

电化学技术在选磷回水利用中的应用

余世鑫* 孙 雯

(武汉化工学院 武汉 430073)

摘要 研究表明,浮选磷矿的废水经电化学处理后可循环利用.通过改进的方法测定废水中悬浮颗粒的电位和废水的透光率,可确立电化学处理的适宜参数.

关键词 选磷废水,电化学处理,电位,透光率

中低品位磷矿需磨碎到一定细度后经浮选得到精矿才可作为磷肥和磷化工产品的原料,浮选后产生大量废水(见文献).选磷废水中溶有残留的多种浮选药剂(有机物及无机物)和大量选别后的尾矿固体颗粒悬浮物,是具有一定稳定性的多相分散体系,直接排放不但污染环境,而且浪费药剂.循环利用是解决此问题的有效途径,已有文献报道当循环率提高时,用水中的固体浓度及循环水中的水溶物含量均随循环利用的时间延长而迅速增加,这将导致浮选作业性能降低,产品质量下降^[1].该现象在本课题组的早期工作中也得到证实.胶体的分散稳定性主要取决于悬浮颗粒表面双电层的存在或因表面吸附着中性分子例如聚合物^[2].处理废水的方法常见报道的有加入电解质、絮凝剂凝聚、加入粗颗粒吸附沉降或用生物方法.这些办法虽可使废水达到排放标准,但循环利用时因处理后废水溶液含有的可溶物变得更复杂,难以保证生产操作稳定.电化学处理没有以上不足,借鉴文献报道的半导体矿物在电化学极化过程中电位变化的一般规律和影响电化学处理的主要因素^[3],我们选用了无隔膜电化学槽处理选磷废水,在一定体积电流密度下处理一定时间后,静置不到1 h就可固液分层;测试分析表明,可溶物积累也得到抑制,废水能循环使用.通过适宜电化学参数和电极材料选择,其经济效益是显著的,这为电化学技术的应用开辟了新领域.

1 实验部分

1.1 实验装置及主要仪器

电化学处理槽:配有可调速搅拌器的体积为400 mL的筒型容器(工程塑料),正极60 cm²,由八根不锈钢棒组成;负极212 cm²,为嵌入整个器壁的不锈钢薄板,搅拌桨与钢棒的距离和钢棒与钢板距离相当.

仪器:

本文1997-06-19收到,1997-08-19收到修改稿; 湖北省科委资助项目

* 通讯联系人

BDL - B 型表面电位粒径仪(上海检测仪器厂), YI92/3 型直流稳流电源(北京电表厂), 721 型分光光度计(四川分析仪器厂), SP3 - 300 型红外分光光度计(英国 PYE UNICAN 公司)。

1.2 废水中悬浮颗粒沉降的实验

为研究电化学处理时间和电流密度对悬浮颗粒沉降的影响,分别设计了两类实验:(1) 恒定电流强度,变化电化学处理时间、从 5 min 变至 20 min;(2) 恒定电化学处理时间,变化电流、从 1 A 变至 3 A。每次取 350 mL 选磷废水放入电化学处理槽,电化学处理后分别转入 250 mL 量筒中静置,计时、定时在固液界面取液 20 mL 测其 电位。分别作于恒电流下,不同的电化学处理时间后,所测 电位随静置时间的变化曲线(图 1)及于电化学处理时间恒定,不同的电流强度处理后所测 电位随静置时间的变化曲线(图 2)。

