

磁场效应对三氧化二砷结晶过程的影响^①

马 伟

(东北大学有色冶金系, 沈阳 110006)

马荣骏

(长沙矿冶研究院, 长沙 410012)

申殿邦

(沈阳冶炼厂, 沈阳 110025)

摘 要 研究了蒸发结晶 As_2O_3 过程中磁场效应的影响。结果表明: 磁场效应对溶液蒸发结晶过程有促进作用, 对 As_2O_3 晶体结构和化学成份无影响, 对颗粒大小的影响依赖于陈化过程。

关键词 磁处理 结晶 三氧化二砷

磁处理技术自 1945 年由比利时人 Wer-moriven T 在锅炉除垢上应用以来, 美国、英国及原苏联均有多项应用, 但效果不大, 加之磁场作用原理并未完全弄清, 使之推广较慢。至今技术只是在环境工程的废水处理、建筑材料、石油化工和冶金、农业、医学等领域的个别应用收到奇特效果^[1]。探求磁场效应的作用机理及开拓其应用市场已成为一项重要课题。

磁场效应对无机盐结晶过程的影响虽已有文献报导^[1, 2, 3], 但对 As_2O_3 结晶的影响尚未有人研究。有色金属冶炼厂和化工厂排除废水中大多都含有砷, 本文作者结合现场废水的水质情况, 认识到寻求更为经济的回收砷、处理含砷废水的关键是蒸发结晶 As_2O_3 过程, 这一研究对湿法冶金和环境保护具有重要意义。本文初步揭示了磁处理对结晶作用的一些规律, 为开发新工艺提供了一定基础。

1 实验部份

1.1 原料

所用原料有: 三氧化二砷, 试剂纯; 浓硫酸, 98%、分析纯; 含砷工业废水取自沈阳冶炼厂。

1.2 主要仪器

所用主要仪器有: 磁化器; 显微镜, 100 倍; CS501 型超级恒温器; TSM-2 扫描电镜; 10(d/max-rA) 自动 X 射线衍射仪。

1.3 实验方法

配制溶液: 按化学计量配制成稀硫酸, 加热溶解定量固体 As_2O_3 , 配制成与工业废水含砷 (As^{3+}) 相当的溶液, 其组成为: As^{3+} 14.28 g/L 和 SO_4^{2-} 23.77 g/L。

(1) 研究磁场效应对蒸发速度和体积结晶率的影响

取经磁处理和未经磁处理的配制废水分置容器中, 在相同的热负荷下蒸发至 50% 的体积后, 过滤得到 As_2O_3 晶体, 干燥称量, 与溶液中总 As_2O_3 量相比, 得:

$$\eta_t = \frac{W_{\text{结晶As}_2\text{O}_3}}{\Sigma W_{\text{As}_2\text{O}_3}} \times 100\% \quad (1)$$

控制恒温温度 80℃, 测量经磁处理和未经磁处理液体体积变化 ΔV 与时间的关系。

(2) 研究磁场效应对三氧化二砷结晶形态及颗粒形貌、粒度的影响

取相同体积的经磁处理和未经磁处理的配制水溶液, 在相同热负荷蒸发掉 2/3 的体积溶液。在室温下陈化一段时间 (10h), 在此过程

① 收稿日期: 1994-12-01; 修回日期: 1995-03-04

中用显微镜观察不同时刻结晶过程的颗粒变化。在室温下进行过滤,干燥后用X射线衍射和扫描电镜进行分析,用统计法得到颗粒的平均粒度。

(3) 研究磁场效应对工业废水结晶过程的影响

根据工业废水化学分析,除 As^{3+} 和 SO_4^{2-} 外,还有(g/L): Fe^{2+} 0.57、 Cu^{2+} 0.026、 Pb^{2+} 0.12、 Cd 0.038 等杂质,但含量不是很高。在相同热负荷下对磁处理和未经磁处理废水进行蒸发,对得到的 As_2O_3 进行分析。

2 结果与讨论

2.1 磁场效应对蒸发结晶的影响

实验表明:经磁处理后的废液体积结晶率比未经磁处理的废液体积结晶率(由(1)式得)高出 5%~10%,蒸发速度也略大一些(见图1)。这些数值可能与磁场强度、磁场有效作用时间等因素有关。

