

文章编号:1007-2985(2012)01-0094-04

从电解锰渣中提取金属锰*

范丹,邓倩,熊利芝,何则强

(吉首大学生物资源与环境科学学院,湖南吉首 416000)

摘要:选择 A,B,C,D,E 等 5 种不同结构的浸取助剂作为研究对象,研究了固液比、浸取温度、浸取时间、酸矿比、助剂用量等因素对电解锰渣中 Mn^{2+} 浸出率的影响.结果表明:5 种助剂中 E 的浸出效果最好.在固液比 1:3、酸矿比 0.3:1、浸出温度 60℃、浸出时间 90 min 条件下,E 为助剂(用量为 0.6%)时 Mn^{2+} 浸出率最高,达到 52.8%.

关键词:电解锰;浸取助剂;浸出率;废渣

中图分类号:O646

文献标志码:A

DOI:10.3969/j.issn.1007-2985.2012.01.024

我国是世界第一的电解锰生产、消费和出口国,2009 年电解锰产量高达 130 万 t/年,而生产 1 吨电解锰产生 4 t 以上的锰渣,全国锰渣的排放量至少在 500 万 t/年以上,历年堆存量在 2 000 万 t 以上^[1-3].锰渣是电解锰的重点污染物,一直未得到妥善处理处置.湖南省锰资源居全国第 2 位,多年来锰矿开采量及锰制品业在全国处于领先地位,但生产后的锰渣一直未能得到妥善处理处置,锰渣尾矿坝占地面积大、对周边环境影响大,尤其是锰渣污染地表水、地下水及土壤,已造成了严重的环境污染.2003 年全省固废统计单项污染物排放量前 10 位的企业有 5 家为锰渣排放大户^[4],虽然含锰废渣未列入《国家危险废物名录》,但其渣中含铅、镉、锌等对土壤、作物及水环境的影响已突出显现,尤其在我国湘、渝、黔“锰三角”地区锰业生产对相关流域水质产生了严重污染,锰渣造成清水江、兄弟河等相关水域中锰、氨氮、六价铬和化学需氧量等污染因子超标,水质功能下降^[5].

湘、渝、黔“锰三角”地区电解锰污染已严重危害人民群众健康,国家虽针对“锰三角”区域环境开展了技术改造、调整产品结构和产业升级综合整治,但至今收效并不显著,仍未彻底解决电解锰行业的环境污染问题.目前锰渣的堆存和填埋问题突出,损失土地资源,渣中锰和镉等重金属被雨水和地下水浸出,对周边的水体和土壤造成严重污染,直接威胁湖南当地居民的生存环境,群众用“三黑”形容锰污染造成的危害:老百姓喝的是“黑水”、吃的是“黑饭”、财政收入是“黑色 GDP”.因此,对电解锰渣进行综合利用具有十分重要的理论和实际意义^[5-10].本文采用湿法从电解锰渣中提取有价金属,研究了不同助剂对 Mn^{2+} 浸出率的影响规律.

1 实验部分

1.1 实验仪器与药品

主要实验仪器:集热式恒温磁力搅拌器(DF-101B 型);火焰原子吸收分光光度计(岛津 AA-6501 型);精密酸碱度计(LiDA-PHS-25 型);循环水式多用真空泵(SHB-III 型);精密电子天平;恒温干燥箱;C 型玻璃仪器气流干燥器;万用电炉.

实验药品:硫酸、盐酸、硝酸、硫酸亚铁铵、A,B,C,D,E 5 种助剂(均为国产分析纯试剂),电解锰渣

* 收稿日期:2011-12-25

基金项目:国家 863 重点项目(2010AA065205);国家自然科学基金项目(51142001);湖南省科技厅科研条件创新专项一般项目(2011TT2038);湖南省教育厅优秀青年项目(11B099);湖南省自然科学基金重点项目;湖南省大学生研究性学习和创新性实验计划项目;吉首大学校级课题(11DJX042)

通讯作者:何则强,男,博士,教授,主要从事功能材料与废物资源化利用研究.

(湖南湘西自治州花垣县某电解锰厂).