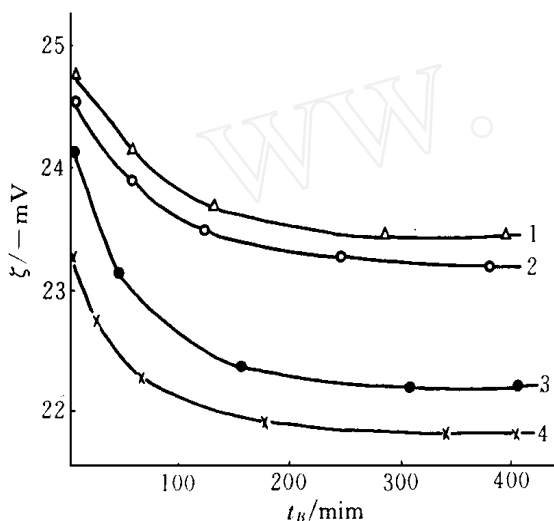


图 1 恒定电流强度 ($I = 2$ A), 不同的电化学处理时间 ($t_{E.P.}$) 下, 废水中悬浮颗粒的 电位随静置时间 t_B 的变化

Fig. 1 potential variation of particles suspended in the waste water with break time (t_B) for different electrochemical process time ($t_{E.P.}$ / min), 1) 5; 2) 7; 3) 10; 4) 20

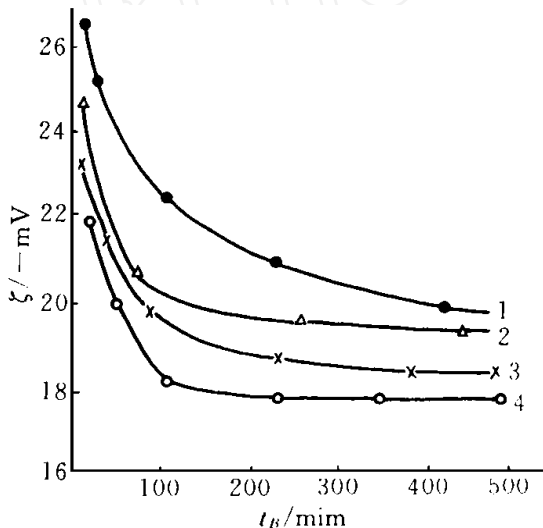


图 2 恒定电化学处理时间 ($t_{E.P.} = 10$ min), 不同的电流强度下, 废水中悬浮颗粒的 电位随静置时间 t_B 的变化

Fig. 2 potential variation of particles suspended in the waste water with break time for different current intensity (I / A), 1) 1.0; 2) 1.5; 3) 2.5; 4) 3.0

上述实验时,电化学处理一结束,及时在槽中取悬浊液入比色皿,定时测定吸光度。考虑到电化学处理后悬浊液沉降快,溶液有变色现象,本法取入射光波长 $\lambda = 400$ nm,分别作电流强度恒定、不同电化学处理时间处理后废水的透光率随静置时间的变化曲线(图 3)和电化学处理时间恒定,不同电流强度处理后废水的透光率随静置时间的变化曲线(图 4)。

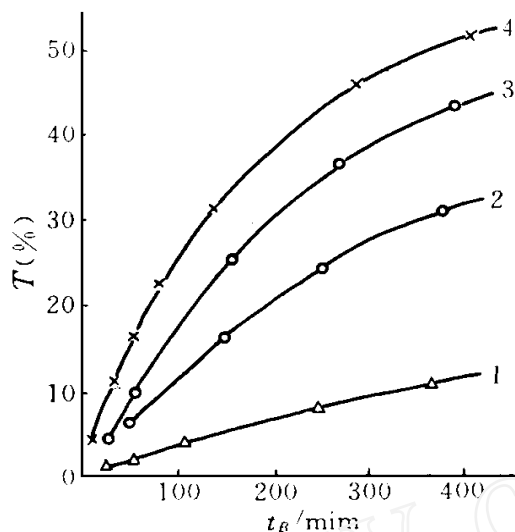


图 3 恒定电流强度 ($I = 2 \text{ A}$), 不同电化学处理时间 ($t_{\text{E.P.}}$) 下, 废水的透光率 T 随静置时间 t_B 的变化

Fig. 3 Transmittance variation of the waste water with break time (t_B) for different electrochemical process time ($t_{\text{E.P.}}$ / min), 1) 5; 2) 7; 3) 10; 4) 20

