

电解锰渣预处理除氨硫锰的研究

王家伟

(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实验室, 贵州 贵阳 550025)

摘要: 锰渣是电解金属锰过程产生的固体废弃物, 年产量大, 占用土地, 危害环境, 难以治理。为能大量综合利用电解锰渣, 实验研究了锰渣浸出液的污染物类型, 考查了洗涤次数、搅拌时间、反应温度和液固比等对可溶性氨、硫和锰的去除效果。研究结果表明: 锰渣中氨、硫和锰为主要污染物, 毒性浸出液中氨含量为 2873mg/l, 硫含量为 5357mg/l, 锰含量为 2417mg/l, 在洗涤次数为 4 次、搅拌温度为室温、搅拌时间为 40min、液固比为 3:1 的条件下, 锰渣内的可溶性氨、硫和锰洗出率为 92.51%、88.12%、91.94%, 为后续无害化处理过程奠定基础。

关键词: 电解锰渣; 氨; 硫; 锰; 去除

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2018.01.025

中图分类号: TD951 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532 (2018) 0115-04

电解锰渣是电解锰过程中产生的过滤酸浸渣, 残留了 30% 以上的电解液, 其中可溶性锰约占渣干重的 1.5%~2%^[1-2], 还有氨氮、硫、铬和硒等, 这些元素被归类为污染源。研究人员对锰渣的有效处理方面做了大量的研究, 主要是将其进行二次回收提取有价金属^[3-6]、制作锰肥^[7-10]和制作建筑材料^[11-14]等方面, 但由于每年产生的锰渣数量过多, 受各种因素的影响和条件限制, 到目前为止, 仍然没有一种可靠、大量有效处理锰渣的方法。因此急需转变锰渣利用思路, 解决锰渣利用和环境污染的问题, 考虑到渣的利用量必须大, 用其制备建筑用砖不失为一个好的方向, 不仅能吃掉大量电解锰渣, 同时能缓解建筑用砖的原料需求。

基于上述背景, 有研究者开展了电解锰渣免烧砖方面的研究, 但大多因为没有对渣进行预处

理, 导致其免烧砖存在抗压抗折强度偏低、重金属污染和泛霜等方面的问题, 无法实现电解锰渣制砖的工业化应用。针对该问题, 本文主要研究对电解锰渣的预处理, 考察成本低廉的水洗工艺对电解锰渣中的氨、硫、锰去除效果, 以为后续无害化措施减轻负担。

1 试验部分

1.1 试验原料

(1) 试验的电解锰渣来自于遵义某锰业集团有限公司, 电解锰渣露天堆存, 呈棕色结块状, 表面经过风吹雨淋出现了少量白色泛霜物质, 块状经烘干破碎后粒径较细, 粒度分析锰渣粒径 80% 在 80 μm 以下, 在 105 $\pm$ 5 $^{\circ}\text{C}$ 恒温鼓风干燥箱中放置 12h 后测得其含水率为 12.05%。电解锰渣的元素含量分析见表 1。

表 1 电解锰渣的元素含量 / %
Table 1 The element contents of manganese tailing slag

O	S	Si	Ca	Fe	Mn	Al	K	Mg	Na	Ni	Ti	Cr	Cd	Pb	Zn
46.28	13.88	10.74	10.05	5.66	4.88	3.32	1.87	1.42	0.66	0.43	0.28	0.05	0.01	0.01	0.0098

收稿日期: 2017-01-02

基金项目: 贵州省科学合作计划项目 (黔科合 LH 字 [2015]7656 号)

作者简介: 王家伟 (1980-), 男, 博士, 教授, 研究方向、冶金工程及资源综合利用。

对电解锰浸出渣采用 PH=5 的模拟酸雨溶液进行浸出毒性研究, 其结果如表 2 所示。表 2 中看出, 毒性浸出液中 Cu、Pb、Zn、Cr、Cd 等微量重金属元素的浓度范围达到了《GB 5085.3-2007 危险废物浸出毒性鉴别标准》^[15] 的要求, 而氨含量为 2873 mg/l, 硫含量为 5357 mg/L, 锰含量为 2417 mg/L, 与《GB8978-1996 污水综合排放标准》^[16] 进行比较后发现其浓度超标严重, 因此, 后续研究主要考虑预处理过程对氨、硫、锰的去除影响。