1.2 实验方法

分别称取 20 g 200 目矿渣粉末, 放于 5 个 150 ml 的三角瓶中, 按一定的固液比, 加入一定 pH 值的硫酸水溶液, 再加入一定量的浸取助剂, 于恒温磁力搅拌上加热搅拌, 浸取一定的时间, 抽滤, 滤液定容到 100 mL. 采用原子吸收分光光度法分析滤液中金属锰的含量: 配制不同浓度的 Mn^{2+} 标准溶液, 在特征波长 279.5 nm 处测定各浓度标准的吸光度并绘制标准曲线(见图 1). 标准曲线的线性回归方程为: $y=0.05338x+0.00066$, $R^2=0.9984$, 表明实验曲线与回归方程吻合度较高.

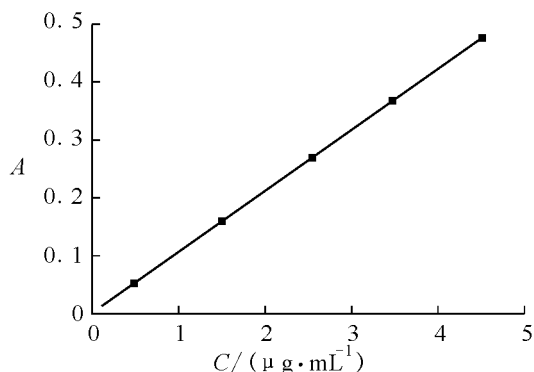


图 1 Mn^{2+} 标准溶液吸收曲线

2 结果与讨论

2.1 电解锰渣中 Mn^{2+} 含量分析

电解锰渣经消化溶样处理后定容到 100 mL, 用原子吸收分光光度法测定 Mn^{2+} 含量, 结果如表 1 所示.

表 1 锰渣中锰含量

序号	1	2	3	4	5	平均
Mn^{2+} 质量分数/%	3.67	4.03	3.32	3.72	3.51	3.65

由表 1 可知, 电解锰渣中平均含锰量高达 3.65%, 具有较大的利用价值.

2.2 浸取助剂对电解锰废渣中 Mn^{2+} 浸出率的影响

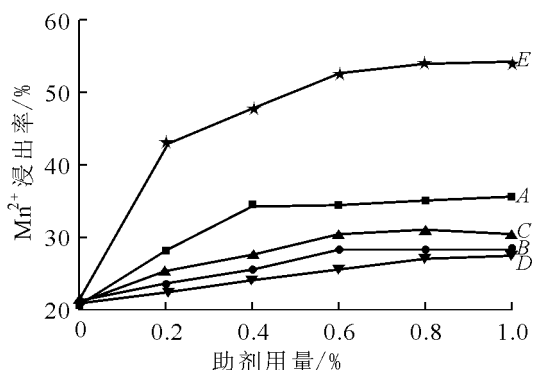


图 2 浸取助剂用量与锰渣中 Mn^{2+} 浸出率的关系

这种结果可能是由于不同助剂与 Mn^{2+} 的作用机理不同的缘故. 从提高电解锰渣中 Mn^{2+} 浸出率的角度, 以助剂 E 的效果最佳, 当助剂 E 的用量达到 0.6%, 电解锰渣中 Mn^{2+} 的浸出率可达到 52.8%.

2.2.2 酸矿比对 Mn^{2+} 浸出率的影响 图 3 给出了在固液比为 1 : 3、浸取温度 60 °C、浸取时间 90 min、助剂用量 0.6 % 等条件下, 酸矿比对锰渣中 Mn^{2+} 浸出率的影响. 由图 3 可见, 总体而言, 加酸不利于 Mn^{2+} 浸出率的提高, 随酸矿比的增加, 浸出率呈减少趋势. 但以 A 为助剂时 Mn^{2+} 的浸出率随酸

2.2.1 浸取助剂用量对 Mn^{2+} 浸出率的影响 已有研究表明, 助剂对锰渣浸出率具有重要的影响^[11]. 在固液比为 1 : 3、酸矿比 0.3 : 1, 浸取温度 60 °C, 浸取时间 90 min 等条件下, 研究了 5 种不同助剂对锰废渣中 Mn^{2+} 浸出率的影响, 结果见图 2.

由图 2 可以看出, 浸取助剂的用量对 Mn^{2+} 浸出率影响很大: 随着助剂用量的增加, Mn^{2+} 浸出率增大, 尤以 E 最显著. 但当助剂用量增加到一定程度时, 浸出率增加缓慢, 表明各助剂都有各自的最佳用量, 助剂 A 的最大浸出率出现在 0.4 % 时, 而助剂 B, C, E 则出现在 0.6 %, 助剂 D 则出现在 0.8 %.

