

磁场在冶金中的应用和机理探讨*

马 伟

(东北大学有色冶金系, 沈阳 110006)

马 荣 骏

(冶金工业部长沙矿冶研究院, 长沙 410012)

申 殿 邦

(沈阳冶炼厂, 沈阳 110025)

摘要 介绍了磁场在冶金中取得的成果, 在火法冶金过程中冶炼高熔点金属和其合金方面有较大进展, 在湿法冶金过程中的应用如萃取、沉淀、过滤等单元过程也取得一定效果, 并对磁场作用机理进行了分析, 展望了未来磁场在冶金中的应用前景.

关键词 磁场, 冶金, 磁处理

磁场在工业、农业、国防等现代科学技术各个领域已有广泛的应用。近几年来在工业水处理、石油化工、农业育种和医学等领域中的具体应用上取得了显著效果。在冶金行业中, 磁场应用得比较多的是作为磁力搅拌装置。对于用磁场改变火法冶金中的熔体的物理性质, 在湿法冶金中采用磁场改变溶液某些物理性能的研究和应用引起人们兴趣。所用磁场的类型有恒定磁场、交变磁场等方式。恒定磁场多由永磁体提供, 可获得比较宽的磁感应强度。交变磁场可根据电磁场原理获得, 对由线圈绕制的电磁铁通以不同频率的交流电即可形成交变磁场。交变磁场可以是脉动磁场、旋转磁场等。另外, 利用溶液或熔体以一定流速流经不同强度磁场做切割磁力线运动可获得经磁处理的料液。磁场处理的技术参数主要有磁感应强度、作用时间、交变磁场变化频率, 料液切割磁力线次数等。

作者对磁处理在湿法冶金工艺的单元过程中的作用进行了一些研究, 从而进一步认识到磁场作为一种客观存在的物理场对料液产生一定的作用, 这一作用受到料液性质和磁处理形式和磁场强度(存在磁场阈值)等多种因素影响, 如能为冶金行业正确控制和应用, 将为冶金行业提供一种新的处理技术。许多研究表明,

磁场的应用给冶金工业带来了新的进展。

1 磁场在火法冶金中对熔体的作用

磁场除熔体搅拌应用之外, 在硅单晶的拉制应用中取得了很大效果^[1]。磁场拉制方法正是利用了硅熔体是电的良导体, 导体在磁场中做切割磁力线的运动会受到磁力的作用, 从而减缓了熔体的流动, 起到抑制热对流的作用。

硅单晶的磁场拉制始于 1980 年, 这一研究迅速在日本、美国和前西德等国展开, 其设备不管采用常规电磁体还是采用超导磁体, 磁体的结构形式基本上可分为横向(水平)磁场和轴向(垂直)磁场两种。磁场的主要作用为:(1)改善了电阻率的均匀性, 如图 1 所示, 图中(a)为常规拉制单晶(未加磁场拉制), 电阻率沿锭长有较大波动, (b)为加磁场拉制单晶, 其波动明显减小;(2)有效分凝系数 K_{eff} 增加, 磁场为 0.3T 时 K_{eff} 从 0.1 增加到 0.2;(3)熔体温度波动减小, 温差从 $\pm 20^{\circ}\text{C}$ 降到 $\pm 0.1^{\circ}\text{C}$; (4)改变了晶体氧含量。这种影响中, 横向磁场和轴向磁场的影响效果亦不相同^[1-3]。

文献[2, 3]对磁场的作用从理论上进行

* 1995年5月22日收到初稿, 1995年12月18日收到修改稿。

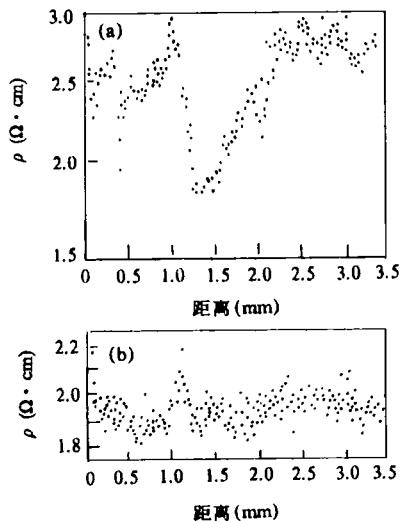


图1 掺磷的硅单晶轴向扩展电阻分布^[1]

