

# 电解金属锰和锰盐生产排放的酸浸废渣中锰的形态研究

田宗平<sup>1</sup>, 孙际茂<sup>1</sup>, 邓美文<sup>1</sup>, 范 洁<sup>2</sup>, 马仁明<sup>2</sup>

(1. 湖南省有色地质勘查局二四五队, 湖南 吉首 416007; 2. 怀化市环保局, 湖南 怀化 418000)

**摘要:** 将电解金属锰和锰盐生产中排放的酸浸渣进行预处理和分析研究, 弄清锰在废渣中的存在形态及含量, 对指导工业生产和环境评价, 具有一定的经济、环保和社会效益。

**关键词:** 电解金属锰; 酸浸废渣; 锰; 形态研究

**中国分类号:** TF111.52 **文献标识码:** A **文章编号:** 1002-4336(2006)01-0025-03

锰在国民经济中具有十分重要的战略地位, 不仅大量地用于冶金工业, 而且, 在轻工、化工、医药、农业以及国防工业等方面都是不可缺少的原料。建国 50 多年来, 我国锰业生产的发展日新月异, 为经济建设作出了很大的贡献<sup>[1]</sup>。特别是近 20 年来, 电解金属锰生产的大力发展, 为地方经济带来了巨大财富, 但大量固体废物酸浸渣的堆积, 对环境造成了危害。为弄清渣中锰的有用、有害成分, 在参考文献<sup>[2-6]</sup>的基础上, 对渣中锰的形态进行了定量研究, 提出了渣中 4 种形态锰的测定方法, 分析结果可指导工业生产和环境评价。

## 1 试验部分

### 1.1 试验渣样

试验渣样采自于电解金属锰和硫酸锰生产中, 浸锰、除铁和调整 pH 后的一压新鲜渣饼, 渣样取回后, 经 105℃ 恒温烘干, 混匀, 研细至全部通过 100 目标准筛, 保存于干燥器中, 备用。

取自 5 家生产单位的渣样的基本情况如表 1。

表 1 试验渣样的基本情况

渣样编号	生产工艺	使用的锰原料	生产的产品	含水率	游离酸
1	两矿一步法	MnO <sub>2</sub>	硫酸锰	26.67	无
2	两矿一步法	Mn <sub>2</sub>	硫酸锰	30.52	无
3	碳酸锰法	MnCO <sub>3</sub> 、MnO <sub>2</sub>	电解金属锰	29.65	无
4	碳酸锰法	MnCO <sub>3</sub> 、MnO <sub>2</sub>	电解金属锰	28.21	无
5	碳酸锰法	MnCO <sub>3</sub> 、MnO <sub>2</sub>	电解金属锰	31.03	无

### 1.2 主要试验试剂

二苯胺磺酸钠指示剂, 0.2%; N-苯代邻氨基苯甲酸指示剂, 0.2%; 重铬酸钾标准溶液,  $C_{(1/6K_2Cr_2O_7)} = 0.04 \text{ mol/L}$ ; 硫酸亚铁铵标准溶液,  $C_{[(NH_4)_2Fe(SO_4)_2]} = 0.04 \text{ mol/L}$ ; 淀粉指示剂, 0.5%; 硫代硫酸钠标准溶液,  $C_{(Na_2S_2O_3)} = 0.1 \text{ mol/L}$ ; 高锰酸钾标准溶液,  $C_{(1/5KMnO_4)} = 0.1 \text{ mol/L}$ 。

### 1.3 实验方法

1.3.1 总锰的测定 称取 0.2 g (精确至 0.0001 g) 经预先处理好的渣样于 300 mL 的锥形瓶中, 用少量水润湿试样, 加 5 mL 1+1 硫酸、20 mL 磷酸、5 mL 硝酸、0.5 mL 高氯酸, 置于电热板低温处加热, 在开始出现紫色时, 移入高温处, 继续加热至高氯酸分解 (此时有大量小气泡出现) 至液面平静后, 取下稍冷, 缓慢加入 50 mL 水, 并充分摇动使可溶性盐类溶解。然后用硫酸亚铁铵标准溶液滴定至浅紫红色, 加 2 滴二苯胺磺酸钠指示剂, 继续用硫酸亚铁铵标准溶液滴定至紫色刚消失为终点。

1.3.2 二价化锰的测定 称取 0.2 g (精确至 0.0001 g) 经预先处理好的渣样于 300 mL 的碘量瓶中 (同时做空白试验), 加 50 mL 水, 4 g 碘化钾, 用水洗涤瓶口, 摇动使碘化钾溶解。加 5 mL 1+1 的盐酸, 盖好瓶塞, 摇匀, 放置暗处不时摇动, 至试样完全分解, 40 min 后。用硫代硫酸钠标准溶液滴定至浅黄色, 加 3 mL 0.5% 的淀粉指示剂, 继续用硫代硫酸钠标准溶液滴定至溶液由蓝色刚消失为终点。

