

微泡浮选中电解质对电解微泡量的影响^{*}

乌鹏飞, 董宪姝

(太原理工大学 矿业工程学院, 山西 太原 030024)

摘 要: 电解微泡浮选是提升微细粒矿物浮选效率的有效方法之一, 采用具有代表性的无机金属盐类和起泡剂进行电解试验, 探索不同电解质种类、浓度及起泡剂用量对电解微泡量和电能消耗影响效果分析。试验结果表明: Na_2SO_4 由于其强酸强碱盐性质, 使得电解液中产生大量自由离子, 有效提高了电解充气量和电能消耗量, 该电解质的最佳使用浓度为 $2.00 \sim 3.00 \text{ g/L}$, 而起泡剂的使用不会对电解充气量和电能消耗产生明显影响, 但由于其气泡兼并和延长矿化气泡的上升速度, 使单位时间内收集的电解微泡量减少。

关键词: 电解微泡; 电解质; 起泡剂

中图分类号: TD91 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-0076(2019)02-0006-04

DOI: 10.13779/j.cnki.issn1001-0076.2019.02.002

Effect of Electrolyte on the Amount of Electrolyzed Microbubbles in Microbubble Flotation

WU Pengfei, DONG Xianshu

(College of Mining Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

Abstract: Electrolytic microbubble flotation is one of the effective methods to improve the flotation efficiency of micro-fine minerals. In this paper, several representative inorganic metal salts and frother were chosen for electrolytic flotation test to investigate the effect of electrolyte types and concentrations and frother dosage on the amounts of electrolytic microbubbles and power consumption. The test results showed that Na_2SO_4 produced a large amount of free ions in the electrolyte due to its strong acid and alkali salt properties, which effectively increased the electrolysis aeration rate and electric energy consumption. And the optimum concentration of Na_2SO_4 was $2.00 \sim 3.00 \text{ g/L}$. However, the frother had no effect on the electrolysis aeration rate and power consumption, but the use of frother would prolong the bubble coalescence time and decrease the rise rate of mineralized bubbles, which led to the reduction of the amount of electrolytic microbubbles collected per unit time.

Key words: electrolytic microbubble; electrolyte; frother

引言

浮选是对细粒矿物进行分选的一种有效手段^[1]。在浮选过程中, 考虑到产生气泡的细微程度^[2]、表面性质和上浮速率等对细粒矿物的浮选效

果均会产生影响, 因此寻求一种有效的微泡发生方式对改善细粒矿石浮选效果具有重要的意义。

电解水产生的氢气泡和氧气泡具有体积小^[3]、浓度高、物理化学活性高、微气泡表面上有电荷、易于与颗粒作用而完成分选等特点, 已成为当前细粒

^{*} 收稿日期: 2017-12-04

基金项目: 国家自然科学基金面上项目—基于滤饼微观结构特性的煤泥动态过滤脱水机理的研究(51674174); 山西省自然科学基金项目—粘性煤泥多场耦合脱水的粒群运动模拟及水分迁移规律研究(2016D011056)

作者简介: 乌鹏飞(1988-), 男, 内蒙古赤峰人, 硕士研究生, 主要从事矿物浮选方面的研究。

通信作者: 董宪姝(1964-), 女, 辽宁葫芦岛人, 博士, 教授, 主要从事矿加工工程方面的研究。

矿石浮选领域的重要研究对象。杜圣星^[4]采用电解方法对细粒煤泥表面预处理和调控微泡粒度分布,有效提高了煤泥的可燃体回收率;李延锋^[5]对充气旋流微泡浮选柱不同充气量下煤泥分选效果进行研究,为高浓度煤泥浮选提供了最佳工艺条件;刘炯天课题组^[6]基于气泡-矿粒碰撞概率理论对决定浮选柱回收能力和分选效果的重要参数气含率大小的影响因素进行了研究,为现场生产实践提供了依据;董宪姝^[7]等以镇城底高硫煤样为研究对象,通过四因素三水平的正交试验,确定了在 NaOH、KOH 和 Ca(OH)₂ 碱性电解液中电化学强化浮选脱硫的最佳工艺,指出三种介质中 Ca(OH)₂ 为电解质时精煤产率和脱硫率较高;刘华森、阳春华、王雅琳等^[8]从捕集概率、浮选速率及回收率 3 个方面分析了浮选气泡尺寸大小对浮选效果的影响,并结合现场试验数据,设计正交试验分析得出:减小气泡尺寸有利于提高浮选回收率的结论。

