

文章编号: 1004-0609(2005)04-0603-05

结晶型砷酸镍的合成^①

袁铁锤¹, 周科朝¹, Y. F. Jia², G. P. Demopoulos²

(1. 中南大学 粉末冶金国家重点实验室, 长沙 410083;

2. Department of Mining, Metals and Materials Engineering, McGill University, Montreal, QC H3A 2B2, Canada)

摘要: 为了处理在冶金过程中产生的高镍、砷废液, 通常用碱中和废液以形成砷酸镍化合物。采用稀释法在 pH 值为 7, $n(\text{Ni}) : n(\text{As}) = 1.5$, 反应温度为 22 ℃, 反应时间为 2 h 的条件下合成了具有较低溶解度的砷酸镍化合物。X 射线衍射分析表明产物为结晶型砷酸镍, 热重分析和化学分析得出其化学分子式为 $\text{Ni}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, 合成的结晶型砷酸镍产物为晶粒尺寸为 5~20 μm 的球形颗粒。

关键词: 结晶型砷酸镍; 合成; 间断法; 连续法; 稀释

中图分类号: TF 111.34

文献标识码: A

Synthesis of crystalline annabergite

YUAN Tiechui¹, ZHOU Kechao¹, Y. F. Jia², G. P. Demopoulos²

(1. State Key Laboratory for Powder Metallurgy,

Central South University, Changsha 410083, China;

2. Department of Mining, Metals and Materials Engineering,

McGill University, Montreal, QC H3A 2B2, Canada)

Abstract: Both crystalline and amorphous nickel arsenate compounds may form in the alkaline neutralized waste water containing high concentration of nickel(II) and arsenic(V). The low solubility crystalline annabergite is synthesized by diluting under the conditions of $n(\text{Ni}) / n(\text{As}) = 1.5$, pH = 7 and $\theta = 22$ ℃ for 2 h. The results show that the composite is $\text{Ni}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ through TGA and chemical analysis, and the crystalline annabergite is spherical grain with size of 5~20 μm.

Key words: crystalline annabergite; synthesis; stepwise process; continuous process; diluting

砷主要以硫化物、氧化物和砷酸盐等形式广泛地存在于多种金属矿物中, 如镍矿、金矿和铀矿, 这些含砷金属矿物在冶金处理过程中经常进入到溶液和废渣中^[1]。由于砷具有剧毒, 因此必须对它进行固定处理以免污染环境。通常采用石灰中和并添加铁共沉淀的方法来处理含砷废水, 铁和其它金属离子, 如 Ni(II) 和 Co(II) 与砷反应形成砷酸盐副产物, 在高 Fe(III) 浓度情况下, As(V) 被吸附到针铁矿表面, Fe(III) 和 As(V) 共沉淀形成非晶态砷酸铁^[2, 3]。相对于砷酸铁(包括砷酸亚铁和砷

酸铁(III)^[4-10]) 的研究而言, 砷酸镍化合物的研究则非常有限, 已有报道^[11] 研究过砷酸镍-砷酸钴-砷酸镁体系。也有人在 H_3AsO_4 中加入 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 以研究砷酸镍($\text{NiAs} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 体系) 的稳定性和溶解度^[12], 但对结晶型砷酸镍的合成和性能的研究尚未见报道。用碱直接中和 Ni(II) 盐和 As(V) 盐溶液通常形成无定形砷酸镍, 由于无定形产物具有很高的溶解度, 不能达到固定砷和防止环境污染的目的, 因此本文作者尝试了 3 种不同的合成方法, 确定了一种可以合成结晶型砷酸镍的方法, 并在后续

① 收稿日期: 2004-06-15; 修订日期: 2005-01-04

作者简介: 袁铁锤(1968-), 男, 博士研究生。

通讯作者: 周科朝, 教授; 电话: 0731-8836264; 传真: 0731-8710855; E-mail: zhokechao@mail.csu.edu.cn

的工作中研究了结晶型产物的溶解度。

1 实验

实验溶液为以 $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (AR) 和 $\text{Na}_2\text{-HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (AR) 按不同的摩尔比配制成的混合液。采用荷兰 Applicon 公司生产的 2 L 玻璃钢自动反应器, 该反应器配备有可调速搅拌器以及自动控温和 pH 值装置。

样品的表征采用 Philips PW1710 X 射线衍射仪, $\text{Cu K}\alpha$ 靶, $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ 电压为 40 kV, 电流为 20 mA, 扫描范围为 $10^\circ \sim 100^\circ$, 扫描速度为 $0.4 (^\circ)/\text{s}$ 。

