

硫酸溶液硫化沉砷过程及磁场对沉砷的影响^①

马 伟 马荣骏 李 扬 曹文涛
(长沙矿冶研究院, 长沙 410012)

申殿邦
(沈阳冶炼厂, 沈阳 110006)

摘 要 由硫酸溶液硫化沉砷过程中氧化-还原电势的变化, 讨论硫化沉砷过程, 同时研究磁场效应对沉砷过程电势变化及溶液含砷的影响, 认为磁场效应在一定条件下有益于提高砷的沉降速度和净化程度。

关键词 磁场效应 硫化 沉砷

有色冶金工业中多种硫酸废液都含有砷, 经过净化后才能排放和应用; 硫酸工业生产也涉及到砷的净化问题。前苏联、日本和我国一些企业均采用硫化沉砷法处理硫酸含砷液, 该工艺不仅净化了砷, 同时因砷的硫化物毒性小, 可做为砷回收利用的中间品。硫化沉砷过程的研究已引起人们的重视, 但多是采用 pH 值的变化来讨论这一体系^[1-2]。本文则通过测试反应体系的氧化还原电势变化来讨论体系的反应过程并研究磁场在其中的作用。

溶液磁场处理在化工、农业和环保方面有所应用, 虽然对其机理尚缺乏清楚的认识, 但应用效果已非常显著^[3]。在湿法冶金上磁场处理至今未能得到正确使用, 对于磁场效应的实验研究也很少。本工作不仅是对硫化沉砷工艺和研究的一种完善, 也是对磁场效应在湿法冶金工业上正确应用的有益探索。

1 实验

1.1 主要仪器和原料

UJ-25 型电位差计, 磁化器(4000Gs 自制), 78-1 型磁力加热搅拌器, DDS-11A 型电导仪; As(III) 标准液: As(III) 8 g/L, Na₂S AR 级。

1.2 实验方法

新配制的 Na₂S 溶液通过电子输液泵以恒定速度加入砷液中, 根据加料速度要求, 可以调节 Na₂S 溶液浓度和输液速度。在搅拌情况下用电位差仪测试体系的电势 ζ 值, 同时取样分析反应过程中 As(III) 的含量。

磁场效应的影响: 将溶液以 2 mL/s 的速度流过磁场强度为 0.4 T 的磁场后, 测定溶液的电势和电导值变化。按上述相同过程进行对比实验。

2 实验结果和讨论

2.1 硫化剂加入速度对体系电势 ζ 的影响

沉砷反应过程中硫化剂加入速度对沉砷有一定影响。图 1 是为沉 1 g As 当 S²⁻ 的加入速度分别为 1 g/h、1.5 g/h、2 g/h、3 g/h、4 g/h 时体系电势 ζ 与耗硫量的关系曲线。

从曲线上看出体系电势变化分为三个阶段。第一阶段电势 ζ 在 420~320 mV 左右, 第二阶段在 320~260 mV 左右, 第三阶段 260~65 mV 左右。

Na₂S 溶液容易按下式水解: Na₂S + H₂O = NaHS + NaOH。从热力学条件和有关文献中^[4] 知道, 在体系 Na₂S-HAsO₂-H₃AsO₃-H₂SO₄-H₂O 中, 有 HAsO₂, H₃AsO₃, H₂AsO₃,

HAsO_3^{2-} , S^{2-} , HS^- 及 H_2S 存在, 主要发生的反应如下:

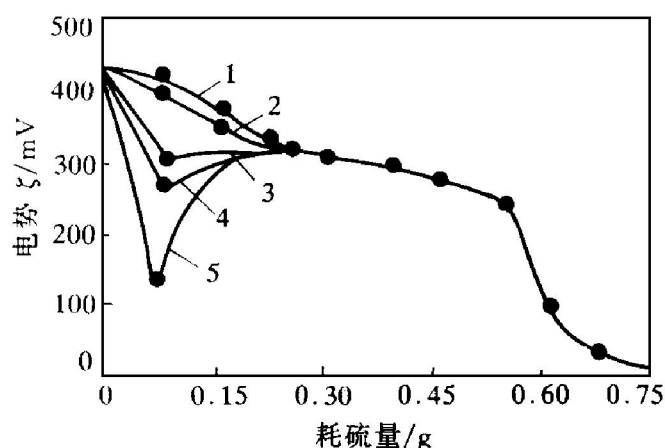
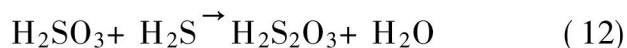
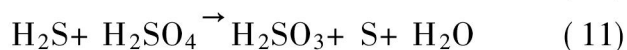
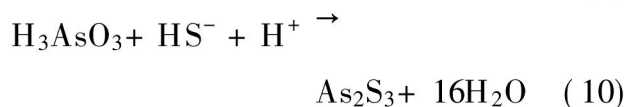
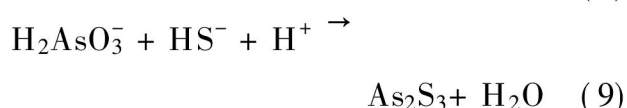
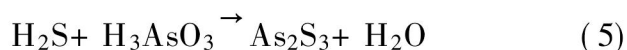
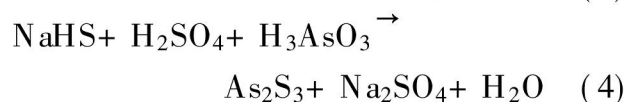
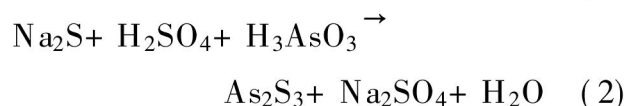


