

## 电解锰渣的理化特性分析研究

陈红亮<sup>1,2</sup>, 刘仁龙<sup>1</sup>, 李文生<sup>1</sup>, 范兴<sup>1</sup>, 陶长元<sup>1</sup>, 刘作华<sup>1</sup>

(1. 重庆大学 化学化工学院, 重庆 400044;

2. 安顺学院 化学与生物农学系, 贵州 安顺 561000)

**摘要:** 电解锰渣是电解金属锰生产过程中产生的固体滤渣, 含有锰化合物、铵盐等物质。随着电解锰行业的快速发展, 电解锰渣引发了严重的环境问题。实验采用 XRD、TGA-DTA 和 SEM 等手段对电解锰渣中化学成分、物相组成和矿物形貌进行分析。结果表明: 电解锰渣含有大量 Si、Ca、S、Al、Fe 组成的化合物, 主要物相包括 SiO<sub>2</sub>、FeS<sub>2</sub>、CaSO<sub>4</sub> 及 CaSO<sub>4</sub>·nH<sub>2</sub>O。矿物颗粒之间交错堆积, 发现柱状晶体颗粒。锰渣中可溶性锰离子主要以 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Mn<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> 化合物存在。

**关键词:** 电解锰渣; 物相组成; (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Mn<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>

中图分类号: TF792 文献标识码: A 文章编号: 2095-5014 (2014) 01-0003-03

## Physicochemical Analysis of Electrolytic Manganese Residue

CHEN Hong-liang<sup>1,2</sup>, LIU Ren-long<sup>1</sup>, LI Wen-sheng<sup>1</sup>,

FAN Xing<sup>1</sup>, TAO Chang-yuan<sup>1</sup>, LIU Zuo-hua<sup>1</sup>

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Chongqing University, Chongqing 400044, China; 2. Department of Chemistry and Biology Agronomy, Anshun College, Anshun 561000, China)

**ABSTRACT:** Electrolytic manganese residue (EMR), a kind of solid filter residue produced in the production of electrolytic metal manganese, contains manganese compounds and ammonium salts. With the rapid development of electrolytic manganese industry, the residues lead to serious environmental pollution. The chemical composition, phase composition and mineral morphology of the residues were analyzed by XRD, TGA-DTA and SEM. It was found that EMR contained various compounds of Si, Ca, S, Al and Fe, which mainly were SiO<sub>2</sub>, FeS<sub>2</sub>, CaSO<sub>4</sub> and CaSO<sub>4</sub>·nH<sub>2</sub>O. There were staggered stacking of the mineral particles and columnar crystal grains. It was also found that soluble manganese ion in EMR was mainly in the form of (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Mn<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>.

**KEY WORDS:** electrolytic manganese residue; phase composition; (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Mn<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>

收稿日期: 2013-04-10

基金项目: 国家自然科学基金“多场耦合强化电解锰渣矿化及无害化的机理研究”(51274261)资助。

作者简介: 陈红亮 (1982-), 男, 博士生, 讲师, 贵州安顺人, 主要从事固体废物处理处置与资源化技术研究工作。

电解锰是冶金、航天、化工等部门的关键基础材料。我国是电解锰生产、消费和出口大国,2012年生产电解锰116万t,占世界金属锰产量的98%以上<sup>[1]</sup>。我国电解锰产业在快速发展的同时,也面临着巨大的资源和环境压力,尤其是电解锰渣的处置已成为企业界、学术界和社会所关注的问题之一。

由于历史、技术等方面的原因,我国露天堆存的电解锰渣高达5000万t,已成为影响环境的安全隐患<sup>[2-3]</sup>。随着锰矿资源的日益消耗,碳酸锰矿主流品位已经降至13%,一些企业甚至采用更低品位的碳酸锰矿为原料进行生产,致使每生产1t电解锰就要产生10~15t电解锰渣,进一步加重了电解锰渣处置的难度和环保压力。电解锰渣呈酸性,含水率高,颗粒细小,含有大量的铵离子和重金属离子,长期露天堆放,受雨水冲洗,极易污染环境<sup>[4]</sup>。因而,电解锰渣的无害化处理和资源化利用,是锰产业实施循环经济、节能减排、清洁生产战略的必然趋势和客观要求。