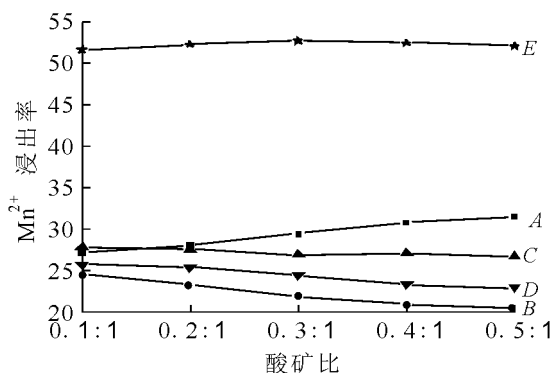


图 3 酸矿比与锰渣中 Mn^{2+} 浸出率的关系

矿比的增加而增大. 在所有的助剂中, 以 *E* 为助剂时浸出率最高. 以 *E* 为助剂, 在酸矿比为 0.3 : 1 时最高浸出率达到 52.8%.

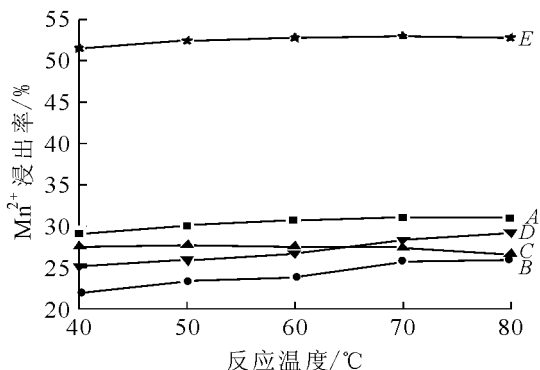


图 4 反应温度与锰渣中 Mn^{2+} 浸出率的关系

锰废渣中 Mn^{2+} 浸出率增大. 采用助剂 *E* 时, 固液比达到 1:3 后 Mn^{2+} 浸出率基本不再增加, 表明固液比 1 : 3 为合适的浸出条件.

2.2.5 时间对 Mn^{2+} 浸出率的影响 图 6 是不同浸取时间下, 固液比为 1 : 3、浸取温度 60 °C、酸矿比 0.3 : 1、助剂用量 0.6% 等条件下, 电解锰渣中 Mn^{2+} 浸出率曲线. 图 6 表明, 对于所有助剂, 浸出时间对 Mn^{2+} 浸出率的影响不大, 增加和降低幅度不明显. 但随着反应时间的增加, 助剂 *E* 的浸出率先缓慢上升, 继而呈现下降趋势, 在反应时间为 90 min 时 Mn^{2+} 浸出率最大, 达到 52.8%. 初步研究认为, 长时间浸取可能导致助剂 *E* 胶结, 从而影响锰渣的浸出.