图1 不同加料速度时电势 ζ 与耗硫量的关系

1—1 g/h; 2—1.5 g/h; 3—2 g/h; 4—3 g/h; 5—4 g/h

在第一阶段加料速度大时电势变化急剧, 有黄色 As_2S_3 生成, 同时有大量的 H_2S 气体析出, 进行反应(2)、(4)时, 反应(1)、(3)也相当激烈, 这时空耗部分硫, 且造成了空气严重污染; 当加料速度比较小时, 电势变化趋势平

缓, H_2S 析出也较少, 基本上是进行(2)、(4)、(5)~(10)式的反应, 硫的消耗在 60% 以上。第三阶段电势急剧下降, 同时伴有(11)~(13)式的反应, 有 H_2S 气体析出; 取样分析知道第三阶段初期溶液中的 As 含量在 1 g/L 以下。可见合适的加料速度是很关键的技术参数。从上述实验看出对 1 g As 采用 1.5 g/h 的加料速度是可取的。

2.2 磁场效应对电势 ζ 和溶液中 As 浓度的影响

磁场处理砷标准液前后的电势 ζ 和电导率 K 的变化, 见表 1。

图 2 是在硫化剂加入速度相同时(1.5 g/h)未经磁场处理和经过磁场处理后的体系电势 ζ 的变化和溶液中 As 浓度的变化曲线。

在图 2 中磁场处理后体系沉砷反应电势 ζ

表 1 磁场处理前后的电势 ζ 和电导率 K 值变化*

	电导率 $K / 10^{-2} \text{ s} \cdot \text{cm}^{-1}$	电势 ζ / mV
磁场处理前	2.2	420
磁场处理后	2.7	400
变化率/%	+ 22.73	- 4.76

* $C(\text{As}) = 8 \text{ g/L}$; $C(\text{SO}_4^{2-}) = 20 \text{ g/L}$;

磁场强度 $H = 0.4 \text{ T}$

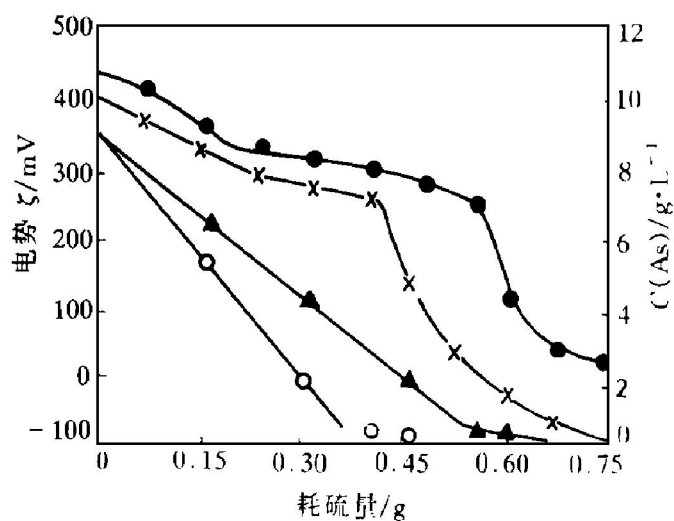


图 2 磁场处理前后 ζ 和 As 浓度与耗硫量的关系

●—未经磁场处理的体系电势;
×—经磁场处理的体系电势;
▲—未经磁场处理体系中的 $C(\text{As})$;
○—经磁场处理体系中的 $C(\text{As})$

的曲线虽然也分为三个阶段,但第一阶段比较平缓,第三阶段初始点也比未经磁场处理的 ζ 曲线的初始点所对应的耗硫量小。说明经过磁场处理后 H_2S 气体减少,用于直接沉砷的硫量增加;(1)、(3)反应所生成的 H_2S 又多数参与沉砷反应,主要过程是反应式(2)、(4)、(5)、(6)、(9)和(10),生成 As_2S_3 。

吸收反应体系析出的 H_2S 气体,分析其中的砷含量表明:经磁场处理和未经磁场处理的气体中砷含量都很少,经磁场处理的析出气体中砷含量在 $0.16\text{ }\mu\text{g/L}$ 。进一步说明当控制加料速度时, H_2S 气体大量析出只是在砷基本沉降出来的情况下发生的。

从图2中的砷含量变化曲线可知,磁场处理后的溶液砷含量急剧下降,不仅耗硫量很少,而且很快达到很小值 0.018 g/L 以下,与其对比的未经磁场处理的溶液中的砷为: 0.21 g/L ,相差2倍以上,说明磁场处理有益于沉砷。

