

某矿山硫酸钠选冶废水电解综合利用研究

季常青¹, 谢洪珍¹, 夏国进², 黄怀国¹

(1. 厦门紫金矿冶技术有限公司, 福建 厦门 361101;

2. 贵州紫金矿业股份有限公司, 贵州 贞丰 562200)

摘要:本文介绍了某金矿选冶过程中产生的硫酸钠废水的电解综合利用试验结果, 阐述了该硫酸钠盐水的预处理流程, 探索了硫酸钠浓度、电流强度、膜材料种类等因素对电解效率的影响, 通过电解工艺处理该废水, 阴阳极分别产生氢氧化钠和硫酸溶液, 可以直接回用于现场工业生产中, 有利于矿山循环经济的发展。

关键词:矿山废水; 电化学处理; 膜电解; 硫酸钠; 循环经济

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2015.01.015

中图分类号:TD989;TF111 文献标志码:A 文章编号:1000-6532(2015)01-0065-04

硫酸钠又称芒硝, 在现代化工产业中具有广泛的应用。据报道, 目前硫酸钠废水资源化再利用的研究方向主要包括重结晶法生产无水硫酸钠、生产无氯钾肥(硫酸钾)、石灰法生产低浓度的氢氧化钠等^[1-2]。某硫化矿山原矿细磨后采用片碱催化预氧化处理工艺, 氧化处理后, 原矿石中的低价态硫化物被氧化为高价态, 可溶性的硫酸盐进入液相。所以, 氰化尾液主要为硫酸钠溶液, 含少部分的亚硫酸钠和硫代硫酸钠, 大量硫酸盐的累积会不断提高浸出液的水密度, 影响预氧化与氰化过程中金的浸出率; 特别在冬季, 随着管道温差, 大量硫酸钠会结晶析出, 从而堵塞管道, 影响生产的持续进行。本论文结合前人研究成果, 对该废水开展了膜电解生产酸、碱的技术进行研究, 并对其经济、技术可行性进行分析与评估。

1 主要原理

利用电化学原理, 在电解和特种离子膜的作用下, 通过电荷的定向移动, 促进传统中和反应的逆向进行, 实现酸、碱的有效制备与分离。

阳离子膜电解的基本原理是: 由于选择性膜体表面固定基带有负电荷离子, 通过电场作用, 带有正电荷的阳离子就可以通过阳离子膜, 而阴离子因为

同性排斥而不能通过, 所以具有选择透过性。

在电极上发生的反应如下。

阳极: $4\text{OH}^- - 4\text{e}^- = 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$ $U_{\text{阳极}} = 1.229 \text{ V}$

阴极: $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_2$ $U_{\text{阴极}} = -0.082 \text{ V}$

$\text{Na}^+ + \text{OH}^- = \text{NaOH}$

从而阳极室的 pH 不断下降, 阴极室的 NaOH 不断富集。电解的过程中, 在电极板表面 H^+ 和 OH^- 离子分别在阴阳极板上放电, 分别产生氢气和氧气; 在电场和离子膜的作用下 Na^+ 离子开始定向迁移至阴极室, 从而在阳极室和阴极室分别制备出一定浓度的硫酸和氢氧化钠溶液。

2 试验结果及讨论

本试验主要包括化学预处理和电解两部分, 预处理工段主要针对原水样的 COD、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等对膜电解有害的影响因子进行有效去除。电解所用的离子膜为杜邦公司生产的全氟磺酸羧酸离子交换膜。

2.1 预处理试验

该废水中含 1.38 g/L 硫代硫酸钠, 为原矿预处理工段硫化矿未完全氧化的产物, 对该硫酸钠废水采用臭氧氧化预处理, 预处理后进行液固分离, 大部分还原态的硫代硫酸盐得到氧化, 结果见表 1。阳离子交换树脂对钙、镁离子吸附结果见表 2。

收稿日期: 2014-06-30

作者简介: 季常青(1981-), 男, 硕士, 工程师, 主要研究方向为湿法冶金、环保、资源综合利用。

表 1 臭氧氧化时间与硫代硫酸钠浓度关系

Table 1 The relationship between ozonation time and concentration of sodium thiosulfate

臭氧浓度/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	臭氧化时间 /s	处理后硫代硫酸 钠浓度/($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	氧化率 /%
50	20	1.06	36.9
50	40	0.23	86.3
50	60	0.01	99.4