收稿日期: 2005-12-09

作者简介: 田宗平(1963-), 男, 湖南临澧人, 高级工程师, 主要从事生产工艺、产品质量和环保研究, 电话: 13973089138。

1.3.3 菱锰矿( $MnO_3$ )的测定 称取1.0 g(精确至0.000 1 g)经预先处理的渣样于300 mL的锥形瓶中,加80 mL硫酸铵溶液  $C_{[(NH_4)_2SO_4]} = 3 \text{ mol/L}$ ,用表面皿盖住瓶口,在沸水浴上搅拌浸取1 h,冷却后移入100 mL的容量瓶中,用水稀至刻度,摇匀。取清液或滤液20.00 mL于500 mL的锥形瓶中,加约0.2 g氧化锌和70 mL水,置于电热板上加热至微沸,取下,立即用高锰酸钾标准溶液滴定至使溶液刚变微红色30 s不退为终点。

1.3.4 水溶性  $Mn^{2+}$  的测定 称取1.0 g(精确至0.000 1 g)经预先处理好的渣样于200 mL的烧杯中,加70 mL水,在室温下搅拌浸取30 min,移入100 mL的容量瓶中,用水稀至刻度,摇匀。取清液或滤液20.00 mL于500 mL的锥形瓶,加入20 mL磷酸,置于电热板上加热至冒  $SO_3$  浓白烟3~5 min,当温度在220~240℃时,立即加入2 g硝酸铵,充分摇动锥形瓶,使  $Mn^{2+}$  氧化完全,并用洗耳球吹风驱尽二氧化氮,冷却至70℃,缓慢加入50 mL水,充分摇动使可溶性盐类溶解,冷却。用硫酸亚铁铵标准溶液滴定至浅紫红色,加2滴N-苯代邻氨基苯甲酸指示剂,继续用硫酸亚铁铵标准溶液滴定至紫色刚变亮黄色为终点。

## 2 分析结果

按上述实验方法进行渣样中4种形态锰的测定,并按容量分析结果计算方法进行计算,结果如表2。

表2 渣样中各种形态锰的分析结果

编号	测定结果/%					
	总锰		$MnO_2$	菱锰矿 ( $MnCO_3$ )	水溶性 $Mn^{2+}$	
	方法1	方法2			方法1	方法2
1	5.05	4.87	3.07	0.12	2.96	2.87
2	5.68	5.55	3.32	0.10	3.42	3.26
3	5.16	5.35	3.01	2.80	1.89	1.97
4	5.52	5.38	3.66	3.65	1.51	1.40
5	6.23	6.05	3.32	3.75	2.12	2.28

## 3 结果与讨论

### 3.1 分析方法的选择

为提高本研究的科学性和准确性,采用了多种分析方法测定渣中锰的4种形态,结果表明,该研究采用的分析方法可靠,且精确度高。

### 3.2 分析方法试验

3.2.1 总锰的测定试验 用硝酸铵氧化法时,在确保样品分析完全的基础上控制好氧化过程,若温度过低氧化不完全,但温度太高且时间太长,又有可能析出焦磷酸盐。一般控制在磷酸液面平静且开始冒白烟时,加硝酸铵为宜,若能用温度计控制在220~240℃最好。同时,硝酸铵的用量在2 g为佳。

用高氯酸氧化法时,在溶矿开始阶段温度不宜过高,而使酸过早蒸发,致使样品分解不完全,氧化过程要受热均匀,并经常摇动;小气泡冒尽,应立即取下,以免析出焦磷酸盐。同时,高氯酸的用量在10滴(0.5 mL)为佳。

3.2.2 二氧化锰的测定试验 测定二氧化锰时,要确保各类试剂的用量,经常摇动,盖好碘量瓶瓶塞,使渣样充分分解完全,放置暗处时间在40 min以上。同时,由于渣样杂质较多,颜色较深,滴定终点观察时,要慢滴勤摇,防止终点过量。

试验时我们还使用草酸钠法浸取高锰酸钾容量法测定二氧化锰,由于渣样成分复杂,滴定时终点回头,无法达到预期效果。

3.2.3 菱锰矿的测定试验 文献<sup>[5]</sup>介绍了菱锰矿的测定方法,经试验取1 g渣样,加80 mL硫酸铵溶液  $C_{[(NH_4)_2SO_4]} = 3 \text{ mol/L}$  浸取菱锰矿最佳。同时,由于在滤液中有大量的硫酸铵存在,试验时,我们选用硝酸铵和高氯酸氧化硫酸亚铁铵容量法测定滤液中的锰,效果不佳,最后确定上述方法。结果计算时,将测得的浸出液中的锰含量减去水溶性  $Mn^{2+}$  含量,再乘以2.091 7,即为渣中菱锰矿( $MnCO_3$ )百分含量。

