

电解锰阳极渣矿物学特征分析与研究

蔡启果¹, 王海峰^{1, 2}, 王家伟^{1, 2}, 赵平源¹, 张田¹

(1. 贵州大学 材料与冶金学院, 贵州省冶金工程与过程节能重点试验室,
贵州 贵阳 550025; 2. 电池用锰材料工程技术研究中心, 贵州 铜仁 554300)

摘要: 电解锰阳极渣是电解锰生产时阳极产生的黑褐色物质, 其中含有大量的金属锰以及难容杂质 Pb, 是一种具有回收价值的危险废弃物。论文通过化学分析、XRD 分析以及 SEM 分析对贵州遵义某电解锰阳极渣的化学成分、形成机理和微观结构进行综合性分析, 为电解锰回收利用以及废渣环保处理提供理论基础和建议。

关键词: 电解锰渣; 矿物学分析; 回收利用

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2019.01.016

中图分类号: TD989 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532 (2019) 01-0074-04

金属锰是重要的冶金、化工原料, 是我国重要的战略金属之一^[1-2]。目前, 高品质锰金属主要通过电解硫酸锰溶液制备, 在电解过程中阳极将产生大量黑褐色的副产物, 即为阳极渣。渣中含有大量 Se 和 Pb 等重金属物质, 使得电解锰渣成为危险废弃物^[3-5]。按照电解生产 1 吨金属锰产生 80~120 kg 阳极渣计算, 仅 2013 年就有约 8.8~13.2 万 t 的锰阳极渣产生^[6-8]。虽然人们对阳极渣回收和资源化利用进行大量研究, 但是因为其难溶铅和重金属的存在, 阳极渣回收效果不理想, 大量阳极渣被堆存, 或是以低廉的价格出售给铁合金

厂用于锰铁、硅锰合金冶炼^[9-12]。因此, 研究阳极渣理化性质以及矿物学特征, 分析矿物中金属元素的分布和结构, 为后续除杂工艺研究以及实践中回收利用方案设计提供参考。同时, 电解锰阳极渣的高效回收, 可以保护环境, 节约资源, 实现锰资源的优化配置和可持续发展。

1 锰阳极渣的理化性质

1.1 化学分析

试验原料为贵州某电解锰厂电解锰阳极渣, 其化学成分见表 1。

表 1 锰阳极渣的化学成分 /%

Table 1 The chemical composition of manganese anode slag

Mn	MnO ₂	水分	Pb	As	Ba	Cr	Cu	Fe	Mg	Sb	Sr	Ti	Tl	Zn
46.43	72.34	21.92	5.18	0.036	0.008	0.015	0.016	0.698	0.152	0.008	0.057	0.011	0.029	0.030

由上表可知, 锰阳极渣中锰含量将近一半, 且锰大多以 MnO₂ 形式存在。此外, 阳极渣中含有大量金属杂质, 其中铅含量最高。

1.2 浸出毒性

按照《固体废物 浸出毒性浸出方法》标准, 分别采用水平振荡法、硫酸硝酸法和醋酸缓冲溶液法对电解锰阳极渣中 Pb、Cr、Se 的浸出毒性分析, 结果见表 2。

收稿日期: 2017-10-10; 改回日期: 2017-11-06

基金项目: 国家自然科学基金 (51764006), 贵州省科技厅社发攻关项目 (黔科合 SY 字 [2011]3120), 贵阳市科技局工业类项目 (筑科合同 [2011205]5-11)

作者简介: 蔡启果 (1992-), 男, 硕士研究生

通讯作者: 王海峰 (1980-), 男, 副教授, 从事冶金新工艺及资源综合利用方面的研究。邮箱: 380889450@qq.com

表 2 电解锰阳极渣浸出毒性分析结果 / (mg·L⁻¹)
Table 2 The leaching toxicity analysis of electrolytic manganese anode slag

危害成分	浸出液危害成分浓度			标准值
	水平振荡法 (HJ/T299- 2007)	硫酸硝酸法 (HJ/T299- 2007)	醋酸缓冲 溶液法(HJ/ T300-2007)	
Pb	0.7	0.5	11.6	5.0
总 Cr	2.7	3.6	9.6	15.0
Se	3.4	4.5	6.2	1.0