样品经酸溶以后, 其元素的质量分数采用美国 Thermo Elemental 公司 Irisadvantate 1000 型 ICP 化学分析仪分析。

1.1 间断(缓慢)升高 pH 值合成法

间断(缓慢)升高 pH 值合成法是采用间断(缓慢)升高混合溶液 pH 值的方法进行合成反应。溶液的初始 pH 值小于 2, 反应温度为 75°C , 部分实验中加入 MgO 和 Fe_2O_3 作为晶种。图 1 所示为间断(缓慢)升高混合溶液 pH 值合成法的 pH 值与反应时间的关系。合成的固体产物经过滤洗涤后, 于 80°C 下干燥 24 h。

1.2 连续(快速)升高 pH 值合成法

连续(快速)升高 pH 值合成法是在一定温度下将不同摩尔比 ($n(\text{Ni})/n(\text{As})$) 混合液的 pH 值在 5~20 min 内迅速升高到预定 pH 值, 继续反应 6 h 后过滤分离, 产物经洗涤后于 80°C 干燥 24 h。

1.3 恒 pH 值下稀释合成法

将 400 mL 0.15(mol/L) Ni(II) -0.1(mol/L)

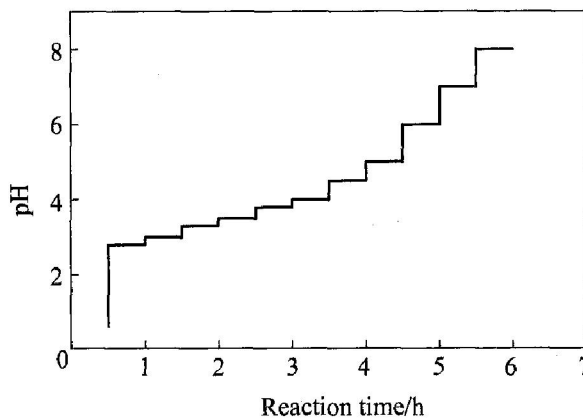


图 1 pH 值与反应时间的关系

Fig. 1 Relationship between pH and reaction time

As(V) 混合液(初始 $\text{pH} < 2.0$)以 10 mL/min 的速度缓慢加入到预先调好 pH 值的 800 mL 去离子水中, 混合过程中始终控制 pH 为设定值, 在 22°C 时待所有混合液添加完毕(约 15 min)后继续反应 2 h。反应物经过滤、洗涤后于 80°C 干燥 24 h 后得到固相产物。

2 结果与讨论

表 1 所列为间断(缓慢)升高 pH 值法合成磷酸镍的实验条件和固体产物分析结果。图 2 所示为合成产物的 X 射线衍射谱。

从表 1 和图 2 可知, 这种方法制备的磷酸镍产物为非晶态。无论 Ni(II) 的初始浓度和 pH 为何值, 合成的产物都为非晶态水合磷酸氢镍。添加了 Fe_2O_3 和 MgO 晶种后也未制备出结晶型产物, 而通过 X 射线衍射仪检测只出现晶种的特征峰。但在文献[13, 14]中, 在添加晶种的情况下采用间断(缓慢)升高 pH 值法合成了晶态磷酸铁。

表 2 所示为连续(快速)升高 pH 值法合成磷酸镍的分析结果。

表 1 75°C 下间断(缓慢)升高 pH 值法合成样品的分析结果

Table 1 Analysis results of nickel arsenate solids produced by step-wise (slow) neutralization at 75°C^*

Test No.	$c(\text{Ni(II)})/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	$n(\text{Ni})/n(\text{As})$	pH	Molecular formula	State
T1- 1	0.25	1	8.0	$\text{NiHAsO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Amorphous
T1- 2	0.50	1	8.0	$\text{NiHAsO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Amorphous
T1- 3	0.10	1	4.0	$\text{NiHAsO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	Amorphous (MgO as seed)
T1- 4	0.10	1	5.0	$\text{NiHAsO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	Amorphous (Fe_2O_3 as seed)
T1- 5	0.10	1	8.0	$\text{NiHAsO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	Amorphous (Fe_2O_3 as seed)

* —Neutralization time is 6 h.