表 2 阳离子交换树脂对钙、镁离子吸附

Table 2 Cation exchange resin adsorption of calcium and magnesium ions

类别	$\text{Ca}^{2+}/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	$\text{Mg}^{2+}/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$
处理前	10 ~ 20	5 ~ 10
处理后	0.01 ~ 0.05	0.01 ~ 0.05

表 2 表明,采用臭氧氧化反应 1 min 后,该废水中 99% 以上的硫代硫酸钠可以被氧化。大部分还原态硫的氧化去除,有利于后续电解效率的提高,同时可以有效抑制硫代硫酸钠的歧化反应,以保证电解的顺利进行。树脂吸附后溶液中钙镁离子浓度可控在 0.05 mg/L 水平,达到电解标准要求。

2.2 电流强度对硫酸钠电解的影响

室温条件下取 2 L 浓度为 104 g/L (现场工业废水硫酸钠浓度) 的硫酸钠废水,自电解槽下部入水口用蠕动泵将其泵入阳极室,从上部流出,保持液体的循环流动;用相同的方法,取 2 L 自来水泵入阴极室,同样保持液体的循环流动,控制电流强度分别为 2.5 A、3.75 A、10 A 和 20 A (电压约为 1.5 ~ 1.8 V),测定阴极室氢氧化钠浓度随时间的变化关系。测定结果见图 1、2。

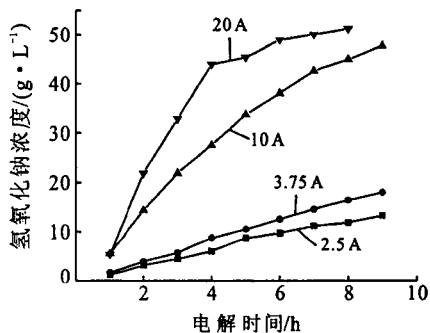


图 1 不同电流时氢氧化钠浓度与反应时间关系

Fig. 1 The relationship between concentration of sodium hydroxide and reaction time in different electric currents

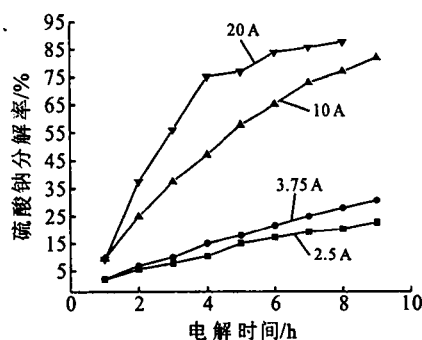


图 2 不同电流时硫酸钠分解率与反应时间关系

Fig. 2 The relationship between sodium sulfate decomposition rate and reaction time in different electric currents

从图 1 和图 2 可以看出,在其他条件相同的情况下,增大电流强度(电流从 2.5 A 增加到 20 A),提高电流密度,阴极区氢氧化钠的浓度及硫酸钠的分解率都会大幅度的提高; $I=2.5$ A 条件下的氢氧化钠浓度为 6.1 g/L,硫酸钠分解率为 10.4%;在 $I=20$ A 时候,电解 4h 后,阴极区氢氧化钠浓度可达到 44 g/L,此时阳极区硫酸浓度为 73 g/L,此时硫酸钠的分解率达到 75.1%,此后,增幅有所减缓,主要是在大电流的情况下,随着电解的进行,阳极区电解产生了大量的氢离子(H^+),产生的氢离子与钠离子(Na^+)竞争通过阳离子隔膜进入阴极区,同时阴极区的部分氢氧根离子(OH^-)由于电场的作用,透过隔膜进入阳极区与 H^+ 发生中和反应,消耗了部分 OH^- 。此时如果继续电解,氢氧化钠浓度增幅有限,电流效率会大幅下降,能耗增大。

2.3 硫酸钠浓度对电解结果的影响

试验步骤同 2.2,控制电流强度 $I=20$ A (电压约为 1.5 ~ 1.8 V) 试验结果见图 3、4。

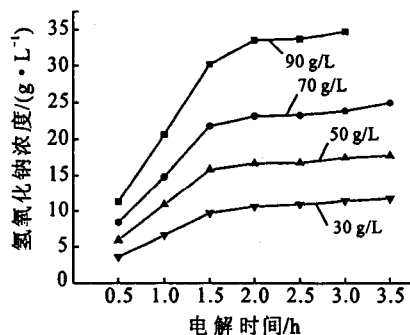


图 3 硫酸钠浓度对氢氧化钠产量的关系

Fig. 3 The effect of sodium sulfate concentration on the sodium hydroxide production

