kmol 的条件下, CO 含量对砷化物平衡组成的影响。当 CO 含量低于 3% 时, 砷主要以 AlAsO_4 形式存在, 同时伴随少量 $\text{Mg}(\text{AsO}_2)_2$ 及气态 $\text{AsO}(\text{g})$; 随着 CO 含量的增加, AlAsO_4 及 $\text{AsO}(\text{g})$ 逐渐被还原成 $\text{As}_2(\text{g})$ 和 $\text{AsS}(\text{g})$ 。当 CO 含量为 5%~17% 时, 随着 CO 含量的增加, 体系中 $\text{As}_2(\text{g})$ 的含量逐渐增加, 而 $\text{AsS}(\text{g})$ 的含量逐渐降低。当 CO 含量超过 17% 时, 过强的还原性气氛将气态砷还原成 FeAs 形式。

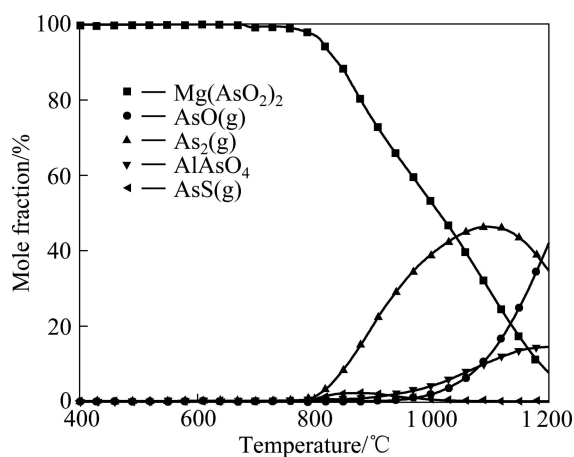


图 6 5 kmol Ar、初始 As 含量 3.76 mol 及 400~1 200 °C 条件下砷化物的平衡组成

Fig.6 Equilibrium compositions for arsenic in conditions of 5 kmol Ar, 3.76 mol As and 400–1 200 °C

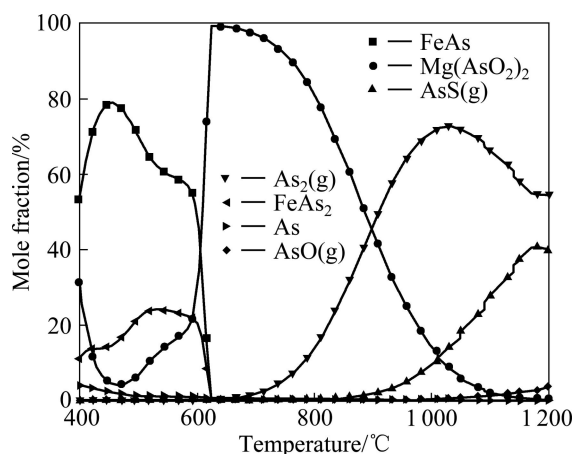


图 7 0.9 kmol Ar、0.1 kmol CO 及 400~1 200 °C 条件下砷化物的平衡组成

Fig.7 Equilibrium compositions of arsenic in conditions of 0.9 kmol Ar, 0.1 kmol CO and 400–1 200 °C

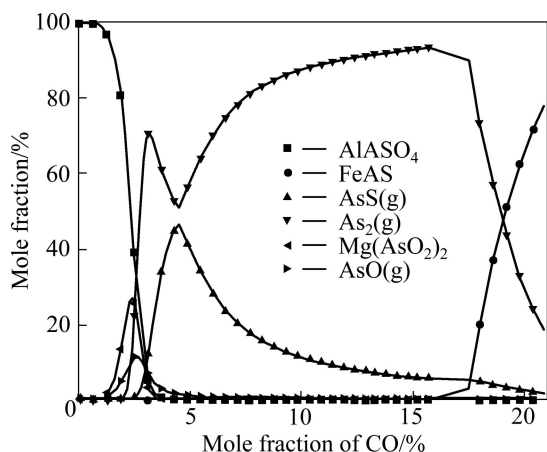


图 8 1 100 °C 和不同 CO 含量下砷化物的平衡组成

Fig.8 Equilibrium compositions of arsenic in conditions of different CO concentrations and 1 100 °C