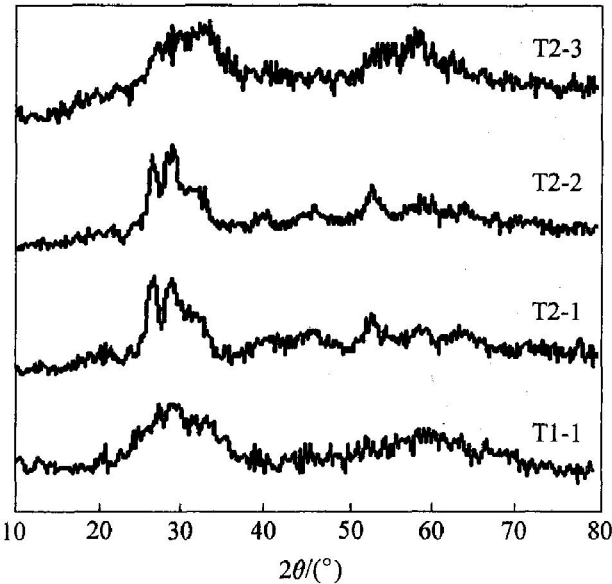


图 2 间断升高 pH 值法和连续升高 pH 值法产物的 X 射线衍射谱

Fig. 2 XRD patterns of representative precipitates produced by both stepwise (slow) and continuous (fast) increase of pH

实验发现, 75 ℃下合成固相产物亦非结晶型砷酸镍。间断升高 pH 值法合成的样品结晶状态稍好, 但其晶型依然较差。当混合液初始 $n(\text{Ni})/n(\text{As})$ 值等于或小于 1 时, pH 值为 3.5~8.0 时合成的产物为结晶较差的砷酸氢镍。由于产物所含的结晶水因 pH 值不同而异, 在 Nishimura 等^[12]的合成实验中, 当 pH 值小于 4 时, 产物为 $\text{NiHAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 混合液初始 $n(\text{Ni})/n(\text{As})$ 值为 2 时, 得到的

产物结晶状态也不好; 但当 pH 为 3.5 时, 产物为砷酸氢镍; 当 pH 值为 5.0 时, 产物可能是砷酸氢镍和水合砷酸镍的混合物; 当 pH 值为 8.0 时, 产物则可能为水合砷酸镍和氢氧化镍(34.2°时出现的峰值证明这一点)。

在恒 pH 值下稀释合成法中, 初始 $n(\text{Ni})/n(\text{As})$ 值为 1.5 时制得的合成产物性能主要依赖于 pH 值的变化。图 3 所示为不同 pH 值下制得的沉淀产物中 $n(\text{Ni})/n(\text{As})$ 值。图 4 所示为 X 射线衍射分析结果。

由图 3 和 4 可知, 在 pH 值为 6 的条件下得到产物的 $n(\text{Ni})/n(\text{As})$ 值为 1.18(< 1.5), 表明产

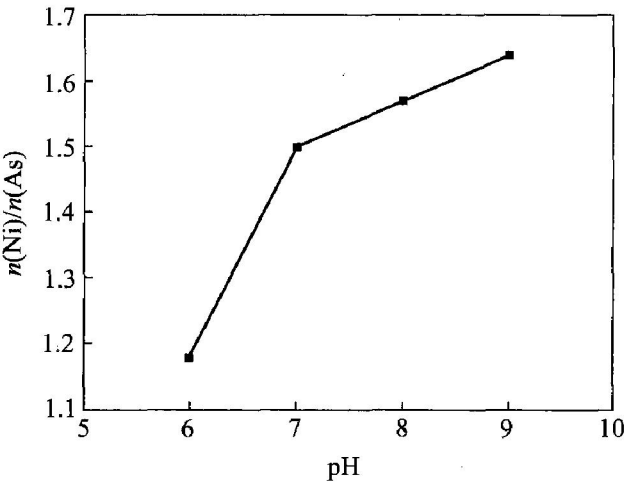


图 3 $n(\text{Ni})/n(\text{As})$ 与 pH 值的关系

Fig. 3 Relationship between $n(\text{Ni})/n(\text{As})$ and pH (in 0.15 mol/L Ni(II)-0.1 mol/L As(V))

表 2 75 ℃下连续(快速)升高 pH 值法合成样品的分析结果

Table 2 Analysis results of nickel arsenate solids produced by continuous (fast) neutralization at 75 ℃ (6 h reaction after 5~20 min neutralization)

Test No.	$c(\text{Ni(II)})/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	$n(\text{Ni})/n(\text{As})$	pH	Molecular formula	State
T2- 1	0.10	1.0	3.5	$\text{NiHAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Poor crystalline
T2- 2	0.10	1.0	5.0	$\text{NiHAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Poor crystalline
T2- 3	0.10	1.0	8.0	$\text{NiHAsO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	Poor crystalline
T2- 4	0.20	2.0	3.5	$\text{NiHAsO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Poor crystalline
T2- 5	0.20	2.0	5.0	$\text{NiHAsO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O} + \text{Ni}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$	Poor crystalline
T2- 6	0.20	2.0	8.0	$\text{Ni}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot y\text{H}_2\text{O} + \text{Ni}(\text{OH})_2$	Poor crystalline
T2- 7	0.05	0.5	3.5	$\text{NiHAsO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	Poor crystalline
T2- 8	0.05	0.5	5.0	$\text{NiHAsO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Poor crystalline
T2- 9	0.05	0.5	8.0	$\text{NiHAsO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Poor crystalline