从表 2 可以看出, 3 种浸出毒性分析方法均显示阳极渣中 Cr 含量不超标, Se 含量超标, 醋酸缓冲溶液法显示 Pb 含量超标。因此, 电解锰阳极渣是具有一定毒性的危险性废弃物, 堆放或回收利用需满足环保要求。

2 锰阳极渣 XRD 图谱分析

对 3 个试样进行 X 射线衍射技术分析, 分析结果见图 1。

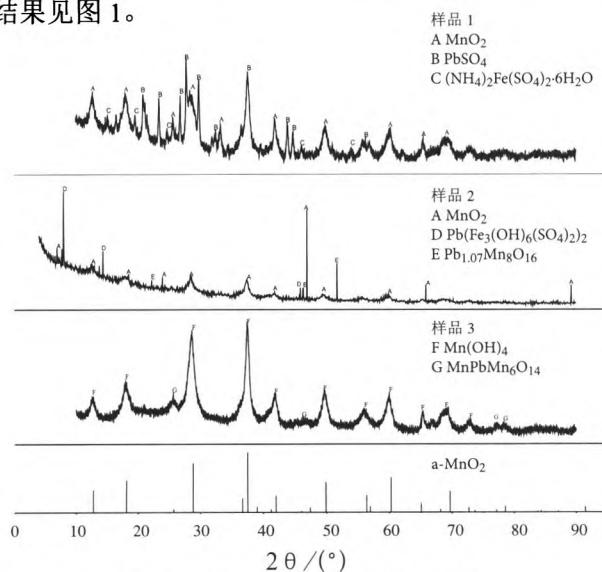


图 1 锰阳极渣 X 射线衍射分析

Fig. 1 The XRD analysis of manganese anode slag

图 1 可以看出, 阳极渣物质组分成分较为复杂, 其中锰大多以 MnO_2 和 $\text{Mn}(\text{OH})_4$ 两种形态存在, 化合价均为 4 价。对照 $\alpha\text{-MnO}_2$ 标准谱 (JCPDS No.44-0141), 3 个样品的图谱在 $2\theta = 12.7^\circ$ 、 18.1° 、 28.8° 、 37.5° 、 42.0° 、 49.9° 、 60.3° 、 69.7° 附近均出现 $\alpha\text{-MnO}_2$ 的衍射峰, 但峰型整体较弥散, 说明晶体结构较差。除 $\alpha\text{-MnO}_2$ 衍射峰外, 图中还存在 Mn_2O_3 、 Mn_3O_4 、 MnO 等锰化合物的衍射峰。说明锰是以多种化合物形态存在于阳极渣中。

阳极渣中除锰外铅含量最多, 从 3 个样品的 X 衍射图谱可以看出, 杂质铅主要以 PbSO_4 、 $\text{Pb}(\text{Fe}_3(\text{OH})_6(\text{SO}_4)_2)_2$ 、 $\text{Pb}_{1.07}\text{Mn}_8\text{O}_{16}$ 和 $\text{MnPbMn}_6\text{O}_{14}$ 等形式存, 杂质铅的衍射峰与硫酸铅形态的峰型切合度非常突出, 硫酸铅型衍射峰分布占绝对优势, 特征峰较明显。其中, $\text{Pb}(\text{Fe}_3(\text{OH})_6(\text{SO}_4)_2)_2$ 可表示为 $\text{PbSO}_4 \cdot 4\text{Fe}(\text{OH})_3 \cdot \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, 是硫酸铅与铁盐复合成的一种复合盐, 本质上没改变硫酸铅的结构。 $\text{Pb}_{1.07}\text{Mn}_8\text{O}_{16}$ 和 $\text{MnPbMn}_6\text{O}_{14}$ 是锰铅化合物, 由于铅离子与锰离子结构或者化合价相近, 会出现铅占据了 MnO_2 的 $[\text{MnO}_6]$ 八面体结构所形成的隧道, 或直接替换 MnO_2 晶体中锰的位置, 导致铅与锰之间结合牢固, 不易分离。因此, 实现锰铅分离是阳极渣回收利用核心问题所在。