含砷铁矿石在 900~1 200 °C 及不同 CO 含量下的脱砷率如图 9 所示。当 CO 含量超过 2% 时, 随着 CO 含量的增加, 脱砷率均迅速上升; 当 CO 含量为 3%~5% 时, 获得最大脱砷率。继续增加 CO, 脱砷率首先在一定范围内保持不变, 随后迅速下降。在相同 CO 含量条件下, 提高温度有利于脱砷。对于图 9 左侧区域, CO 含量较低, 还原性气氛较弱, 砷以固态 $\text{Mg}(\text{AsO}_2)_2$ 及 AlAsO_4 形式存在, 提高温度有利于固态砷酸盐的分解(见图 1 和 2)。对于图 9 右侧区域, CO 含量较高, 还原性气氛较强, 砷主要以固态 FeAs 形式存在(见图 6)。提高温度一方面能降低砷化铁的稳定性, 同时也能提高体系的氧分压, 抑制强还原性气氛, 有利于脱砷(见图 1(a)和图 5)。

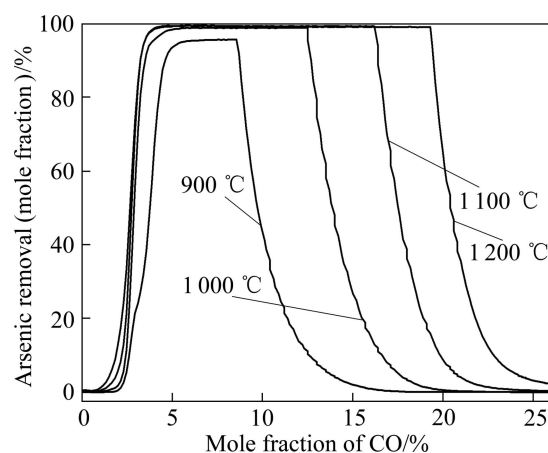
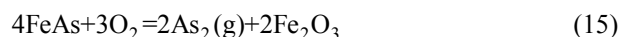


图 9 900~1 200 °C 时不同组成 CO-Ar 混合气氛对含砷铁矿石脱砷率的影响

Fig.9 Effect of CO-Ar mixed atmosphere on arsenic removal of arsenic-bearing iron ores at 900–1 200 °C

3.3 弱氧化还原性气氛

含砷铁矿石在 1 100 °C、 O_2 -CO-Ar 混合气氛下的脱砷率如图 10(a)所示。与 CO-Ar 混合气氛下的脱砷规律类似, 随着 CO 含量的增加, 脱砷率迅速上升至最大值, 随后保持稳定; 继续增加 CO 含量, 脱砷率逐渐降低至 0。当 CO 含量较低及相同 CO 含量下, 脱砷率随着 O_2 的增加而降低; 而当 CO 含量较高时, 砷以 FeAs 形式存在。 O_2 能削弱体系的还原性气氛, 将 FeAs 氧化为 $\text{AsO}(\text{g})$ 及 $\text{As}_2(\text{g})$, 分别如式(2)和(15)所示。



当 CO 含量较高及相同 CO 含量下, 脱砷率随着 O_2 的增加而增加。因此, 获得最大脱砷率需适宜的 O_2 与 CO 含量范围。由图 10(a)可知, 二者呈较好的线性关系, CO 含量(摩尔分数)为: $0.051 + 2.638x(\text{O}_2) <$