本论文针对电解微泡浮选过程中,电解质类型、电解质用量及起泡剂对微泡量的影响规律进行试验研究,为电解浮选技术的应用提供有效借鉴。

1 试验部分

1.1 试验药品

本试验采用不同价态有代表性氯盐、硫酸盐和磷酸盐作为电解质,并对浮选常用起泡剂仲辛醇进行试验研究,所采用药剂均为分析纯。

表 1 试验药剂

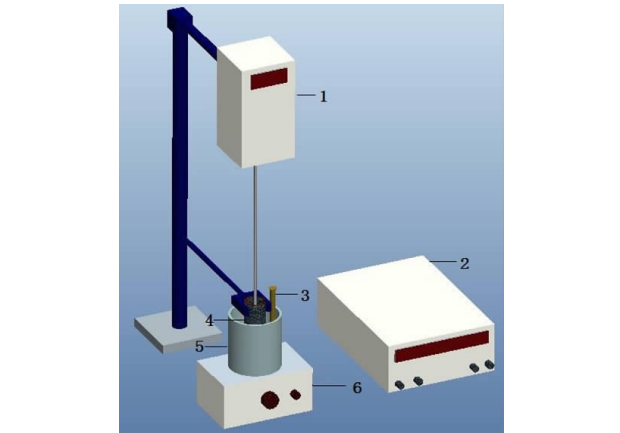
Table 1 Reagents of experimental

名称	分子式	纯度级别	生产厂家
氯化钠	NaCl	分析纯	武汉兴银河化工有限公司
氯化镁	MgCl ₂	分析纯	北京双环化学试剂厂
结晶氯化铝	AlCl ₃ ·6H ₂ O	分析纯	天津市化学试剂三厂
无水硫酸钠	Na ₂ SO ₄	分析纯	北京化工厂
硫酸镁	MgSO ₄	分析纯	天津市化学试剂三厂
硫酸铝	Al ₂ (SO ₄) ₃	分析纯	科密欧化学试剂开发中心
硫酸铁	Fe ₂ (SO ₄) ₃	分析纯	北京化工厂
磷酸	H ₃ PO ₄	分析纯	北京化工厂
氢氧化钠	NaOH	分析纯	郑州卓利化工有限公司
仲辛醇	C ₈ H ₁₈ O	分析纯	天津市精细化工研究所

1.2 试验装置

试验装置为自制电解槽,如图 1 所示,以不锈钢容器 5 为电解槽,容器壁为 Fe-阴极,空心圆柱型石墨管 4 为 C-阳极,在电解槽中加入反应溶液,接通 DH1722A-2 型直流稳压稳流电源 2 和搅拌器 1

开始电解试验,用直径为 10 mm 的 5 mL 量筒收集气体。



1-搅拌器;2-直流电源;3-量筒;4-圆筒状石墨电极;
5-不锈钢容器;6-搅拌器控制部分
图 1 试验装置简图

Fig. 1 Schematic diagram of experimental device

1.3 试验方法

本试验采用“排水集气法”收集电解一定时间内(3 min)产生的气体,将单位时间内获得的气泡总体积称为电解微泡量,比较不同电解质种类、电解质浓度,以及起泡剂用量对电解微泡量的影响,电解过程中电流恒为 2 A。以 NaCl 为例,将 1.0 g NaCl 充分溶解于 750 mL 自来水中,将其转移至电解槽进行电解,电解电流恒为 2 A,搅拌器转速为 160 r/min,电解 1 min 后将量筒注满水倒置电解槽液面下开始集气,并计时。3 min 后,用蜡模塞将量筒口塞紧后取出,测量收集到的气体体积,如此重复四次取平均值,即可获得该条件下单位时间内的电解微泡量。

2 试验结果与分析

2.1 电解质类型对电解微泡量的影响

称取相同质量(1.00 g)电解质 NaCl、MgCl₂、AlCl₃·6H₂O、Na₂SO₄、MgSO₄、Al₂(SO₄)₃、Na₃PO₄ 分别制得等体积的电解液,进行电解试验,得到不同类型的电解质对产生微泡量的影响,结果见表 2。

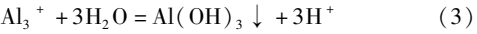
如表 2 所示,电解过程中主要为水的电解,即:
阳极: 4OH⁻ - 4e⁻ = O₂ ↑ + 2H₂O (1)
阴极: 4H⁺ + 4e⁻ = 2H₂ ↑ (2)

相同阴离子条件下,随着阳离子荷电量的升高,电解微泡量有减少的趋势,但是 Al³⁺ 电解质下,电解微泡量降低并不明显,且电解过程中出现白色沉

表 2 不同电解质对电解微泡量的影响
Table 2 The effect of electrolytes on the amount of electrolytic microbubbles