本文分析了重庆市秀山县某电解锰企业的电解锰渣的化学成分、物相组成及形貌结构,并初步探讨电解锰渣资源化利用的问题和对策。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料处理

电解锰渣是在碳酸锰矿粉中加入硫酸溶液电解生产金属锰的滤渣。样品在105℃条件下烘干至恒重(2h),经研磨,过200目筛备用。

### 1.2 研究方法

电解锰渣化学成分采用X射线荧光光谱分析(XRF),物相组成及特征采用X射线衍射(XRD)和热重-差热(TGA-DTA)分析,矿物形貌通过电镜(SEM)观察。

## 2 结果与分析

### 2.1 电解锰渣化学成分

电解锰渣为颗粒细小、黑色、泥糊状粉末物质。依据NY/T1377-2007,测定电解锰渣的pH值为5.90,弱酸性。XRF分析电解锰渣样品主要化学成分(以氧化物形式表示)为SiO<sub>2</sub>、SO<sub>3</sub>、CaO、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MgO和MnO等(表1)。其中CaO、SO<sub>3</sub>含量较高,在锰渣中以CaSO<sub>4</sub>·nH<sub>2</sub>O形式存在,属于高含量CaSO<sub>4</sub>·nH<sub>2</sub>O的工业废弃物。

表1 电解锰渣化学成分(wt%)

名称	SiO <sub>2</sub>	SO <sub>3</sub>	CaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	MnO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	TiO <sub>2</sub>	ZnO
含量/%	32.15	31.78	12.56	7.68	5.36	3.00	2.93	2.42	0.81	0.62	0.55	0.015

### 2.2 电解锰渣物相分析

由电解锰渣烘干后的XRD图谱(图1)中可以看出(105℃下烘2h),锰渣中主要物相为SiO<sub>2</sub>、FeS<sub>2</sub>、CaSO<sub>4</sub>及CaSO<sub>4</sub>·nH<sub>2</sub>O等,且物相特

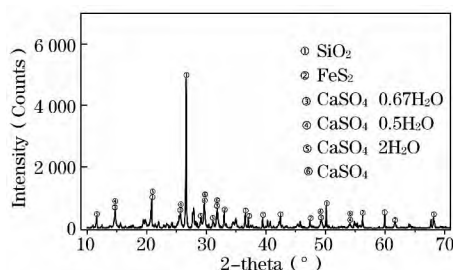


图1 电解锰渣主物相XRD图谱

征谱线尖锐,说明矿物的结晶形态较好。对应电解锰渣中存在的主要矿物为石英(SiO<sub>2</sub>)、黄铁矿(FeS<sub>2</sub>)、石膏(CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O)、烧石膏(CaSO<sub>4</sub>·0.67H<sub>2</sub>O、CaSO<sub>4</sub>·0.5H<sub>2</sub>O)、硫酸钙(CaSO<sub>4</sub>)等。

蒋小花、李坦平等<sup>[5-6]</sup>认为电解锰渣中硫酸钙以石膏(CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O)形式存在为主,但从电解锰渣的物相分析来看,电解锰渣中硫酸钙存在形式比较复杂。

电解锰渣烘干后Mn的存在形态(图2)(105℃下烘2h),以(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Mn<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>、Mn(O,OH)<sub>2</sub>、CaMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>、MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>为主,对应矿物质为硫酸锰铵((NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Mn<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>)、钙锰氧化物(CaMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)、六方锰矿(Mn(O,OH)<sub>2</sub>)、锰尖晶石

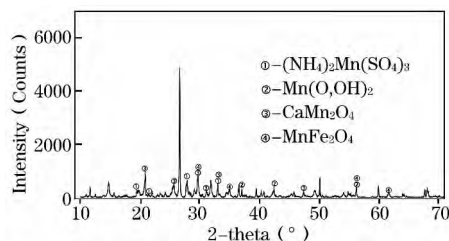


图2 电解锰渣 Mn 物相 XRD 图谱

( $\text{MnFe}_2\text{O}_4$ )。( $\text{NH}_4$ ) $_2$  $\text{Mn}_2$ ( $\text{SO}_4$ ) $_3$  是电解锰生产工艺中碳酸锰与加入的硫酸、氨水作用生成的沉积在电解锰渣中的复盐，较易溶于水。当电解锰渣受雨水冲洗时，( $\text{NH}_4$ ) $_2$  $\text{Mn}_2$ ( $\text{SO}_4$ ) $_3$  中的锰离子易溶入渗滤液中，污染环境。 $\text{Mn}(\text{O},\text{OH})_2$ 、 $\text{CaMn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  可能是原矿中的成分，也可能是电解锰渣中的二价锰离子被空气氧化形成的难溶性化合物<sup>[7]</sup>。