表 2 电解锰渣的浸出毒性试验结果 / (mg · L⁻¹)
Table 2 Test results of manganese tailing slag leaching toxicity

检测项目	电解锰渣样品	GB 5085.3-2007 标准限值	GB8978-1996 标准限值
氨	2873	-	25
锰	2413	-	5.0
硫	5357	-	-
铬	0.75	15	1.5
镉	0.42	1	0.1
铜	1.2	100	2.0
锌	1.63	100	5.0
铅	0.42	5	1.0

(2) 通过 XRD 对锰渣物相进行分析, 从图 1 中可以看出, 锰渣中主要含有烧石膏、石英、黄铁矿、菱锰矿、六水铵镁矾、托胺云母等物质, 其中包含氨、硫和锰等成分。

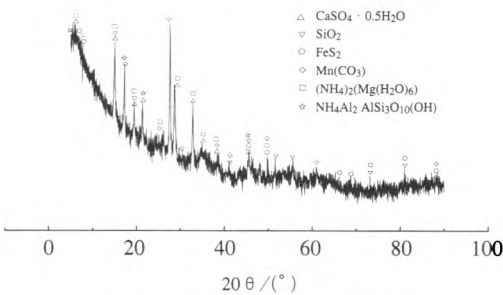


图 1 电解锰渣的 XRD 图谱

Fig. 1 X-ray diffraction spectra of manganese tailing slag

1.2 试验方法

水洗锰渣过程中的滤液主要测定氨、硫、锰三种物质, 其中铵的测定采用甲醛法, 硫的测定采用重量法, 锰的测定采用硫酸亚铁铵法。

1.3 试验过程

将干燥的锰渣破碎研磨, 每次称量 200 g 渣粉于盛有一定量水的烧杯中, 转速为 80 r/min, 控制一定液固比和温度, 待反应一定时间后, 静置后抽滤, 分析滤液中铵、硫和锰含量。通过考察锰渣洗涤次数、搅拌时间、反应温度和液固比四个

因素, 获取最佳锰渣预处理去除氨、硫、锰的处理条件。

2 结果与讨论

2.1 洗涤次数对锰渣洗涤效果的影响

在搅拌时间为 20 min, 搅拌温度为室温 25℃, 液固比为 1:1 的条件下对渣进行分别为 1、2、3、4、5 次洗渣试验, 试验结果见图 2。

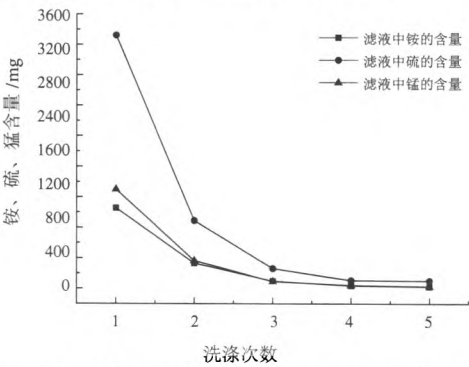


图 2 洗涤次数对锰渣中铵、硫、锰量的影响

Fig. 2 Effect of washing times on NH₄⁺, S and Mn extraction rate

由图 2 可以看出, 随着洗涤次数的增大, 洗出滤液中铵、硫和锰的含量逐渐减少。洗涤次数从 1 次到 4 次, 铵、硫、锰含量减少幅度是比较大的, 第 5 次水洗时, 滤液中三者含量减少幅度不明显, 曲线趋于平缓, 考虑到后续洗涤后的渣还需添加无害化处理剂。综合考虑下, 清水洗涤 4 次渣为较佳洗涤次数。

2.2 搅拌时间对锰渣洗涤效果的影响

取锰渣 5 组, 分别加入 1000 mL 烧杯中, 搅拌温度为室温, 液固比 1:1, 水洗 4 次, 对每组渣进行搅拌时间试验, 分析每组 4 次水洗共洗出的铵、硫、锰的量试验结果见图 3。