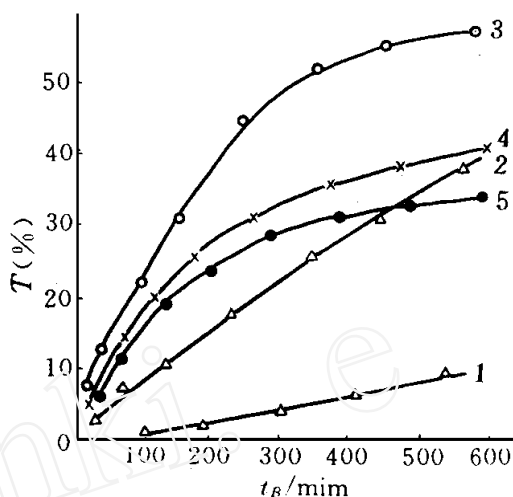


图 4 恒定电化学处理时间 ($t_{\text{E.P.}} = 10 \text{ min}$), 不同电流强度下, 废水的透光率 T 随静置时间 t_B 的变化

Fig. 4 Transmittance variation of the waste water with break time as $t_{\text{E.P.}} = 10 \text{ min}$ for different current intensity (I / A), 1) 1.0; 2) 1.5; 3) 2.0; 4) 2.5; 5) 3.0

1.3 废水中水溶物积累的实验

制备六种不同溶液: 1) 按选磷现场用工业清水(工厂使用的地下水或略作处理的河水)配制模拟与矿物溶出物无关的水溶液(只加相应比例的浮选药剂); 2) 工业清水磨原矿(磷矿)后澄清过滤的滤出液(不加任何浮选药剂仅与矿物溶出物有关); 3) 用初次浮选后的废水作长时间静置澄清取其上清液(肉眼观察无明显悬浮物); 4) 该上清液过滤的滤出液; 5) 多次循环(每次均经电化学处理)使用, 浮选后的废水, 但不再作电化学处理, 长时间静置澄清后取其上清液; 6) 同 5) 的废水但再作电化学处理, 静置澄清后取上清液。

制备的六种不同溶液进行相同参数的电化学处理, 即电化学处理时间恒定 10 min、分别通入不同的电流, 经电化学处理后计时, 在相同静置时间内测试其吸光度, 观察其变化, 取其稳定值, 作透光率与电流强度的关系图(图 5)。对几种不同的水体系, 测试其电导率、pH 值、总硬度、 CO_3^{2-} 、 HCO_3^- 浓度(见表 1), 对三种不同水体系电化学处理后所产生的沉淀物过滤干燥作红外光谱分析(图 6)。

2 结果与讨论

电化学处理废水时, 每次投入槽中 350 mL 悬浊液, 若恒定电流 1 A, 即体积电流密度 $i_v = 2.86 \text{ A/L}$, 但为简便计, 以下均用电流强度讨论。悬浮颗粒在电化学极化过程中引起表面电位

变化和表面吸附的药剂的变化导致动电位(电位)变化。

2.1 废水中悬浮颗粒 电位与电化学处理时间、电流强度的关系

由图1、2可知,在一定范围内,恒定电化学处理时间($t_{E.P.}$)、电流强度(I)越大,电位的绝对值下降越多,而且随静置时间(t_B)增长趋于稳定值;在一定范围内,恒定电流强度,电化学处理时间越长,电位绝对值下降越多,并也随静置时间延长趋于稳定值。未经电化学处理的废水,其悬浮颗粒的电位测得值为 $-44 \sim -60$ mV,属较稳定的多相分散体系,难澄清;经电化学处理后,电位的绝对值均有不同程度的降低,随静置时间延长低于30 mV,成为不稳定的多相分散体系、易澄清。从生产操作和经济效益分析,并非电化学处理时间越长、电流强度越大越好。