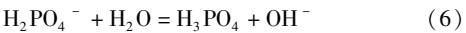
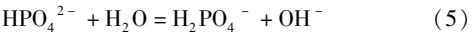
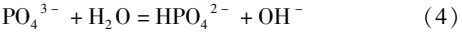
电解质	阳离子浓度/ (mmol · L ⁻¹)	总离子浓度/ (mmol · L ⁻¹)	充气量/ (mL · cm ⁻² · min ⁻¹)
NaCl	22.79	45.58	0.43
MgCl ₂	14.04	42.11	0.34
AlCl ₃ · 6H ₂ O	5.52	22.08	0.34
Na ₂ SO ₄	9.39	28.17	0.45
MgSO ₄	11.11	22.22	0.35
Al ₂ (SO ₄) ₃	3.90	19.49	0.35
Na ₃ PO ₄	8.13	32.52	0.37

淀,尤其 Al₂(SO₄)₃ 在第二次电解后呈现严重浑浊,说明 AlCl₃ · 6H₂O 和 Al₂(SO₄)₃ 已经严重水解:

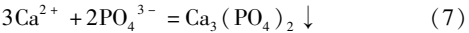


此时电解液内高价态自由 Al³⁺ 离子浓度大幅度降低,其由于价态差异导致的微泡量变化大大削弱。同时,由于电解过程中大量沉淀物生成导致自由离子量急剧减小,电解能耗明显增加,因此铝盐不作为电解质的优先考虑对象。

另一方面,相同阳离子条件下,硫酸盐的电解微泡量高于氯盐,但是磷酸盐的电解微泡量要低于前两者。原因在于 H₃PO₄ 为中强酸,其盐类物质在电解条件会发生分步水解:



其中 PO₄³⁻ 和 HPO₄²⁻ 能与除钾、钠以外的大多数金属离子生成沉淀。考虑到与生产实际的一致性,本试验配制溶液为未净化的生活用水,pH 值在 7.5 ~ 8 之间,由于水质中含有较多的 Mg²⁺、Ca²⁺ 等离子,因此电解后迅速与 PO₄³⁻ 离子和 HPO₄²⁻ 离子反应生成沉淀,以 Ca²⁺ 为例,发生如下反应:



从而使溶液中的高价自由离子数量大幅减少,降低溶液导电性,进而削弱电解效率,降低了电解微泡量。可以推测,如果以 Mg₃(PO₄)₂ 和 AlPO₄ 为电解质进行电解,则必将以更快的速度生成大量沉淀,使电解难以进行。由此可得出结论,在强酸强碱盐条件下,阴离子价态的升高对于电解充气过程具有促进作用。

此外,在电解微泡过程中,将电解质控制在一定

浓度范围内有助于减小气泡尺寸^[6],这主要取决于电解质的离子强度,即离子强度高,有利于在一定程度上降低气泡尺寸。综合以上分析,本文认为在以获得最高电解微泡量为目的时,最优电解质应符合强酸强碱盐类物质、低价阳离子高价阴离子等特性。因此本文确定最佳电解质为 Na₂SO₄。

2.2 电解质浓度对电解微泡量的影响

Na₂SO₄ 具有较大的溶解度,在 20 ℃ 时可达 19.5 g。以 Na₂SO₄ 为电解质,考察电解质浓度对电解充气量及电压、电解放热等因素影响,以确定最佳浓度范围。试验结果如表 3 所示。

表 3 电解质浓度对电解微泡量及电能利用率的影响
Table 3 The effect of electrolyte concentration on the amount of electrolytic microbubble and energy utilization

Na ₂ SO ₄ 质量/g	离子浓度/ (mmol · L ⁻¹)	充气量/ (mL · cm ⁻² · min ⁻¹)	电解电 压/V	电解后水 温/℃
1.0	22.79	0.45	25	38
1.5	68.38	0.43	20	37
2.0	91.17	0.40	19	28
3.0	136.75	0.39	16	28
5.0	227.92	0.37	14	27

由表 3 可以看出,随着电解质浓度的增加,电解充气量逐步降低,且电解电压和电解液的温度也逐步下降。根据化学反应动力学理论可知,电解质浓度的增加使电解液中自由离子浓度提高,能促进电极反应的进行,而电极反应速率越快,气泡的上升速度越低^[9];导致在相同的集气时间内电解微泡量随电解质的增大而减小。另外,电解后的水温随着电解质浓度的增加也呈现出下降趋势,这证明本试验电解质浓度范围内,电解质浓度越大,电解液电阻就越小,电解过程中电解液的温度越低。相关研究表明电解过程中随着温度的增加,微泡的直径有增加的趋势^[10],微泡的上升速度与半径基本成线性相关^[11],对单位时间内集气量也产生了一定的影响。在恒流条件下电压得到明显降低,提高了电能利用率。综上所述,在同时考虑到充气量、电解电压、电解液温度三项指标时,Na₂SO₄ 质量浓度应控制在 2.00 g/L 以上的范围内。最终确定电解质的最佳使用浓度为 2.00 ~ 3.00 g/L。