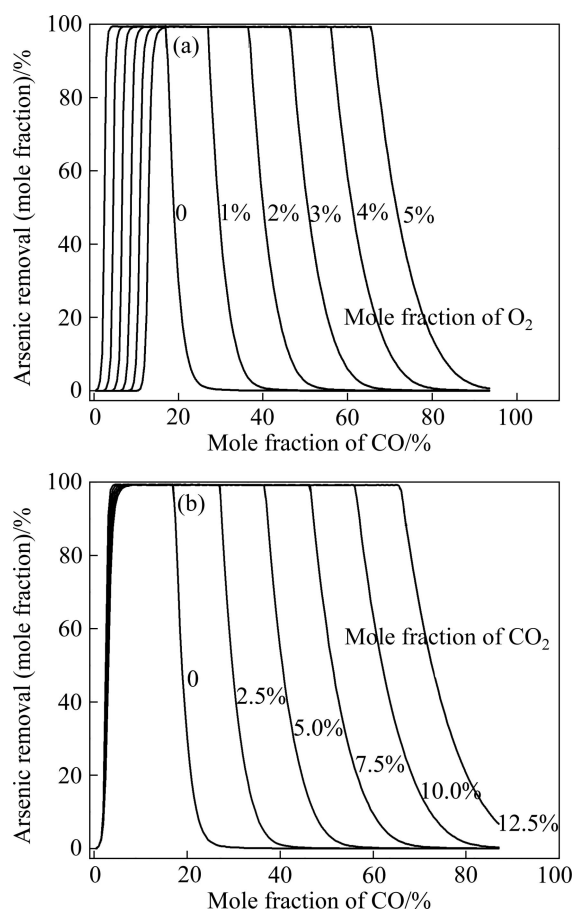


图10 1100℃及不同组成的O₂-CO-Ar及CO₂-CO-Ar混合气氛对含砷铁矿石脱砷率的影响

Fig.10 Effects of O₂-CO-Ar(a) and CO₂-CO-Ar(b) mixed atmosphere on arsenic removal of arsenic-bearing iron ores at 1100 °C

$x(\text{CO}) < 0.171 + 9.673 x(\text{O}_2)$ 。其中, $x(\text{O}_2)$ 表示体系中O₂的摩尔分数。

图10(b)表明, CO₂-CO-Ar气氛下的脱砷规律与O₂-CO-Ar气氛存在一定差异。由于CO₂的氧化能力较弱, 当CO含量较低时, CO₂几乎不阻碍脱砷; 而当CO含量较高时, CO₂与O₂可起到相同的作用, 促进脱砷。CO₂-CO-Ar气氛件下获得最大脱砷率的CO含量(摩尔分数)为: $0.072 < x(\text{CO}) < 0.171 + 3.914 x(\text{CO}_2)$ 。其中, $x(\text{CO}_2)$ 表示体系中CO₂的摩尔分数。

4 实验验证

为验证热力学分析方法的可靠性, 对含砷铁矿石进行脱砷试验。试验方法参见文献[3], 其中, 所用CO和Ar均为标准气体(纯度>99.9%)。以Ar充当平

衡气体, 混合气体总流量保持200 L/h, 恒温时间15 min, 试验在 1.013×10^5 Pa下进行。由于全铁(Fe_T)含量在高温焙烧过程中不因挥发而损耗, 因此, 根据反应前、后试样中Fe_T及As的含量, 按式(16)计算脱砷率:

$$\eta(\text{As}) = \left[1 - \frac{w(\text{Fe}_T)_b w(\text{As})_a}{w(\text{Fe}_T)_a w(\text{As})_b} \right] \times 100\% \quad (16)$$

式中: $\eta(\text{As})$ 为脱砷率(%); $w(\text{Fe}_T)_b$ 和 $w(\text{Fe}_T)_a$ 分别代表反应前、后试样的全铁含量(质量分数, %); $w(\text{As})_b$ 和 $w(\text{As})_a$ 分别代表反应前、后试样的砷含量(质量分数, %)。