2.2 废水的透光率与电化学处理时间、电流强度的关系

由图3可看出:电化学处理后,废水随静置时间的延长其透光率增加,但达到基本澄清所需时间不同;其次废水透光率亦随电化学处理时间的增加而增加。

但由图4可知:从1 A至2 A,透光率随电流强度的增加而增加,但用2 A以上电流处理该废水时,其透光率却随电流强度的增加相对降低了(曲线4(2.5 A)在曲线3(2 A)之下,曲线5(3 A)在曲线4(2.5 A)之下)。从前面实验已看到,电流强度越大,固液分层越快,似乎电流强度越大透光率应越大,为何在电流强度大到一定时,出现异常现象?这可解释为在电化学极化作用下,固体颗粒的表面电位发生变化,致使吸附的药剂解吸或发生氧化还原,甚至固体颗粒表面本身发生氧化还原;另一方面也可引起溶液中可溶物发生氧化还原,导致溶液吸光度变化;另外,在槽压(3~12 V)下,水电解的影响也应考虑到,例如 OH^- 浓度增加有利于形成难溶氢氧化物例如 $Ca(OH)_2$ 、 $Mg(OH)_2$ 的沉淀;以上因素从不同方向影响废水的透光率导致图4所示的结果。电化学处理电量消耗的分布也可从图5中曲线的变化大致看出,电流强度较小时(1A)颗粒变化耗电大于溶液中可溶物变化耗电。大电流强度下,在加速悬浮颗粒沉降后,电量主要消耗在溶液中可溶物的变化、水的电解以及颗粒表面本身的氧化还原上。

从图1和图2看,若只考虑悬浮颗粒的沉降,可在一个较宽的范围内选择电化学处理条件。但分析图4及图5后可知:该体系适宜的电化学处理的时间和电流强度可取10 min,2 A。

由图5,比较曲线6与曲线5、4、3可看出:多次循环使用后的废水经电化学处理后(曲线6)悬浮颗粒含量与第一次废水自然澄清后的相近(曲线3的起点),其可溶物含量与第一次的废水滤出液(曲线4)相近,比多次循环使用后不再作电化学处理的废水(曲线5)少。曲线6在各关系曲线中,位置居中,说明经多次循环选磷废水中可溶物还是有一定的积累。本课题组早期的工作表明与溶液中有有机物含量有关的COD测量在电化学处理后是下降的^[4],这说明有机物在电化学极化作用下发生了氧化或与微细固体颗粒吸附而沉淀出。曲线6在曲线4、5以上也可说明经电化学处理,可溶性物质的积累得到了抑制。此点也可从表1及废水沉淀物的红外光谱图中看出。

如表1所示:电化学处理有利于控制水的总硬度, CO_3^{2-} 、 HCO_3^- 离子浓度变化也不大,pH和电导率略有增加,这说明废水中水溶解物质有一定的积累但不是一直迅速增加。

表 1 不同水体系的性质

Tab. 1 Properties of different aqueous systems

	固体含量 (g/L)	pH	电导率 (s/m)	总硬度 (mmol/L) *	(CO ₃ ²⁻ · HCO ₃ ⁻) (mmol/L)	电位 (- mV)
1) 工业清水	0.10	7.50	0.36	0.68	0.50	—
2) 初次废水处理前	15.00	9.23	3.30	1.21	11.90	44
3) 处理后废水	0.16	9.35	3.40	0.64	11.60	< 25
4) 多次循环处理后废水	0.29	9.50	4.80	0.64	11.20	< 25

1) Industrial water (clear) 2) Waste water from flotation firstly before electrochemical process 3) Waste water after electrochemical process 4) Waste water with electrochemical process after recycled infloitation on several times g/L — content of solid particles, s/m — Electrical conductivity, mmol/L * — General hardness

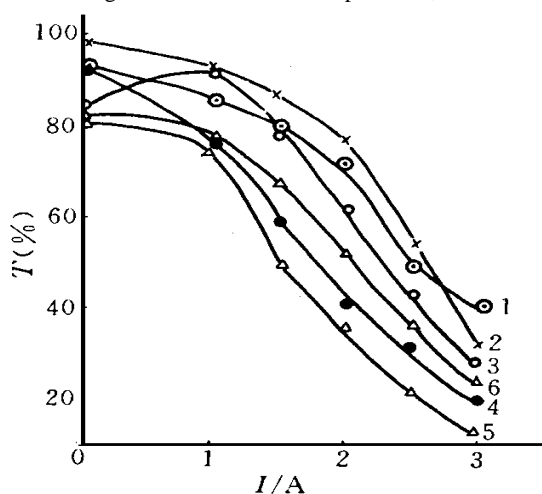


图 5 六种不同水体系的透光率 T 与电流强度的关系, 相同电化学处理参数

Fig. 5 Transmittance variation of 6 - kind of aqueous systems with current intensity at the same electrochemical process parameters