(a)无磁场;(b)0.15T 横向磁场

了分析,采用电磁流体力学的基本方程:

$$\nabla \times \mathbf{B} = \mu_0 \mathbf{J} + \mu_0 \epsilon_0 \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t}, \quad (1)$$

$$\nabla \times \mathbf{E} = -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t}, \quad (2)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{E} = \rho / \epsilon_0, \quad (3)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{B} = 0 \quad (4)$$

和对流动力学方程:

$$\rho(dv/dt) = \mu \nabla^2 + \rho \beta_T g \Delta T K, \quad (5)$$

式中 ∇^2 为拉普拉斯算符, μ_0 为磁导率, K 为导热系数, \mathbf{J} 为电流密度, \mathbf{E} 为电场强度, ρ 为密度, μ 为粘度系数, β_T 为热膨胀系数, ΔT 为温度差, ϵ_0 为真空介电常数。引入洛伦兹力作用 ($\mathbf{F} = \mathbf{J} \times \mathbf{B}$), 分析磁场对熔体热对流的抑制作用, 当磁场很强, 磁致阻力将远大于粘滞阻力时, 给出了对流速度与横向磁场强度间的定量关系。在磁场大于某一临界磁场强度时, 随着磁场增强, 对流速度急剧减小, 可以完全抑制熔体的热对流。临界磁感应强度 B_{c0} 可由下式近似求出:

$$B_{c0} = [2.5036 \times 10^{-3} \Delta T / v_0]^{1/2} [1], \quad (6)$$

其中 v_0 为对流速度, ΔT 为温度差, 约 10°C。

上述应用的是稳恒磁场, 而近年来日本人研究的全浮式熔体熔炼采用的是交变磁场。全

浮式熔体熔炼是比磁力悬浮熔体的冶炼更先进的冶金方法。采用大容量的高频率换流器可使导电熔体在 2~3 分钟悬浮起来。固熔体不与容器壁接触, 不仅能避免熔体污染, 而且不受耐火材料的限制, 达到更高的温度。由于电磁力的强大搅拌作用, 使得合金非常均匀。在高熔点金属提纯及其合金工艺中有新的进展。

2 磁场在湿法冶金中对溶液的作用

已有许多研究表明, 磁场作用于水溶液时使溶液的表面张力、粘度、介电常数和电导率均有不同程度的变化^[4]。我们曾对含砷硫酸溶液表面张力进行了测量, 其结果和文献[5]的数据见表 1。

表1 磁场对水溶液的表面张力和粘度的影响

| 元素 | 磁场 ($\times 10^{-4}$) (T) | 表面张力($\times 10^{-3}$) (N/m) | | 粘度($\times 10^{-1}$) (Pa·s) | |
|-----|-----------------------------------|-----------------------------------|-------|----------------------------------|-------|
| | | 未加磁场 加磁场 变化率(%) | | 未加磁场 加磁场 变化率(%) | |
| | | 10.94 -4.25 | 10.48 | 1.023 13.88 | 1.165 |
| Cu | 2500 | 4.80 -1.875 | 4.71 | 1.150 9.56 | 1.260 |
| Ca | 1000 | 12.90 -9.305 | 11.70 | 1.080 20.37 | 1.300 |
| Mn | 1000 | 5.21 -5.566 | 4.92 | 1.070 18.69 | 1.270 |
| Co | 1000 | 15.70 -10.826 | 14.00 | 1.120 10.42 | 1.240 |
| Fe | 2500 | 5.24 6.870 | 5.6 | 1.370 -14.82 | 1.170 |
| Mg | 3300 | 4.27 4.683 | 4.47 | 1.230 -8.42 | 1.130 |
| Ni | 3000 | 9.52 2.717 | 9.83 | 2.110 -18.92 | 1.170 |
| Al | 2000 | 8.747 -3.246 | 8.463 | — — | — |
| As* | 2000 | — | — | — — | — |