2.3 起泡剂用量对电解微泡量的影响

以 Na₂SO₄ 为电解质,考察起泡剂用量对电解微泡量及电压、电解放热等因素影响。在添加起泡剂

电解过程中,电解池的液面出现大量细小的白色气泡且进入集气筒的速度更为缓慢。试验结果如表 4 所示。

表 4 仲辛醇用量对电解微泡量及电能利用率的影响
Table 4 The effect of the sec-octyl alcohols alcohol dosage on the amount of electrolytic microbubbles and energy utilization

仲辛醇用量/ μL	充气量/ $(\text{mL} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{min}^{-1})$	电解电压/ V	电解后水温/ $^{\circ}\text{C}$
0	0.46	19	28
38	0.37	17	27
76	0.37	18	28
114	0.36	18	28

如表 4 所示,为不同仲辛醇用量时测得的电解微泡量及电解电压和反应体系温度变化,添加起泡剂后电解充气量明显降低,但随着起泡剂用量的增加,电解充气量、电解电压和电解后的体系温度基本保持不变。由电解电压基本恒定可知,当仲辛醇使用量变化时,电解反应所消耗的电能基本相等;由反应体系温度基本一致,可知整个反应体系中由于电阻发热造成的电能损失基本相等,因此得知反应体系用于生成电解气泡的电能基本不变,电解充气量应是基本一致的。但是由于起泡剂具有阻止气泡兼并,同时降低气泡的运动速度,增加气泡在矿浆中的停留时间^[12]等作用,导致加入起泡剂后,单位时间内收集到的微泡体积有所减少。

3 结论

本试验通过选取具有代表性的金属盐类及浮选药剂进行浮选充气量对比试验,取得在不同条件下单位时间内的电解充气量的变化规律,并据此得出以下结论:浮选过程中采用电解充气方式时,充气量受电解质种类影响较大,对比 7 种电解质后发现以 Na_2SO_4 为电解质单位时间内的微泡量最大,且其最佳使用浓度为 $2.00 \sim 3.00 \text{ g/L}$;起泡剂的使用可以有效抑制气泡上浮过程中的兼并情况,并降低气泡

上浮速度,因此单位时间内的充气量有所减少,不会对气泡的实际产生量造成影响。

参考文献:

[1] M. S. K. A. Sarkar, S. W. Donne, G. M. Evans. Utilization of hydrogen in electroflotation of silica [J]. Advanced powder technology, 2011(22):482-492.

[2] 周凌峰,张强. 气泡尺寸变化对微细粒浮选效果的研究[J]. 有色金属(选矿部分),2005(3):21-23.

[3] Prasad Chandran, Shamit Bakshin, Dhiman Chatterjee. Study on the characteristics of hydrogen bubble formation and its transport during electrolysis of water [J]. Department of mechanical engineering, 2015(138):99-109.

[4] 杜圣星. 电解法强化煤泥浮选过程的试验研究[D]. 太原:太原理工大学,2012.

[5] 贺长营,李延锋,张文军,等. 新型充气旋流微泡浮选柱结构介绍与分选效果研究[J]. 矿山机械,2015(3):99-102.

[6] 刘炯天. 旋流—静态微泡柱分选方法及应用(之一)柱分选技术与旋流—静态微泡柱分选方法[J]. 选煤技术,2000(1):42-44.

[7] 董宪姝,胡晓洁,屈文山,等. 碱性电解质煤电化学强化浮选脱硫最佳工艺条件的研究[J]. 太原理工大学学报,2009,40(1):35-37.

[8] 刘华森,阳春华,王雅琳,等. 微泡浮选中气泡尺寸影响分析与参数优化[J]. 矿业工程研究,2009,24(4):58-61.

[9] 赵伟,李振,周安宁,等. 铝电极电浮选阴极的气泡特征及其影响因素研究[J]. 矿产保护与利用,2018(3):87-92.

[10] 汪朝晖,廖振方,陈德淑. 电浮选过程中气泡行为的研究[J]. 中南大学学报(自然科学版),2011,42(3):658-663.

[11] 石晟玮,王江安,蒋兴舟. 水中微气泡上浮过程的力学影响因子研究[J]. 海军工程大学学报,2008,20(3):83-87.

[12] 谢广元. 选矿学[M]. 徐州:中国矿业大学出版社,2012.

引用格式:乌鹏飞,董宪姝. 微泡浮选中电解质对电解微泡量的影响[J]. 矿产保护与利用,2019,39(2):6-9.
WU Pengfei, DONG Xianshu. Effect of electrolyte on the amount of electrolyzed microbubbles in microbubble flotation[J]. Conservation and utilization of mineral resources, 2019, 39(2):6-9.