以上研究结果与前苏联科学家对无机盐的研究结果相似^[2,3]。认为水溶液经磁处理后,结晶过程中因溶液中会出现很小颗粒,这些颗粒极有可能成为新相形成的“预制”结晶核心,这与向溶液中添加“人工晶种”类似,而加速了结晶速度。从能量观点分析,磁场作用于水溶液中分子会有能量传递,在相同热负荷下,磁

处理的溶液蒸发结晶所需要的能量除来自热源外,还来自于磁场。水分子即使从磁场中获得很小的能量,也可认为足以导致氢键的扭曲、变形,亦即受到“激发活化”。大量的实验室和工业试验结果证明:磁处理前后的溶液能量状态是有变化的,磁场效应可视为一种活化作用,促进蒸发结晶。

2.2 磁场效应对结晶形态和颗粒的影响

对蒸发结晶得到的 As_2O_3 进行X射线衍射和电镜分析,结果如图2和图3所示。

结果表明:磁处理对结晶形态没有影响,都是室温下稳定的八面体结构的 As_2O_3 。

对于颗粒尺寸,用显微镜观察整个实验过

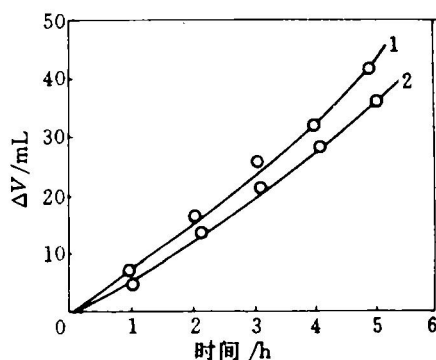


图1 蒸发量随时间变化趋势

(恒温温度: 80°C)

1—经磁处理; 2—未经磁处理

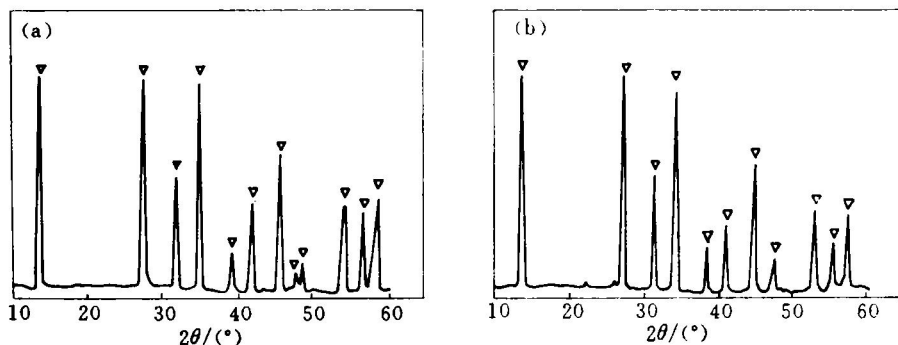


图2 磁处理和未经磁处理溶液结晶 As_2O_3 的X射线衍射图

(a)—磁处理; (b)—未经磁处理; ▽— As_2O_3

程的颗粒变化。加热结束后，未经磁处理的是比较大的，而经磁处理的要小很多；随陈化时间的延长，两种状态的颗粒都有所增长，但经磁处理后的增长较快。电镜相片是陈化10h后的状态，经磁处理要比未经磁处理的结晶颗粒大10倍以上。在器壁上析出的颗粒较大，因而颗粒尺寸不均匀。文献[2]和[3]对研究磁场效应对析出颗粒大小影响的描述恰恰相反。文献[2]指出磁场效应使析出颗粒尺寸变小，而文献[3]则指出使颗粒变大。我们通过实验看出两者区别是磁处理后结晶是否经过陈化过程：未经陈化或陈化时间不够长是文献[2]指出的