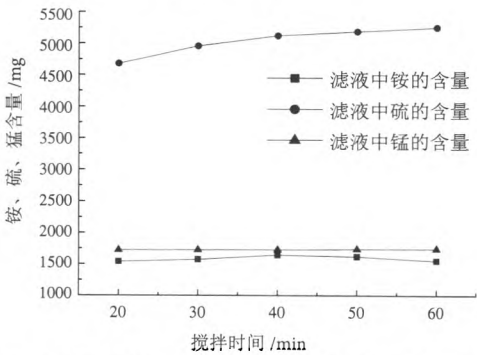


图 3 搅拌时间对锰渣中铵、硫、锰量的影响

Fig. 3 Effect of stirring times on NH₄⁺, S and Mn extraction rate

由图3可以看出, 铵洗出量较大的搅拌时间是40 min, 硫和锰则为60 min。但从曲线图中可以清晰得出, 搅拌时间在20~40min, 洗出硫的量变化曲线较陡, 而在40~60 min, 曲线趋于平缓, 时间对从渣中洗出硫影响不明显; 而锰含量曲线整体上较平。因此综合考虑下, 选定40 min为最佳搅拌时间。

2.3 液固比对锰渣洗涤效果的影响

取锰渣5组, 分别加入1000 mL烧杯中, 在室温25℃, 搅拌时间40 min, 水洗4次的条件下, 进行不同液固比的洗渣实验, 测量每组4次水洗的铵、硫、锰总量, 试验结果见图4。

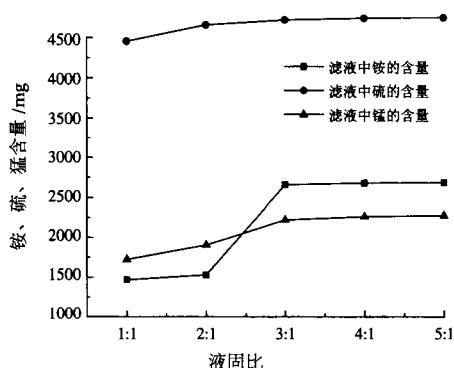


图4 液固比对锰渣中铵、硫、锰量的影响

Fig. 4 Effect of liquid-solid ratio on NH_4^+S and Mn extraction rate

液固比的大小直接影响水洗渣过程中可溶性的铵、硫、锰物质向溶液中的扩散速度。由图4可以看出, 水洗液固比越大, 洗涤效果越好。但随着液固比的增大, 洗涤效果增加不明显, 从液固比1:1到3:1时, 洗出的铵、硫、锰总量逐渐增大, 上升幅度明显, 特别是从2:1到3:1时, 三者含量曲线呈陡升势态; 但液固比从3:1增加到5:1的过程中, 三者的量变化不明显。因此, 综合考虑下水洗浸渣的较佳液固比为3:1。

2.4 温度对洗涤效果的影响

取锰渣5组, 分别加入1000 mL烧杯中, 在搅拌时间为40 min, 液固比为3:1, 每组水洗渣4次的条件下, 进行搅拌温度的洗渣实验, 测量每组4次水洗共洗出的铵、硫、锰总量, 试验结果见图5。

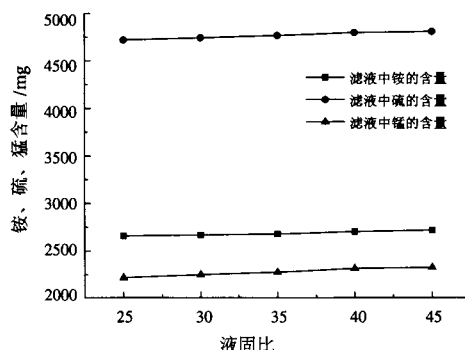


图5 搅拌温度对洗渣中铵、硫、锰含量的影响

Fig. 5 Effect of stirring temperature on NH_4^+S and Mn extraction rate

由图5可以看出, 温度从室温25℃升高到45℃时, 从电解锰渣中洗出的铵、硫、锰量的变化并不明显, 对电解锰渣的洗涤效果的提高不是很显著, 因此, 选择室温洗涤即可。

3 结论

(1) 经过浸出毒性研究, 毒性浸出液中氨含量为2873 mg/L, 硫含量为5357 mg/L, 锰含量为2417 mg/L, 不符合《GB 8978-1996 污水综合排放标准》, 因此需对锰渣进行预处理, 以减轻后续无害化的负担。

(2) 在锰渣预处理研究中, 随着洗涤次数的增加、搅拌时间的提高、搅拌温度的升高、液固比的加大, 洗出的铵、硫、锰的量越来越多, 渣中残留的量也就越少, 考虑到后续还要对渣进行更深入的无害化处理, 综合考虑, 较佳洗渣条件为水洗4次, 室温搅拌时间40 min, 液固比3:1, 锰渣中可溶性铵、硫、锰的洗出率可达到92.51%、88.12%、91.94%。