* 是用稳恒磁场; 其他元素数据是文献[5]中所列元素做切割磁力线运动 (H_2SO_4 溶液中) 的数据。

从表 1 可看出, 施加磁场使液体的表面张力和粘度发生变化, 产生两类结果, 一类如 Cu, Co, Mn 等是当施加磁场时, 粘度增加而表面张力下降; 另一类如 Mg, Ni, Al 等则正好相反。

在结构研究中, 许多人指出^[4~6] 在磁场作

用下,水分子集团的缔合度、水溶液中离子水合状态及溶液分子结构本身都发生了变化。Barotom 和 Daly^[5]认为离子的溶液化主要是由于离子和极性分子间氢键作用的结果。因溶液中的正负离子受到洛伦兹力的作用做相反方向的运动,就必然会将连接在它们之间的氢键扭断。其他离子间的作用力也受到影响,键角发生变化,改变了水合离子的半径。

基于这一认识,当选用阳离子交换型萃取剂进行萃取时,萃取率和分配比变化见表 2。

表 2 磁场对某些金属分配比的影响^[5]

| 溶 液 中元素 | 磁场 ($\times 10^{-4}$) (T) | 分 配 比 D | | |
|------------|-----------------------------------|-----------|-------|------------|
| | | 未加磁场 | 加磁场 | 变化率 (%) |
| Cu | 2500 | 16.7 | 65.2 | + 290.0 |
| Co | 1000 | 8.1 | 21.1 | + 160.5 |
| Ca | 1000 | 29.1 | 55.5 | + 90.5 |
| Mn | 1000 | 17.6 | 30.0 | + 70.2 |
| Fe | 2500 | 3.1 | 4.9 | + 56.2 |
| Zn | 3000 | 26.2 | 9.0 | - 66.4 |
| Ni | 3000 | 1.8 | 1.6 | - 11.2 |
| Al | 2000 | 0.752 | 0.230 | - 45.2 |

从表 2 可看出,磁场对分配比的影响与溶液的物理性能一致,亦分为两类。 Cu, Co 等分配比增大,另一类 Fe, Zn 等分配比减小。

我们在研究磁场在含砷的废酸回收工艺中的作用时,发现磁场使 TBP(磷酸三丁酯)萃取砷的萃取率提高了 3~5%,用红外光谱及核磁共振作进一步研究的结果与文献[5]指出的一样,磁场对萃取机理没有改变,却使萃取率发生变化。同时发现溶液的浓度不同,物理参数的萃取率变化程度也不相同。

前苏联学者认为^[7]:磁场对溶液的作用效果在很大程度上取决于溶液物质本身,磁场的参与只是调整离子的运动和改变化学反应速度。如果从抗磁性变为顺磁性,那么磁场作用增加了反应速度;如果从顺磁性变为抗磁性就减小了反应速度;若系统的磁性没有改变,则磁场作用没有影响。含有铁矿浆的水溶液中的沉淀过程在磁场作用下沉淀速度增加了许多,同时也指出,这一过程也受到磁场强度的影响。

在研究 As_2O_3 结晶析出过程时,也发现在磁场作用下结晶速度提高 5~10%。同时用显微镜也观察到,与未施加磁场相比,结晶初期颗粒小、数目多、体积结晶率有所提高。

磁场对溶液作用分析^[8,9]:具有相变趋势的物质体系,磁场的作用导致体系的内部能量发生转换,磁场处理诱发了相变,并导致生成新相分布弥散细小。在这种物质中,有双电层结构存在,而且对于很小粒子而言,可看成平板型结构。据扩散双电层 Cong-Chapman 模型分析^[9],假设溶液中只有一种对称电解质,正负离子所带电荷都为 z ,表面电势为 ϕ_0 ,表面的距离为 x 处的电势为 ϕ ,按玻耳兹曼分布,得到

$$n_+ = n_0 \exp(-ze\phi/kT), \quad (7)$$

$$n_- = n_0 \exp(+ze\phi/kT), \quad (8)$$

式中 n_+ 和 n_- 分别是电势为 ϕ 处每单位体积具有的正离子数和负离子数, k 为玻耳兹曼常数。

在电势为 ϕ 处的面上各点净电荷密度 ρ 为

$$\rho = z\epsilon n_0 [\exp(-ze\phi/kT) - \exp(+ze\phi/kT)]. \quad (9)$$

在与表面平行的磁场 H 作用下,点电荷运动速度为 v ,并与 H 垂直,产生附加电势为 E ,则有

$$\begin{aligned} n_+ &= n_0 \exp(-ze(\phi + E)/kT), \\ n_- &= n_0 \exp(+ze(\phi + E)/kT), \\ \rho &= z\epsilon n_0 [\exp(-ze(\phi + E)/kT) \\ &\quad - \exp(+ze(\phi + E)/kT)]. \end{aligned} \quad (10)$$