图11所示为含砷铁矿石在600~1200℃、不同CO及O₂含量下的脱砷率。前面的热力学分析表明, 氧化性气氛下砷主要以砷酸盐形式存在, 不利于脱砷。但实验研究表明, 含砷铁矿石在氧化性气氛下仍可获得一定的脱砷率。这是因为, 砷在铁矿石中的脱出过程主要经历了气化(反应(1))、氧化(反应(2))和固化(反应(3)~(8))3个阶段。气化反应(1)在220℃以上即发生, 高温下砷的挥发速率明显加快, 同时, 少量O₂的存在还能促进砷的气化。与反应(1)相比, 固砷反应(3)~(8)的速率较慢。由于反应后试样的砷含量较低以及铁矿石中杂质元素干扰等因素, 用实验很难准确测定未反应FeAsS与生成砷酸盐的含量, 为此, 无法对反应(1)~(8)进行动力学研究。LI等^[17]及STERLING和HELBLE^[18]指出, 反应(3)受温度的影响较大, 砷酸钙在高温下的生成速率较快。这也解释了600~750℃时, 气氛对脱砷率的影响较小, 而750~1000℃和不同气氛下脱砷率差异明显, O₂对脱砷表现出明显的抑制作

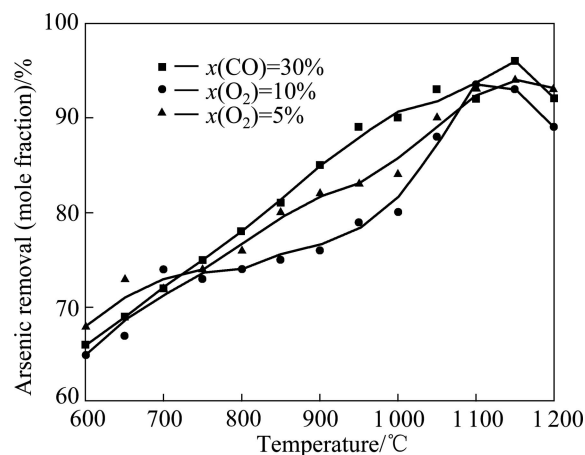


图11 400~1200℃及CO和O₂含量对含砷铁矿石脱砷率的影响

Fig.11 Effect of mole fractions of CO and O₂ on arsenic removal of arsenic-bearing iron ores at 400~1200 °C

用。当温度超过 1 050 ℃时,高温下砷酸盐的分解趋势较大,氧化性气氛不再阻碍脱砷;当温度为 1 150~1 200 ℃,脱砷率出现不同程度的下降。高温下铁矿石出现收缩变形,同时伴随低共熔液相的生成,不利于气态砷的扩散及挥发,反应的动力学条件变差,因此,脱砷率下降。

由于 900 ℃下气氛对脱砷率的影响最大,因此,在该温度下研究了不同组成的还原性气氛对脱砷率的影响,结果如图 12 所示。对于 CO-Ar 气氛,当 CO 含量由 0 增加至 10%,脱砷率迅速上升;当 CO 含量为 10%~40%,脱砷率略微增加;继续增加 CO 含量,脱砷率逐渐降低。热力学分析表明,As₂(g)及 AsS(g)仅稳定存在于弱还原性气氛中,否则将发生反应(10)和(11),形成固态砷化铁。但由于动力学条件的限制,实验中仅少量的砷被还原为 FeAs,随着 CO 含量的增加,脱砷率缓慢降低。对于 CO₂-CO-Ar 及 O₂-CO-Ar 气氛,实验结果与热力学分析吻合较好。