(3) 经过廉价的水洗预处理后, 在第4次锰渣浸洗液中仍含有铵2600 mg/L、硫4700 mg/L、锰2200 mg/L, 显然不满足《GB 8978-1996 污水综合排放标准》的排放限值, 因此, 后续还需进一步开展无害化的研究。

参考文献:

- [1] 王海川, 廖直友, 尹振兴. 含锰渣的金属回收与综合利用研究进展 [A]. 全国首届锰系铁合金学术研讨会矿热炉补偿技术、炉前浇注(粒化)技术交流会论文集, 2015.
- [2] 刘国华, 潘潞轩, 朱克松, 等. 电解金属锰渣滤饼循环逆

- 流洗涤试验研究 [J]. 中国锰业, 2010, 28(2):36-42.
- [3] 左宗利. 电解锰废渣回收利用的试验研究 [J]. 湖南冶金, 1996(06): 9-11.
- [4] 薛娟琴, 王召启, 董缘, 等. 氯盐法分离浸锰渣中银的研究 [J]. 稀有金属, 2005, 29(4).
- [5] 范兴永, 薛娟琴, 彭济时. 从浸锰渣中提取银的研究 [J]. 黄金科学技术, 1996 (01): 36-40.
- [6] 李伯骥, 栗海峰, 文衍宣. 从软锰矿酸浸沉淀渣中回收钴镍 [J]. 有色金属: 冶炼部分, 2012, (09): 1-3.
- [7] 田定科, 罗来和. 烤烟生产施用锰渣混配肥的肥效试验 [J]. 中国锰业, 2007(02): 25-26.
- [8] 兰家泉. 玉米生产施用锰渣混配肥的肥效试验 [J]. 中国锰业, 2006 (02): 43-52.
- [9] Gohain T, Barbora A C, Deka A. Effect of manganese on growth, yield and quality of tea [Camellia sinensis L. (O) Kuntze]. [J]. Research on Crops, 2000:91-97.
- [10] 徐放, 王星敏, 谢金连, 等. 锰尾矿中锰对小麦生长的营养效应 [J]. 贵州农业科学, 2010 (08): 56-61.
- [11] 关振英. 电解锰生产废渣用作水泥生产缓凝剂的研究 [J]. 中国锰业, 2000 (02): 40-41.
- [12] 陈平, 刘荣进, 安庆锋. 锰渣矿物掺合料水泥混凝土耐久性试验研究 [J]. 混凝土, 2008 (10): 77-79.
- [13] Chen P, Wang Z J, Liu R J. Experimental study on concrete of manganese slag in different dosage [J]. Concrete, 2010 (2): 71-73.
- [14] 郜志海, 韩静云, 宋旭艳, 等. 激发作用下锰矿渣掺合料对混凝土性能的影响 [J]. 混凝土与水泥制品, 2009 (06): 16-19.
- [15] GB 5085.3-2007 危险废物浸出毒性鉴别标准 [S]. 2007.
- [16] GB 8978-1996 污水综合排放标准 [S]. 1996.

Research on the Removal of Ammonia Sulphur and Manganese from Manganese Tailing Slag by Pretreatment

Wang Jiawei

(College of Materials and Metallurgy, Guizhou University,

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

Abstract: Manganese tailing slags were generated by the process of electrolytic production of manganese metal, which took up lots of land yearly and were hard to be disposed, so they would do harm to environment. To use manganese tailing slag largely, the systematic research was carried on. The kinds of pollutants in the manganese tailing slags were disclosed, and the effect of water-washing times, stirring time, reaction temperature and liquid to solid phase ratio on the removal of ammonia, sulphur and manganese from manganese tailing slag had been done. Test results showed that the main pollutants (ammonia, sulphur and manganese), the ammonia content was 2873mg/L, sulphur content was 5357mg/L, and the manganese content was 2417mg/L in the toxic leaching solution. When the reaction temperature was 25℃, stirring time was 40mins, water-washing times was 4, and liquid to solid phase ratio was 3:1, the removal rate of pollutants (ammonia, sulphur and manganese) arrived at 92.51%, 88.12% and 91.94% respectively, which would provide solid foundation for subsequent process of harmless treatment.

Keywords: Manganese tailing slag ; Ammonia ; Sulphur ; Manganese ; Removal