将(9),(10)式分别代入泊松方程得到

$$d\phi^2/dx = -\rho/\epsilon (\epsilon \text{ 为介电常数}).$$

可以看出,不同正负离子的浓度差对应不同的电势分布。磁场作用结果使 ρ 值上升,电势下降,自由能下降,形成弥散分布的大量微晶。也使溶液的渗透能力、溶解能力和物系内部能量转换能力发生了改变。

3 结论与展望

磁场作用改变熔体和溶液原来的物理性质,取决于物质性质和磁处理(下转第 444 页)

Barbieri/Van Hove phase shift programs). 这是 Barbieri/Van Hove 程序库中新的完整的用于 LEED 计算输入的散射相移计算程序, 它包括了“Cavendish”, “Williams” 及 “relativistic” 等多种近似方法.

以上简单地介绍了 Van Hove LEED 程序库的主要内容, 希望能引起国内同行的重视, 需要进一步了解情况的用户可与本文作者及 Van Hove 直接联系.

参 考 文 献

[1] J. B. Pendry, Low Energy Electron Diffraction, Academic

Press, London, (1974).

- [2] M. A. Van Hove and S. Y. Tong, Surface Crystallography by LEED, Springer-Verlag, Heidelberg, (1979).
- [3] Xiaoming Hu and Zhangda Lin, *Phys. Rev. B*, **51**(1995), 10164.
- [4] A. Barbieri and M. A. Van Hove, private communication.
- [5] P. J. Rous, M. A. Van Hove and G. A. Somorjai, *Surf. Sci.*, **226**(1990), 15.
- [6] A. Wander, M. A. Van Hove and G. A. Somorjai, *Phys. Rev. Lett.*, **67**(1991), 626.
- [7] M. A. Van Hove, W. H. Weinberg and C.-M. Chan, Low-Energy Electron Diffraction, Springer-Verlag, Heidelberg, (1986).
- [8] X.-G. Zhang, P. J. Rous, J. M. MacLaren et al., *Surf. Sci.*, **239**(1990), 103.
- [9] X.-G. Zhang, M. A. Van Hove et al., *Phys. Rev. Lett.*, **67**(1991), 1298.

(上接第 423 页) 条件. 在火法冶金中, 日本在这方面取得了很好和效果. 对于湿法冶金, 工业上应用还只限于搅拌及控制、测量等应用. 在研究方面对于湿法冶金单元过程如萃取、过滤、沉淀、结晶等也取得一定成果. 另外, 磁处理应用于湿法冶金工业中还具有防垢除垢效果, 并利于防腐^[8]. 随着磁性材料的发展, 用水磁材料构成的稳恒磁场不消耗能源、无污染、寿命长、维修方便等都有利于工业应用. 对溶液的性质和磁处理方式相结合进一步研究磁处理作用于冶金过程的宏观规律及微观机理具有重要的理论和实践意义, 是一个具有诱人前景的领域.

参 考 文 献

- [1] 宋大有, 稀有金属, No. 2(1995), 18.
- [2] 孙茂友等, 稀有金属, No. 4(1991), 10.
- [3] M. Milheric, *J. Cryst. Growth*, **71**(1985), 63.
- [4] 陈昭威, 物理, **21**(1992), 109.
- [5] 高春满, 第四届物理化学学术论文集(三), 中国金属学会, (1982), 8.
- [6] R. E. Borton, J. Daly, *Trans. Faraday Soc.*, **67**(1971), 1291.
- [7] B. E. Терновцев, В. М. Пухачев, Очистка Промышленных Сточных Вод, Москва, Издательство Трудъвельник, (1986), 20.
- [8] 耿殿雨, 磁能应用技术, No. 4(1990), 16.
- [9] 张志东等, 磁能应用技术, No. 2(1990), 2.