结果，而经过足够长的时间后是文献[3]所描述的结果。

由陈化理论可知：经陈化过程后，颗粒变大^[5]；而磁处理后再陈化，由于溶液的表面张力和溶解度变化^[4]，加速了颗粒增长速度。

2.3 磁处理对工业废水结晶 As_2O_3 的影响

对所得 As_2O_3 进行 X 射线衍射和电镜分析，结果如图 4 和图 5 所示。

化学分析结果表明 As_2O_3 在 98% 以上。比较图 2 和图 4，可看出其结晶形态相同。比较图 3 和图 5 可以看出其颗粒尺寸变化趋势相同，因所含杂质影响而大小稍有所变化。

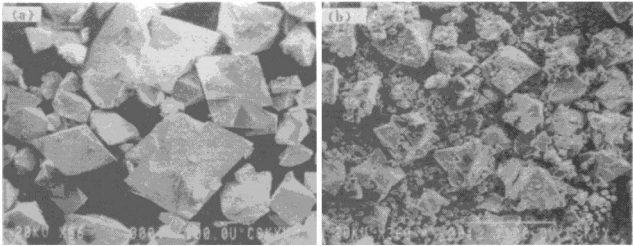


图 3 磁处理和未经磁处理的 As_2O_3 电镜相片
(a)—磁处理 $\times 66$ ，平均粒度：320 μm ；
(b)—未经磁处理，平均粒度：32 μm

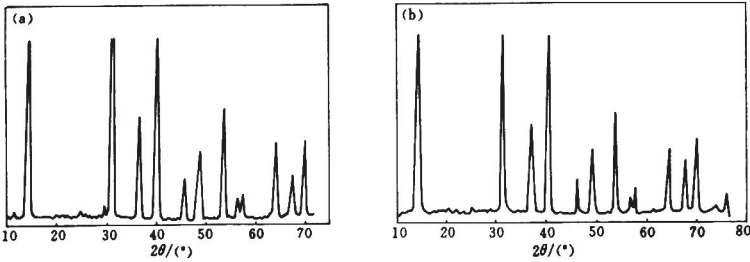


图 4 从工业废水中结晶的 As_2O_3 的 X 射线衍射图
(a) - 经磁处理；(b) - 未经磁处理

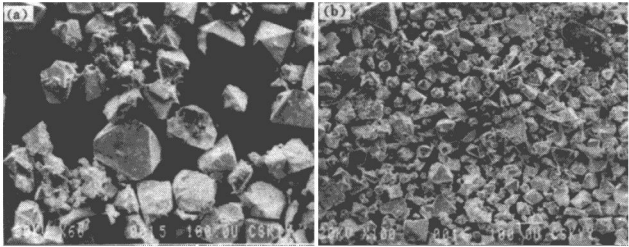


图 5 现场废水结晶 As_2O_3 的电镜相片
(a)—磁处理 $\times 66$, 平均粒度: $300\text{ }\mu\text{m}$; (b)—未经磁处理, 平均粒度: $40\text{ }\mu\text{m}$

3 结论

磁处理有益于含砷(As^{3+})溶液蒸发结晶, 提高了蒸发速度和体积结晶率, 对晶体结构和化学性质没有影响。对于结晶颗粒大小的影响, 在于蒸发过程能得到更小的颗粒, 而经过长时间陈化后却得到更大的颗粒。处理工业废水得到类似的结果。

磁场效应对结晶过程影响还与很多因素有关, 如磁场强度、磁处理方式及温度、浓度等等。磁处理过程机理的完善除涉及到分子化学、量子化学等多学科理论, 还需要现代实验测试手段。总之, 磁处理在湿法冶金和环保上

的应用已成为一项重要研究方向, 还需要进行更深入的工作。

参考文献

- 1 杨 开. 工业水处理, 1994, 14(3): 13.
- 2 Терюков В Е. Пухачев В М. Очистка. Промышленных столичных вод. Москва Издательство Будивельник, 1986.
- 3 Donaldson J, Grimes S. New Scientist, 1988, 18(2): 43.
- 4 克拉辛 B N(著), 王 鲁(译). 水系统的磁处理. 北京: 宇航出版社, 1988.
- 5 蔡萼南 H A, 哈里斯 W E(著), 南京大学等(译). 化学分析. 北京: 人民教育出版社, 1982.

(编辑 李 军)