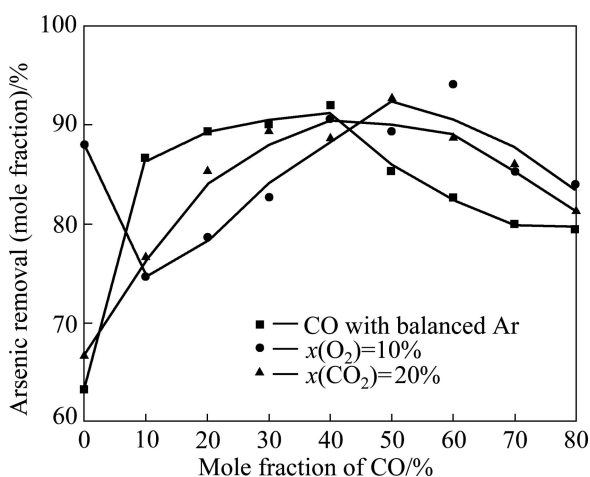


图 12 900 ℃下不同组成还原性气氛对含砷铁矿石脱砷率影响

Fig.12 Effect of reduction atmosphere on arsenic removal of arsenic-bearing iron ores at 900 ℃

5 结论

1) 运用 HSC Chemistry 5.0 软件研究了含砷铁矿石在不同条件下的平衡组成。惰性气氛下,砷主要以 AlAsO₄ 及 Mg(AsO₂)₂ 形式存在;还原性气氛下,温度及 CO 含量对平衡组成均有影响。当 CO 含为量 0.1 kmol 时,随着温度升高,主要平衡产物含量由高到低的顺序为 FeAs、Mg(AsO₂)₂、As₂(g)和 AsS(g)。1 100 ℃

下,随着 CO 含量的增加,主要平衡产物含量由高到低的顺序为 AlAsO₄、As₂(g)和 FeAs。

2) 热力学分析表明, O₂ 不利于脱砷。惰性气氛下,增加 Ar 及初始 As 含量能降低体系的氧分压,促进脱砷。还原性气氛下,脱砷需适宜的 CO 含量。当 CO 含量较高时,砷被还原成固态 FeAs 形式, O₂ 及 CO₂ 能削弱体系的强还原性气氛,促进脱砷;当 CO 含量较低时, O₂ 的存在不利于脱砷,但 CO₂ 不构成影响。升高温度既有利于砷酸盐的分解,同时能抑制砷化铁的生成,有利于脱砷。

3) 含砷铁矿石在氧化性气氛下仍可获得一定的脱砷率。这是由于砷的气化反应速率较快、而固相反应速率较慢造成的,但 O₂ 在脱砷过程中仍表现出抑制作用。还原性气氛下的脱砷规律与热力学分析结果基本吻合。但由于动力学条件的限制,强还原性气氛下,气态砷并不能被全部还原为砷化铁,随着 CO 含量的增加,脱砷率缓慢降低。

REFERENCES

- [1] 张泾生. 我国铁矿资源开发利用现状及发展趋势[J]. 钢铁, 2007, 42(2): 1-6.
ZHANG Jing-sheng. Status and trend of exploitation and utilization of iron ore resources in China [J]. Iron & Steel, 2007, 42(2): 1-6.
- [2] 姚培慧. 中国铁矿志[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1993, 35.
YAO Pei-hui. Records of China's iron ores [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1993: 35.
- [3] 吕庆, 张淑会, 胡晓. 含砷铁矿石烧结过程脱砷的实验研究[J]. 钢铁, 2010, 45(6): 7-11.
LÜ Qing, ZHANG Shu-hui, HU Xiao. Experimental study on removal arsenic in iron ore with arsenic sintering process [J]. Iron & Steel, 2010, 45(6): 7-11.
- [4] CHARCRABORTI N, LYNCH D C. Thermodynamics of roasting arsenopyrite[J]. Metallurgical and Materials Transactions B, 1982, 14(2): 239-251.
- [5] 姜涛, 黄艳芳, 张元波, 韩桂洪, 李光辉, 郭宇峰. 含砷铁精矿球团预氧化-弱还原焙烧过程中砷的挥发行为[J]. 中南大学学报: 自然科学版, 2010, 41(1): 1-7.
JIANG Tao, HUANG Yan-fang, ZHANG Yuan-bo, HAN Gui-hong, LI Guang-hui, GUO Yu-feng. Behavior of arsenic in arsenic-bearing iron concentrate pellets by preoxidizing-weak reduction roasting process [J]. Journal of Central South University: Science and Technology, 2010, 41(1): 1-7.
- [6] NAKAZAWA S, YAZAWA A, JORGENSEN F R A. Simulation of the removal of arsenic during the roasting of