电解锰渣热重-差热分析曲线(图3)显示，在DTA曲线上有2个明显的吸热峰和1个放热峰，吸热峰的温度点分别为52.60℃、120.69℃，这两个温度点与电解锰渣中二水石膏( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )脱水生成半水石膏有关；放热峰的温度点为533.05℃，表示 $\text{CaSO}_4$ (III型)转变为 $\text{CaSO}_4$ (II型)，这与已有的研究结果基本一致<sup>[4,8]</sup>。在整个热重-差热分析实验过程中，石膏的其它物相( $\text{CaSO}_4 \cdot 0.67\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ )转化特征不明显，可能与其含量较低有关。

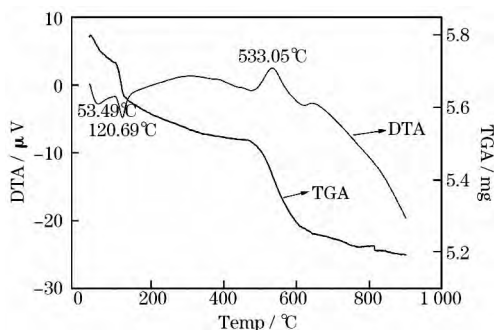


图3 电解锰渣 TGA-DTA 曲线图

### 2.3 电解锰渣形貌分析

电解锰渣 SEM 照片(图4)显示，锰渣颗粒分布杂乱无章，外形规则的柱状晶体颗粒与其它物质交错堆积(图4b)，其间填充了一些不规则绒球状颗粒(图4a)。

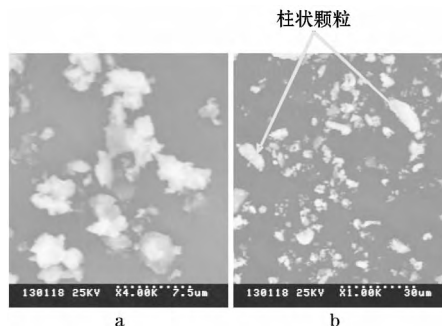


图4 电解锰渣 SEM 照片

## 3 讨论

目前，我国南方电解锰生产企业主要采取渣库堆存的处置方式，因降雨等形成渗滤液，将污染环境。美国、日本等发达国家，从节约能源和保护环境角度出发，已经关闭了电解锰生产企业，南非对电解锰渣采用尾库处置，成本很高<sup>[9]</sup>。

由于受电解锰生产提取工艺、压滤工艺，以及锰矿石品位低等条件的限制，由锰渣带走的可溶性锰经计算约为2.3wt% (表1)，造成锰资源的浪费和污染环境。为回收电解锰渣中可溶性锰，杜兵等<sup>[10]</sup>提出利用二氧化碳和氨水处理锰渣滤液，使可溶性锰转化成碳酸锰回收，但是对怎样提高锰渣中锰的浸取率和处理后的废水利用没有提及；Ouyang Yuzhu 等<sup>[11]</sup>采用超声辅助技术，浸取助剂存在条件下，缩短了浸取时间和提高了浸出率。但是该措施对企业来说成本较高，难以规模化；李焕利等<sup>[12]</sup>提出采用微生物浸取电解锰渣中的锰，发现微生物 *Fusarium sp.* 对锰有较强的浸取能力。利用微生物浸取电解锰渣中的锰，无后续污染，成本较低，但是处理时间较长，有待进一步研究。综合相关文献发现，电解锰渣中提取有用成分的研究主要还在实验室中进行，未见用于实际生产的报道。

电解锰渣中的锰化合物，除可溶性硫酸锰、二氧化锰外，还有一部分是硫酸锰铵等锰系复盐。采用传统的酸浸或微生物浸出的方式，难以实现硫酸锰铵等复盐的浸出与利用，同时，电解锰渣场内的硫酸锰铵等复盐又容易进入渗(下转第17页)