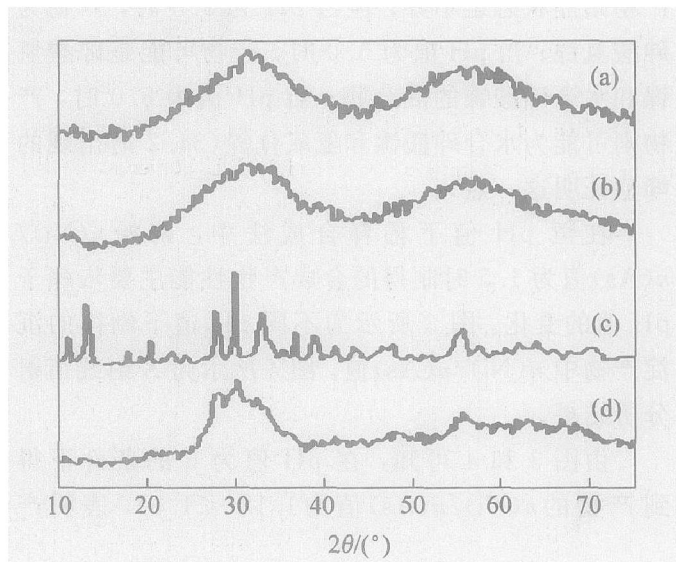


图 4 不同 pH 值下产物的 X 射线衍射谱

Fig. 4 XRD patterns of precipitates at different pH

(in 0.15 mol/L Ni(II)-0.1 mol/L As(V))

(a) —pH= 9; (b) —pH= 8; (c) —pH= 7; (d) —pH= 6

物是 $\text{Ni}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{NiHAsO}_4 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ 的混合物, 而且后者是主要产物; 而当 pH 值为 8 和 9 时, $n(\text{Ni})/n(\text{As})$ 值稍高于 1.5 (分别为 1.57 和 1.64), 这表明产物可能由砷酸镍和氢氧化镍组成, 由于在 pH 值较高时, 部分 Ni(II) 离子与溶液中的 OH^- 离子结合生成氢氧化镍。X 射线衍射谱分析表明, 在 pH 值为 6 时, 得到的产物具有 $\text{NiHAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的特征峰且结晶不太好; pH 为 8 和 9 时, 制得产物均为非晶态; pH 值为 7 时, 制得的产物的清晰而尖锐的特征峰与砷酸镍的标准谱线完全吻合, 表明产物是结晶良好的砷酸镍 ($\text{Ni}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$)。对产物进行化学分析, 得出产物中含有 28.8% Ni^{2+} , 44.96% AsO_4^{3-} , 0.72% SO_4^{2-} 和 25.45% H_2O , 这些数据与分子式 $\text{Ni}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 基本吻合, 其中的硫酸根可能是制备过程中洗涤不干净造成的, 而同样的情况也在合成砷酸铁的过程中出现过^[15]。产物在 170~220 °C 时质量损失为 24.5%, 此数据表明产物具有 8 个结晶水, 通过合成结晶砷酸镍的电镜照片可看出晶粒大小为 5~20 μm (见图 5)。

3 结论

1) 间断(缓慢)升高 pH 值法和连续(快速)升高 pH 值法制得的产物均为无定形或结晶不好的产物, 改变实验条件无法制得结晶型砷酸镍产物。

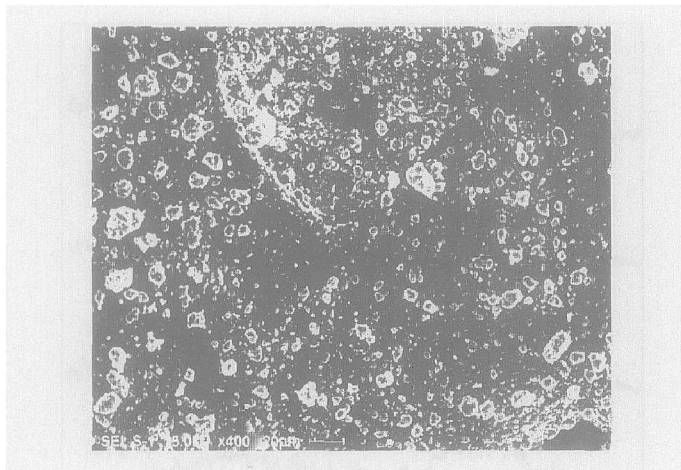


图 5 结晶砷酸镍的 SEM 照片

Fig. 5 SEM image of crystalline annabergite ($\text{Ni}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$)