- copper concentrate[J]. Metallurgical and Materials Transactions B, 1999, 30(3): 393–401.
- [7] 胡晓, 吕庆, 张淑会. 含砷铁矿石脱砷研究现状[J]. 钢铁研究, 2010, 38(4): 47–51.
- HU Xiao, LÜ Qing, ZHANG Shu-hui. A review on arsenic removal from arsenic-bearing iron ores[J]. Research on Iron and Steel, 2010, 38(4): 47–51.
- [8] CHARCRA BORTI N, LYNCH D C. Thermodynamic analysis of the As-S-O vapor system[J]. Canadian Metallurgical Quarterly, 1985, 24(1): 39–45.
- [9] CONTRERAS M L, AROSTEGUI J M, ARMESTO L. Arsenic interactions during co-combustion processes based on thermodynamic equilibrium calculations[J]. Fuel, 2009, 88(3): 539–546.
- [10] KARIN L, ANDERS N, RAINER B. Trace element speciation in combustion processes — Review and compilations of thermodynamic data[J]. Fuel Processing Technology, 2007, 88(11): 1061–1070.
- [11] DÍAZ-SOMOANO M, MARTÍNEZ-TARAZONA M R. Trace element evaporation during coal gasification based on a thermodynamic equilibrium calculation approach[J]. Fuel, 2003, 82(2): 137–145.
- [12] WU C Y, BARTON T. A thermodynamic equilibrium analysis to determine the potential sorbent materials for the control of arsenic emissions from combustion sources[J]. Environmental Engineering Science, 2001, 18(3): 177–190.
- [13] BARIN I. Thermodynamic data of pure substances[M]. New York: VCH, 1995: 19, 418, 677, 994.
- [14] GONZALEZ-ALVAREZ D, GRØNVOLD F, FALK B, WESTRUM E, BLACHNIK R, KUDERMANN G. FeAs: Heat capacity, enthalpy increments, other thermodynamic properties from 5 to 1350 K, and magnetic transition[J]. The Journal of Chemical Thermodynamics, 1989, 21(4): 363–373.
- [15] ROINE A. User's guide. Outokumpu HSC chemistry for windows-chemical reaction equilibrium software with extensive thermodynamic data base[M]. Pori: Outokumpu Research OY, 2002: 1–39.
- [16] 周勇, 李正邦. V_2O_5 直接合金化的热力学分析[J]. 钢铁钒钛, 2006, 27(4): 38–42.
- ZHOU Yong, LI Zheng-bang. Thermodynamic analysis on direct alloying of V_2O_5 [J]. Iron Steel Vanadium Titanium, 2006, 27(4): 38–42.
- [17] LI Yu-zhong, TONG Hui-ling, ZHUO Yu-qun, LI Yan, XU Xu-chang. Simultaneous removal of SO_2 and trace As_2O_3 from flue gas: Mechanism kinetics study and effect of main gases on arsenic capture[J]. Environmental Science and Technology, 2007, 41(8): 2894–2900.
- [18] STERLING R O, HELBLE J J. Reaction of arsenic vapor species with fly ash compounds kinetics and speciation of the reaction with calcium silicates[J]. Chemosphere, 2003, 51(10): 1111–1119.

(编辑 陈卫萍)