磁场处理不仅使体系中的自由电子增加,电势下降,也使体系的电导发生变化。从表1的数据知道磁场处理后体系电导率增加,电导率反映溶液中离子对情况,电导率增加说明溶液中离子对经过磁场在洛伦兹力的作用下,离子对出现离解,使溶液中的自由基增多,在硫化剂加入后有利于反应式(9)、(10)的进行,增加了 H_2S 的溶解度,析出的 H_2S 减少,保证了沉砷所需的硫量。

2.3 磁场处理对沉砷速度的影响

从上述实验得知:溶液中的砷含量从高浓度到低浓度过程与时间的关系基本上是呈直线下降的。据沉砷的动力学过程研究溶液砷含量随时间变化的曲线见图3。

溶液中砷浓度变化 ΔC 与时间 t 关系为:

$$\Delta C = C_{\text{始}} - C_t = kt$$

式中 k —沉砷速度常数, $\text{g}/(\text{L}\cdot\text{s})$ 。

沉砷速度决定于溶液中的砷离子和硫离子浓度,但从图3中看出在相同的条件下,磁场处理加速了沉砷速度。上述所有实验都是在 $25\text{ }^\circ\text{C}$ 条件下进行的,没有考虑温度的影响。得到

的经磁场处理后沉砷速度常数为 $k_m = 3.33 \times 10^{-3}\text{ g}/(\text{L}\cdot\text{s})$,而相应的未经磁场处理的 $k_m = 2.5 \times 10^{-3}\text{ g}/(\text{L}\cdot\text{s})$ 。

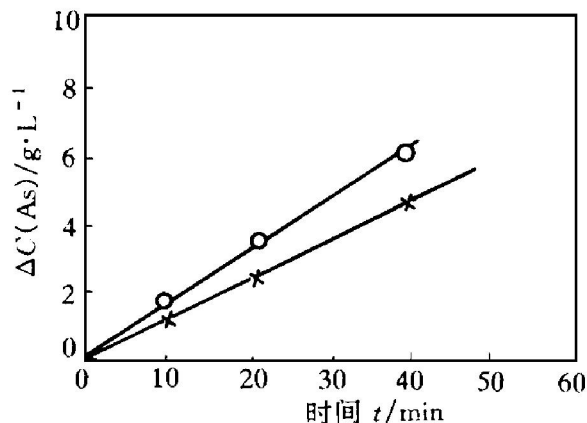


图3 磁场处理前后砷浓度变化与时间的关系

○—磁场处理; ×—未经磁场处理

3 结论

通过上述实验研究得到如下结论:

(1) 利用反应体系的电势变化可以说明沉砷反应的进行程度,从而可以根据电势变化控制加料速度和加料量。

(2) 磁场处理有利于溶液中砷的净化,提高硫的利用率,减少硫化剂的耗量。

(3) 磁场处理有利于复杂离子离解为简单离子,从而增加了反应速度,并减少 H_2S 的析出,有利于工作条件的改善。

磁场处理溶液反应体系尚处于边缘学科,其作用机理虽有各种探讨,都不能很好解释磁场处理所带来的各种效应。本文仅从电势和电导率的变化分析溶液中离子对的情况。事实上硫化沉砷体系经磁场处理后也有益于提高过滤速度,增加了溶液的渗透性;对沉降的 As_2S_3 颗粒也有影响。另外,值得注意的是过多的硫化剂加入后(超过反应系数1.5倍左右)磁场处理体系的沉砷更容易反溶。进一步地研究磁场作用效果和进行深入的机理分析,无论从工业生产上还是从理论上都是有意义的。

参考文献

- 1 钟竹前, 梅光贵. 化学位图在湿法冶金和废水净化中的应用. 长沙: 中南工业大学出版社, 1986: 123.
- 2 Norbert L P, Aslbert E M. In: Koch M and Taylor J C eds, Productivity and Technology in the Metallurgical Industries. New York: The Minerals Materials Society. 1989.
- 3 张宝铭, 刘有昌. 工业水处理, 1994, 14(3): 10.
- 4 Palmer B R, Fuerstenou M C. Metallurgical Transactions B. 1976 7B (9): 385.

THE PROCESS OF SULFIDE PRECIPITATION OF ARSENIC IN SULFURIC ACID SOLUTION AND EFFECT OF MAGNETIC FIELD

Ma Wei, Ma Rongjun, Li Yang, Cao Wentao

Changsha Research Institute of Mining and Metallurgy, Changsha 410012

Sen Dianbang

Shenyang Smelter, Shenyang 110025

ABSTRACT The process of sulfide precipitation of arsenic in sulfuric acid solution was investigated by observing the changes of oxidation-reduction potential in solution. It was also investigated that the magnetic field affected the potential changes and the content of arsenic in solution during the process of arsenic precipitation, in addition the function of magnetic field effect was examined. It was concluded that the magnetic field effect is beneficial to the rate of arsenic precipitation and the purification under certain conditions.

Key words magnetic field effect sulfidation precipitation of arsenic

(编辑 吴家泉)