2) 用恒 pH 值下稀释 Ni(II)-As(V) 混合溶液法可制备出结晶型砷酸镍, 其实验条件: 温度为 22 °C, pH 值为 7, $n(\text{Ni})/n(\text{As})$ 值为 1.5, 反应时间为 2 h。由于 pH 值是决定产物结晶形态的关键因素, 因此 pH 值小于或大于 7 均无法制得良好结晶态的砷酸镍。

3) 制备出的结晶产物经化学分析和热重分析表明, 其化学分子式为 $\text{Ni}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, 产物的 X 射线衍射峰与 $\text{Ni}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 标准特征峰完全重合。

4) 合成的结晶型砷酸镍为晶粒大小为 5~20 μm 的球形颗粒。

REFERENCES

- [1] Riveros P A, Dutrizac J E, Spencer P. Arsenic disposal practices in the metallurgical industry[J]. Canadian Metallurgical Quarterly, 2001, 40: 395-420.
- [2] Langmuir D, Mahoney J, MacDonald A, et al. Predicting arsenic concentrations in the porewaters of buried uranium mill tailings[J]. Geochim Cosmochim Acta, 1999, 63: 3379-3394.
- [3] Jia Y F, Demopoulos G P, Chen N, et al. Preparation, characterization and solubilities of adsorbed and coprecipitated iron(III)-arsenate solids[A]. Young C A. Hydrometallurgy[C]. Vancouver, Canada: TMS, 2003. 1923-1935.
- [4] Robins R G. Solubility and stability of scorodite, $\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: discussion[J]. American Mineralogist, 1987, 72: 842-844.
- [5] Dutrizac J E, Jambor J L. The synthesis of crystalline scorodite $\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [J]. Hydrometallurgy,

- 1988, 19(3): 377 - 384.
- [6] Krause E, Ettel V A. Solubility and stability of scorodite, $\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: new data and further discussion[J]. American Mineralogist, 1988, 73: 850 - 854.
- [7] Carageorgos T, Monhemius A J. Iron arsenic compounds formed during acidic pressure oxidation of arsenopyrite[A]. Harris G B, Krause E. Impurity Control and Disposal in Hydrometallurgical Processes[C]. Toronto, Canada: CIM, 1994. 101 - 124.
- [8] Demopoulos G P, Droppert D J, van Weert G. Precipitation of crystalline scorodite($\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) from chloride solutions [J]. Hydrometallurgy, 1995, 38 (3): 245 - 261.
- [9] Nishimura T, Robins R G. Crystalline phases in the system $\text{Fe(III)}\text{-As(V)}\text{-H}_2\text{O}$ at 25 °C[A]. Dutrizac J E, Harris G B. Iron Control and Disposal[C]. Ottawa, Canada: CIM, 1996. 521 - 534.
- [10] Filippou D, Demopoulos G P. Arsenic immobilization by controlled scorodite precipitation[J]. JOM, 1997, 49: 52 - 55.
- [11] Jambor J L, Dutrizac J E. Solid solutions in the annabergite-erythrite-hornesite synthetic system[J]. The Canadian Mineralogist, 1995, 33: 1063 - 1071.
- [12] Nishimura T, Itoh C T, Tozawa K. Stability and solubilities of metal arsenites and arsenates in water and effect of sulphate and carbonate ions on their solubilities[A]. Reddy R G, Hendrix J L, Queneau P B. Arsenic Fundamental and Applications[C]. Warrendale, PA: TMS, 1988. 77 - 97.
- [13] Droppert D J, Demopoulos G P, Harris G B. Ambient pressure production of crystalline scorodite from arsenic-rich metallurgical effluent solutions[A]. Hydrometallurgy: Recent Developments II: Progress in Leaching[C]. Anaheim, CA: TMS, 1996. 227 - 239.
- [14] Robins R G, Huang J C, Nishimura T, et al. The adsorption of arsenate ion by ferric hydroxide[A]. Reddy R G, Hendrix J L, Queneau B. Arsenic Metallurgy Fundamental and Applications[C]. Warrendale, PA: TMS, 1988. 99 - 112.
- [15] Krause E, Ettel V A. Solubility and stability of ferric arsenate compounds[J]. Hydrometallurgy, 1989, 22 (3): 311 - 337.

(编辑 李艳红)