3 锰阳极渣 SEM 分析

图 2 为电解锰阳极渣试样扫描电镜(二次电子)不同倍数放大图, 对颗粒物灰度深浅的局部进行点位能谱分析, 分析部位见图 3, 分析结果见表 3。

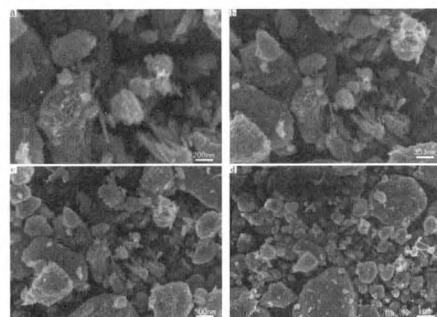


图 2 锰阳极渣扫描电镜

Fig. 2 The SEM of manganese anode slag

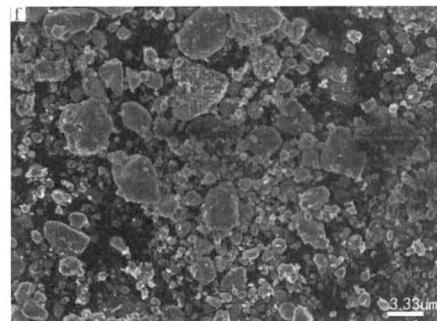


图 3 渣能谱分析点位置

Fig. 3 The point location map of Slag energy spectrum analysis

表 3 锰阳极渣能谱成分分析

Table 3 The EDS composition analysis of manganese anode slag

名称	O	S	N	Mg	Ca	Mn	Fe	Pb
A 点	28.01	0.96	0.74	0.41	0.35	52.13	3.69	3.68
B 点	26.58	0.47	1.05	0.47	0.22	49.72	3.15	5.39

图 3 可以看出：锰阳极渣颗粒灰度深浅不一，粒度形状大小各异，多数颗粒为疏松多孔状且含有少部分须晶。这是因为：电解锰生产过程中阳极板的电流密度过大，阳极板上 Mn^{2+} 放电沉积生成 MnO_2 的速度大于 MnO_2 结晶晶粒长大速度，使得 MnO_2 结晶不整齐，从而形成疏松多孔的沉积物；在 MnO_2 结晶过程中，由于 pH 值和多种杂质的影响，使得晶体在各个方向上的生长速度不一，由结晶学知，生长速度较快的晶面会逐渐缩小最后消失，速度较慢最终会成长为实际晶面，从而晶粒某个方向上易出现须晶。

由图 3 和表 3 可以看出：灰度较深的 A 部位锰含量相对较高，杂质含量较低；灰度浅的 B 部位杂质含量较高，锰含量较低。这是因为：阳极渣中的杂质主要以结晶物、硫酸铅、以及游离态的化合物等形式存在，它们的导电性比二氧化锰优异，在扫描电镜的高电场的作用下，电阻较小，电流较大，因而亮度较高。

虽然灰度较浅部分杂质组分含量相对较高，但是灰度较深部分杂质也广泛分布，表明：锰阳极渣形成涉及阳极区氧化反应、金属极板溶解沉积、电解液溶质结晶 3 个变化过程，反应过程各类产物之间相互包裹、覆盖、依附并且为其它产物的结晶提供了便利，同时，阳极液的部分离子缓慢扩散到二氧化锰沉积物的内部空隙中，使得阳极渣矿物组成结构复杂，杂质种类多样化，杂质较难剥离去除。

4 结 论

(1) 化学分析表明锰阳极渣含锰量为 46.43%，含铅量为 5.18%，含水量为 21.92%，其

余元素含量较少，其溶液毒性分析显示 Pb、Se 含量均超标，因此，电解锰阳极渣是一种危险废弃物。

(2) XRD 分析表明阳极渣中锰大多以 MnO_2 和 $Mn(OH)_4$ 两种形态存在，主要晶型为 α - MnO_2 ，少部分以 Mn_2O_3 、 MnO 、 Mn_3O_4 等固相形式存在。杂质铅的物相形态以 $PbSO_4$ 为主，少量形成铅锰化合物。铅锰化合物结合牢固稳定，不易去除。