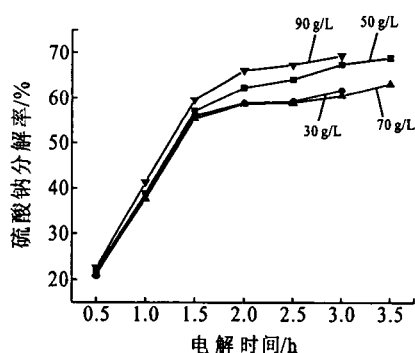


图4 硫酸钠浓度对分解率的影响

Fig. 4 The effect of sodium sulfate concentration on the decomposition rate

由图3、图4可知,阴极区产生的氢氧化钠量随着阳极液硫酸钠浓度的增加而增加,且成一定的线性(正比)关系:相同的电解时间内,与初始的硫酸钠加入量成正比。当电解时间持续2 h,电解30 g/L的硫酸钠可以产生10.6 g/L的氢氧化钠,同样的条件下,50 g/L的硫酸钠产生16.6 g/L的氢氧化钠,70 g/L的硫酸钠产生23.1 g/L的氢氧化钠,90 g/L的硫酸钠产生33.5 g/L的氢氧化钠。所以,由于这种倍数关系,硫酸钠在各个浓度的分解率基本是一致的,偏差不大。

2.4 电流强度对(阴极)电流效率的影响

在目前氯碱工业中,平均吨碱耗电约2200~2500 kW·h/t,电耗支出占整个生产成本的50%以上。按照目前行业内烧碱平均单位电耗水平计算,全国平均销售电价上涨2.8分/(kW·h),烧碱生产企业仅用电一项每吨产品直接增加的成本达到60余元左右。因此,槽电压的高低,成为节约生产成本的关键因素。研究人员参考氯碱工业相关生产工艺,在现有电解槽的基础上,对实验室电解硫酸钠生产片碱的电流效率进行了初步的计算。

104 g/L的硫酸钠废水在各电流强度下,阴极电流效率随电解时间变化关系见图5。在试验中,由于阴极区开始的电解液为自来水,电阻较大,致使电解初期的电流效率较低。 $I=20$ A时的电流效率不到40%, $I=10$ A时的电流效率较大,达到了75%。随着电解的进行,溶液电阻越来越小,在2~4 h区间的电流效率达到最大,其中 $I=10$ A时,电流效率达到97%以上, $I=20$ A时,电流效率最低,仅有72%。综合考虑, $I=10$ A是电解较为理想的电流强度。

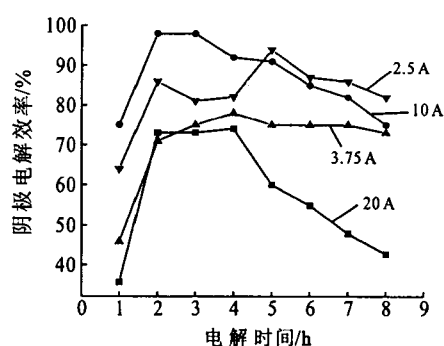


图5 电流强度对电流效率的影响

Fig. 5 The effect of current intensity on the current efficiency

2.5 膜材料对阴极区碱产量的影响

试验条件:硫酸钠90 g/L,电流10 A,极间距和电极材料同上,电解1.5 h,对比阴极碱液浓度的变化。采用不同的离子膜分别为杜邦离子膜、旭硝子和旭化成,对应的阴极区碱浓度分别为29 g/L、25 g/L和23 g/L,对比该测定结果,可明显看出,

杜邦离子膜对硫酸钠电解的产碱量最高。

2.5 经济分析

初步试验数据说明,电解1 m³水直接电耗为72 kW·h,折合人民币39.6元;阴极区产生的氢氧化钠44 kg,价值88元(按每吨氢氧化钠2000元计),且此法生产的氢氧化钠浓度可以达到40 g/L以上,完全达到水银洞原矿预氧化对碱度的要求;阳极区产生硫酸液73 kg,价值21.9元(按每吨硫酸300元计),可以满足原/尾矿的浮选要求。所以,此法不仅可以实现工业废水的循环利用,解决硫酸钠的环保压力,而且每年还可以节约大量的原材料成本。