动态过程。动态模型计算出的预测值同时以坐标点的形式表现出来，并形成平滑的曲线，形象反映出动态阶段溶池内C-T变化的轨迹，如图7所示。转炉碳的终点控制精度为 $\pm 0.015\%$ ，温度的控制精度为 $\pm 12^\circ\text{C}$ 。



图7 动态计算

## 4 结语

1) 模型各种工艺参数，静态计算、静态控制、动态计算及控制均是为了满足终点碳温双

(上接第5页)

滤液，对环境安全构成威胁。因而，研究硫酸锰等复盐固化与资源化利用是值得研究的方向。

## 4 结论

1) 电解锰渣富含 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{FeS}_2$ 、 $\text{CaSO}_4$ 及其水合物，属于硅酸盐材料。电解锰渣差热分析显示，存在明显的二水石膏脱水生成半水石膏， $\text{CaSO}_4$ （Ⅱ型）转变为 $\text{CaSO}_4$ （Ⅰ型）的现象。电解锰渣颗粒分布杂乱无章，存在柱状晶体颗粒。

2) 电解锰渣中可溶性锰离子主要以 $(\text{NH}_4)_2\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3$ 化合物存在。

参考文献：

- [1] 谭柱中. “十一五”中国电解金属锰工业的发展和“十二五”展望[J]. 中国锰业, 2011, 29 (1): 1-4.
- [2] TAO Chang-yuan, LI Ming-yan, LIU Zuo-hua, et al. Composition and recovery method for electrolytic manganese residue [J]. Journal of Central South University Technology, 2009, 16 (s1): 309-312.
- [3] 蒙美福, 周立强. 电解金属锰渣库建设环境安全性问题初探[J]. 中国锰业, 2010, 28 (2): 51-53.

命中；

2) 一键式炼钢满足涟钢现场需要，它实现了转炉操作标准化；

3) 截至2013年底，涟钢210t转炉各项经济技术指标得到大幅度改善，详细指标见表2。

表2 2013年年底涟钢210t转炉各项经济技术指标

石灰消耗 (kg/t)	氧气消耗 ( $\text{m}^3/\text{t}$ )	终点碳温双 命中率	冶炼周 期/min	补吹 率
$\leq 36$	$\leq 50$	$\geq 92\%$	$\leq 37$	$\leq 4\%$

参考文献：

- [1] 史学红, 田鹏飞. 转炉炼钢[M]. 太原: 山西工程职业技术学院出版社, 2007: 64-65.
- [2] 王羽. 中小型转炉计算机炼钢的开发与应用[C]. 2013年中南·泛珠三角十一省(区)炼钢连铸学术交流会议论文集: 河南省金属学会, 2013: 113.
- [3] 张强, 彭兵, 柴立元, 等. 电解锰渣体系中硫酸钙特性的研究[J]. 矿业工程, 2010, 30 (5): 70-78.
- [4] 蒋小花, 王智, 侯鹏坤, 等. 用电解锰渣制备免烧砖的试验研究[J]. 非金属矿, 2010, 33 (1): 14-17.
- [5] 李坦平, 周学忠, 曾利群. 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.
- [6] Alizadehhesari Kimia, Golding Suzanne D., Bhatia Suresh K. Kinetics of the Dehydroxylation of Serpentine [J]. Energy & Fuels, 2012, 26 (2): 783-790.
- [7] 石庆忠. 磷石膏为原料制硬石膏的初步研究[J]. 磷肥与复肥, 2006, 21 (1): 65-66.
- [8] 王槐安. 释论电解锰废渣资源构效之惠企[J]. 湘西科技, 2001, (1): 6-9.
- [9] 杜兵, 周长波, 曾鸣, 等. 回收电解锰渣中的可溶性锰[J]. 化工环保, 2010, 30 (6): 526-529.
- [10] Ouyang Yuzhu, Li Youji, Li Hui. Recovery of Manganese from Electrolytic Manganese Residue by Different Leaching Techniques in the Presence of Accessory Ingredients [J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2008, 37 (z2): 603-608.
- [11] 李焕利, 李小明, 陈敏. 生物浸取电解锰渣中锰的研究[J]. 环境工程学报, 2009, 3 (9): 1667-1672.