1) Simulating aqueous system of flotation without ores 2) Aqueous system after grinding ores without agents 3) Upper part of waste water precipitated 4) Filtrate of the waste water 5) Waste water without electrochemical process after recycled 6) The waste water with electrochemical process

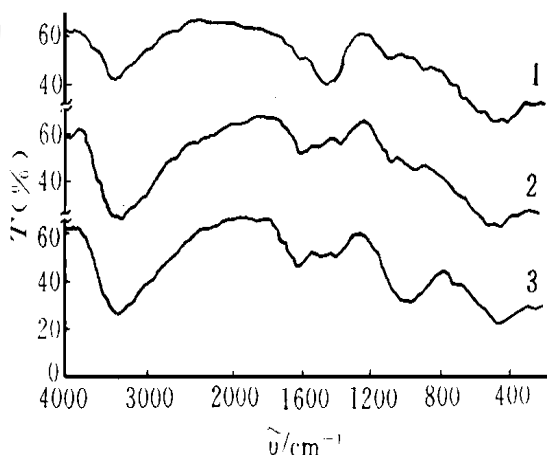


图 6 三种水体系中沉淀物的红外光谱图

Fig. 6 IR spectra of the precipitate at 3 kind of aqueous systems

Spectra: 1) Precipitate of filtering aqueous system (2) in Fig. 5 without electrochemical process

2) Precipitate of filtering aqueous system (2) in Fig. 5 with electrochemical process

3) Precipitate of filtering aqueous system (5) in Fig. 5 with electrochemical process after recycled

由图 6 可知: 谱线 1 (溶液 (2) 电化学处理前滤出物的) 与谱线 2 (溶液 (2) 电化学处理后沉

淀物的)的主要区别在 $1\ 600 \sim 1\ 400\ \text{cm}^{-1}$ 处,峰形发生变化可视为表面氢氧化物的生成;而谱线3(溶有选矿药剂的溶液(5)电化学处理后沉淀物的)在 $1\ 000\ \text{cm}^{-1}$ 有强的新的吸收峰产生,与磷单键 $\text{P}-\text{O}-\text{C}$ (脂肪族) ($1\ 050 \sim 970\ \text{cm}^{-1}$) 相吻合,说明电化学处理后有矿物的溶出物与溶液中的浮选药剂有机物一并形成沉淀而析出,因而废水中水溶物的积累得到抑制.另外将电化学处理后的废水与工业清水进行磷矿浮选的开路、闭路实验证明操作条件稳定,经济可行,本课题已先后在《化工矿山技术》报道.

2.3 电极材料的选择

因该选磷废水的 pH 值在 9.0 ~ 11 之间变化,选择不锈钢作电极材料比较好.

本研究证明:电化学技术是废水处理、循环利用实现零排放的很有价值和应用前景的重要手段.通过 电位、透光率的测定可基本确定电化学处理的适宜参数.

Application of Electrochemical Process to Recycling Waste Water from Flotation of Phosphate Ores

Yu Shixin^{*} Sun Wen

(Wuhan Inst. of Chem., Technology, Wuhan 430073)

Abstract The waste water from flotation of phosphate ores can be used to recycling by electrochemical process. The suitable factors of electrochemical process is made by measuring potential and transmittance of the waste water in modified way.

Key words Waste water from flotation of phosphate ores, Electrochemical process, potential, Transmittance

References

- 1 下川胜义,关口逸马著,裴凤荣译.选矿回水研究.国外非金属矿,1988,(4):9
- 2 Murrell N,Boucher E A. Properties of liquids and solutions. John Wiley and Sons Ltd.,1982:269
- 3 [俄]强图里亚 B A,鲁林著,余世鑫译.矿物浮选过程中矿浆调整的电化学方法.武汉化工学院学报,1993,(3):95
- 4 孙家寿,强图里亚 B A,托洛夫莫娃 A.胶磷矿正反浮选尾水电化学处理利用研究.化工矿山技术,1993,(2):53