(3) SEM 分析表明，阳极渣形成过程中各类产物间存在相互包裹、覆盖、依附和离子渗透等现象，使得阳极渣结构复杂，杂质去除困难。

参考文献：

- [1] 吴建锋, 宋谋胜, 徐晓虹, 等. 电解锰渣的综合利用进展与研究展望 [J]. 环境工程学报, 2014, 8(7):2645-2652.
- [2] 王积伟, 周长波, 杜兵, 等. 电解锰渣无害化处理技术 [J]. 环境工程学报, 2014, 8(1):329-333.
- [3] 陈红亮, 刘仁龙, 李文生, 等. 电解锰渣的理化特性分析研究 [J]. 金属材料与冶金工程, 2014, 42(1):3-5+17.
- [4] 李佳, 焦向科, 杜冬云, 等. 广西某电解锰渣的矿物学性质研究 [J]. 硅酸盐通报, 2017, 36(3):947-952.
- [5] Extraction of manganese from electrolytic manganese residue by bioleaching[J]. Baoping Xin,Bing Chen,Ning Duan,Changbo Zhou. Bioresource Technology . 2010 (2)
- [6] Bioleaching of heavy metals contaminated sediment by pure and mixed cultures of *Acidithiobacillus* spp.[J]. Gorkem Akinci,Duyusen E. Guven. Desalination . 2010 (1)
- [7] 王勇. 电解锰渣作为水泥矿化剂的研究 [J]. 混凝土, 2010 (8):90-93.
- [8] 李坦平, 周学忠, 曾利群, 等. 电解锰渣的理化特征及其开发利用的研究 [J]. 中国锰业, 2006 (2):13-16.
- [9] 朱亚红. 电解锰渣肥料资源化利用研究 [D]. 银川: 宁夏大学, 2015.
- [10] 钱觉时, 侯鹏坤, 王智, 等. 可用于建筑材料的电解锰渣性能试验研究 [J]. 材料导报, 2009, 23 (10): 59-61+74.
- [11] 侯鹏坤. 电解锰渣制备类硫铝酸盐水泥初步研究 [D]. 重庆: 重庆大学, 2009.
- [12] 雷杰, 彭兵, 柴立元, 等. 用电解锰渣制备高铁硫铝酸盐水泥熟料 [J]. 材料与冶金学报, 2014, 13(4):257-261.

Mineralogical Properties of Electrolytic Manganese Slag from Guizhou

Cai Qiguo¹, Wang Haifeng^{1,2}, Wangf Jiawei^{1,2}, Zhao Pingyuan¹, Zhang Tian²

(1. College of Materials and Metallurgy, Guizhou University,

.Guizhou Provence Key Laboratory of Metallurgical Engineering and Energy Saving, Guiyang, Guizhou,

China 2.Engineering Technology and Research Center of Manganese Material for Battery, Tongren,
Guizhou,China)

Abstract: Electrolytic manganese anode slag is the anode generated waste in electrolytic manganese production process. Because electrolytic manganese slags have a lot of manganese metal and Pb, It is a certain recovery of high value of dangerous waste. This study comprehensively analyses the chemical composition, formation mechanism and micro structure from Zunyi, Guizhou by MLA, SRD and SEM. The theoretical basis and suggestions were put forward for the recycling of electrolytic manganese and the environmental treatment of waste residue .

Keywords: Electrolytic manganese slag; Mineralogical analysis; Recycle and re-use

（上接91页）

Study on Performance of Styrene Butadiene Rubber Reinforced by Different Type Fly Ash

Wei Yajuan^{1,2}, Wang Qunying¹, Li Xiaojiang¹, Chen Shigu¹, Zhang Jun³

(1. Resource Utilization Institution, Advanced Technology R&D Center, Huadian Electric Power Research Institute, Hangzhou, Zhejiang, China; 2. College of energy engineering, Zhejiang University, Hangzhou, Zhejiang, China; 3. College of Materials Science And Engineering, Nanjing TECH University, Nanjing, Jiangsu, China)

Abstract: Two typical samples, normal fly ash (PC ash) and circulating fluid bed ash (CFB ash) respectively, with different chemical compositions, mineral components and micro-structures, were used to filled Styrene Butadiene Rubber (SBR) , and properties of SBR composites were investigated. The results showed that: CFB ash has a better reinforcing effect than that of PC ash. There are many porous in the surface of CFB ash, hence it has more cross-linking points with SBR compare to that of PC ash. It is beneficial to improve the properties, such as 100% modulus, tensile strength, elongation at break and tearing strength of CFB/SBR composites. Hardness reinforced of SBR composites were increased with fly ash addition. Silane coupling agent modified fly ash has better reinforcement effect than original ash.

Keywords: Fly ash; CFB; Styrene Butadiene Rubber (SBR); Reinforcing performance