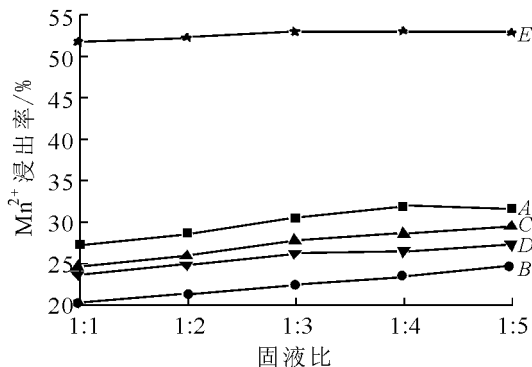


图 5 固液比与锰渣中 Mn^{2+} 浸出率的关系

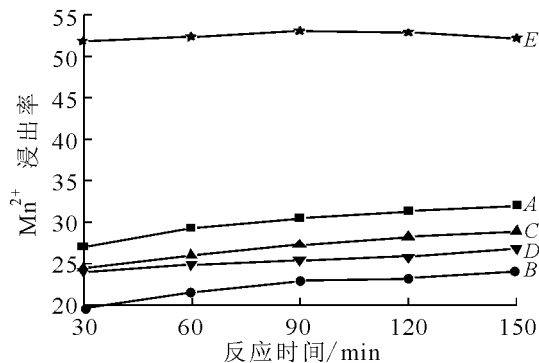


图 6 反应时间与锰渣中 Mn^{2+} 浸出率的关系

2.3 最佳条件下 Mn^{2+} 的浸出率

从单因素实验知, 助剂 *E* 可显著提高电解锰废渣中 Mn^{2+} 的浸出率. 最佳的工艺条件为: 固液比为 1 : 3、酸矿比 0.3 : 1、浸取温度 60 °C、助剂用量 0.6%, 浸取时间为 90 min. 表 2 给出了 5 次最佳工艺条件下电解锰废渣中的 Mn^{2+} 浸出率. 从表 2 可以看到, 采用助剂 *E* 在最佳工艺条件下 Mn^{2+} 的平均浸出率达到了 52.8%.

表 2 最佳条件下电解锰废渣中 Mn^{2+} 的浸出率

实验序号	1	2	3	4	5	平均
浸出率/%	53.6	51.9	52.8	54.1	51.6	52.8

3 结论

选取 5 种不同结构的助剂, 采用硫酸浸取电解锰废渣中 Mn^{2+} , 研究了不同浸取条件对 Mn^{2+} 浸出率的影响. 研究表明: 助剂 *E* 能显著提高 Mn^{2+} 浸出率. 最佳工艺条件为: 固液比 1 : 3、酸矿比 0.3 : 1、浸出温

度 60 °C、浸出时间 90 min、助剂 *E* 用量为 0.6 % 时, Mn^{2+} 浸出率可达 52.8%。

参考文献:

- [1] 谭柱中. 世界锰矿石深加工技术的发展 [J]. 中国锰业, 1997, 15(4): 30 - 34.
- [2] 谭柱中. 发展中的中国电解锰工业 [J]. 中国锰业, 2003, 21(4): 1 - 5.
- [3] BILINSKI H, KWOKAL Z, BRANICA M. Formation of Some Manganese Minerals from Ferromanganese Factory Waste Disposed in the Krka River Estuary [J]. Water Research, 1996, 30(3): 495 - 500.
- [4] 沈 华. 湘西地区锰渣污染及防治措施 [J]. 中国锰业, 2007, 25(2): 46 - 49.
- [5] 谭柱中. 2005 年中国电解金属锰工业回顾与展望 [J]. 中国锰业, 2006, 24(2): 1 - 4.
- [6] 李坦平, 周学忠, 曾利群, 等. 电解锰渣的理化特征及其开发应用的研究 [J]. 中国锰业 2006, 24(2): 13 - 16.
- [7] 姚 俊, 陈 上, 肖松华, 等. 添加剂对电解锰矿石中锰浸出率的影响 [J]. 吉首大学学报: 自然科学版, 2003, 24(1): 43 - 45.
- [8] 邹学功, 仇芝蓉. 低品位锰矿处理现状 [J]. 冶金丛刊, 2000, 23(3): 51 - 55.
- [9] 葛明霞, 蔡固平, 曾光明. 硫酸锰废渣无害化及资源化研究 [J]. 中国锰业, 2004, 22(1): 48 - 52.
- [10] 刘胜利. 电解金属锰废渣的综合利用 [J]. 中国锰业, 1998, 16(4): 60 - 63.
- [11] 欧阳玉祝, 彭小伟, 曹建兵, 等. 助剂作用下超声浸取电解锰渣 [J]. 化工环保, 2007, 27(3): 257 - 259.

Leaching of Manganese from the Residue of Electrolytic Manganese

FAN Dan, DENG Qian, XIONG Li-zhi, HE Ze-qiang

(College of Biology and Environmental Science, Jishou University, Jishou 416000, Hunan China)

Abstract: The effects of temperature, liquid/solid ratio, reaction time, acid/ore ratio, usage of addition agents on Mn^{2+} leaching rate were investigated by choosing five addition agents (noted as *A*, *B*, *C*, *D* and *E*) with different structure. Experimental results show *E* helps improve the Mn^{2+} leaching rate greatly. The optimal conditions were obtained as follows: liquid/solid ratio is 1:3, acid/ore ratio is 0.3:1, reaction temperature is 60 °C, reaction time is 90 min and the usage of *E* is 0.6%. Under these conditions, the Mn^{2+} leaching rate of 52.8% can be obtained.

Key words: electrolytic manganese; addition agents; leaching rate; discharging sludge

(责任编辑 易必武)