溶液中的欧姆电压降成为影响槽压的主要因素,极间距增大,槽内欧姆电压降增大,槽电压升高。尤其是在大电流工作时,这种电压损失更为严重。现代电解槽采用各种措施降低极间距,如采用扩散阳极、改性隔膜制成零极距电解槽结构等^[4]。

3 结 论

(1)槽电压是电流效率的关键因素^[3-4],随着电解槽结构的改进,离子膜的电压降与膜(聚合物)的材质、种类、膜的厚度及运行条件(溶液组分、反应温度)有关。其中,阳极和阴极区的溶液欧姆电压降随极间距的减小而下降,也会受“气泡效应”的影响。随着钎-钛电极的广泛开发和使用,阴阳极的

过电位问题目前已经降到了极限。本实验室所用电解槽为单极电解槽(电效不及工业生产的多极电解槽),极间距 20 mm,极间距明显大于氯碱工业生产(3~5 mm)的要求。这也是本试验电流效率相对较低的一个主要因素。因此,在工业生产中,通过优化电解槽结构和减少极间距等方法,生产电效应该会比日前实验室小试结果更高。

(2)该工艺突破了硫酸钠高盐废水的综合利用技术难题,借鉴现有氯碱工业技术及相关设备,通过电化学设计,实现了硫酸钠电解生产酸、碱的关键技术研究。生产出的硫酸、碱液可以直接回用于现场的预氧化、活性炭解吸及氰化尾渣金的浮选工段等。该技术不仅实现了矿石废水的“零排放”,而且有效

的节约了外购化学药剂的使用量,符合矿山循环经济中“三废”减量化、再利用和资源化的目标要求。

参考文献:

- [1]张启修,张传福. 离子交换膜分离技术在冶金中的应用[J]. 膜科学与技术, 2001(2): 37-42.
- [2]王伟红,邢家梧. 离子交换膜技术在氯碱行业的应用与发展[J]. 膜科学与技术. 2002(6): 54-58.
- [3]Barthal LE, Schubert WD, et al. The Chemistry of Non-Sag Tungsten[M]. Kidlington[M]. Oxford Elsevier Science Ltd. 1995. 45-54.
- [4]张启修,张传福. 离子交换膜分离技术在冶金中的应用[J]. 膜科学与技术, 2001(2): 37-42.

Comprehensive Utilization of Sodium Sulfate Wastewater from Mineral Processing by Membrane-electro-decomposition

Ji Changqing¹, Xie Hongzhen¹, Xia Guojing², Huang Huaiguo¹

(1. Xiamen Zijin Mining Technology Ltd., Xiamen, Fujian, China;

2. Guizhou Zijin Mining Technology Ltd., Zhenfeng, Guizhou, China)

Abstract: This paper introduced the comprehensive utilization technologies of sodium sulfate waste water by means of membrane-electro-decomposition, which analyzed the feasibility of effecting factors on pretreatment process, such as feed concentration, electric current density, material of membrane etc. The wastewater treatment by electrolytic technology can produce sodium hydroxide and sulfuric acid solution respectively on anode and cathode. And the products can be directly used in the industrial process, which is conducive to the development of mining cyclic economy.

Keywords: Mine waste water; Electro-chemical treatment; Membrane electrolysis; Sodium sulfate; Cyclic economy

(上接 72 页)

Study on Kinetics and Adsorption of Zn^{2+} onto Zeolite Modified by Microwave and HCl

Zhang Xiulan, Li Yinhuan, Zhang Mingge, Zhao Huamin

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Xinyang Normal University, Xinyang, Henan, China)

Abstract: The microwave and HCl were used to modify zeolite, Single factor experiments were conducted and on this basis optimization experiments were conducted. The optimization methods were as follows: the HCl concentration of 1.5 mol/L, microwave power of 640 W, and radiation time of 6 min. The performances and the adsorption kinetics of adsorbing Zn^{2+} in waste water by the modified zeolite were investigated. The results showed that under the conditions of pH=7.0, normal temperature, adsorption time 75 min and dosage of modified-zeolite 10 g/L, the removal rate of Zn^{2+} from water with a concentration of 50 mg/L by modified zeolite could be up to 98.52%. According to the adsorption isotherm curves of Zn^{2+} on modified zeolite, the adsorption models of Langmuir was good in simulating this adsorption process. The adsorption kinetics of modified zeolite can be best described by the pseudo-second-order kinetic equation.

Keywords: Microwave; Modified zeolite; Adsorption; Zn^{2+} ; Adsorption kinetics