3.2.4 水溶性  $Mn^{2+}$  的测定试验 水溶性  $Mn^{2+}$  是渣中能被水溶解的部分,在雨水冲刷和地下水的淋渗条件下,水溶性  $Mn^{2+}$  既被水溶解并发生迁移,对环境造成一定的危害。有研究表明<sup>[2]</sup> 电解金属锰的主要污染源是  $Mn^{2+}$ , 因此,测定浸出渣中的  $Mn^{2+}$  是本文的关键。本文在参阅了文献<sup>[4]</sup> 的基础上,采用两种方法分别进行测定,结果表明,本文提出的测定水溶性  $Mn^{2+}$  的方法简便、快速、准确、可靠、实用。

作者将渣样在相同条件下,用水浸取不同时间,进行比照测定,结果表明,当浸取时间达到30 min以上后,水溶性  $Mn^{2+}$  的测定结果稳定不变,说明水溶性  $Mn^{2+}$  已被完全浸出。同时,水溶性  $Mn^{2+}$  的含量与渣的含水率成正相关。

### 3.3 各种形态锰之间的关系

从试验分析测试结果不难看出, 总锰  $\approx$  二氧化锰/1.58 + 菱锰矿/2.0917 + 水溶性  $Mn^{2+}$ 。试验时, 笔者用不同方法分别测定上述4种形态锰, 其测定结果, 变化甚微。结果表明, 在浸出渣中本文研究的4种形态锰的存在形态稳定。

### 3.4 锰的形态与工业生产

(1) 在碳酸锰法生产工艺中, 菱锰矿是主要原料, 它与硫酸反应生成硫酸锰溶液。在渣中  $MnCO_3$  的含量越高, 说明生产厂家对浸出反应控制越差。同时, 浸出率低必然造成原材料浪费, 导致生产成本增加。

(2) 在碳酸锰法生产工艺中, 二氧化锰用做氧化剂除铁, 如果在渣中  $MnO_2$  的含量越高, 说明生产厂家在除铁时使用的原材料软锰矿过量越多, 虽能加快除铁速度和除铁效果, 但造成了原材料的浪费。

(3) 在两矿一步法的生产工艺中, 如果在渣中  $MnO_2$  的含量越高, 说明生产厂家对浸出反应控制不好, 不是硫酸不够和硫铁矿用量偏低, 就是浸出反应时间和温度不够, 或者操作不力。

(4) 在废渣中水溶性  $Mn^{2+}$  的含量是由工艺条件决定的,  $Mn^{2+}$  对电解金属锰生产来说是有用成分, 但在废渣中却又是造成环境污染的主要污染物。因此, 生产企业必须高度重视, 从降低生产成本, 减少环境污染的角度制定解决方案。经研究, 作者认为可从以下3个方面努力。

(1) 选择优质高品位的锰矿原料, 减少浸出废渣的绝对排放量。

(2) 改进压滤设备, 增大压滤压力, 减少废渣的含水率。

(3) 增加漂洗设备和压滤工序, 对废渣中水溶性  $Mn^{2+}$  进行回收利用。

### 3.5 锰的形态与环境评价

电解金属锰和锰盐生产排放的废渣中的总锰不宜作为评价环境化学污染程度的依据。因为, 部分未被分解仍以矿石成分存在的锰, 在自然常温状态下, 不会被降雨或地下水侵蚀发生迁移。研究<sup>[6]</sup>也表明, 一般不把锰的高价氧化物当做高毒物质, 只有渣中的水溶性  $Mn^{2+}$  对环境造成化学危害。

## 4 结论

通过对锰浸出废渣中锰的形态研究, 弄清了废渣中锰的存在形态与含量, 对工业生产与环境评价具有一定的指导意义, 必将取得较好的社会经济和环境经济效益。

(1) 可指导生产单位控制工艺流程、检验操作水平、降低生产成本、减少环境污染、提高企业的经济和社会效益。

(2) 可帮助环境监测部门正确评价电解金属锰生产企业的固定废弃物的化学污染程度, 同时, 为废渣的综合治理提供科学依据。

### 参考文献:

- [1] 丁楷如, 余澄贤. 锰矿开发与加工技术[M]. 长沙: 湖南科学技术出版社, 1991.
- [2] 姚俊, 田宗平, 祖祖凤, 等. 电解金属锰废水处理研究[J]. 中国锰业, 2000, 18(3): 25-27.
- [3] 田宗平, 王永青, 田志平, 等. 电解金属锰用阳极板中锰的测定[J]. 理化检验-化学分册, 2002, 38(4): 178-179.
- [4] 湖南省矿产测试利用研究所. 岩石矿物分析[M]. 长沙: 湖南地质出版社, 1988.
- [5] 湖南省有色地质测试中心. 岩矿分析[M]. 长沙: 湖南地质出版社, 1991.
- [6] 葛晓霞, 蔡国平, 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): 10-14.

## Mn Form in Acid-soaked Waste Residue of Production and Emission of EMM and Mn Salt

TIAN Zong-ping<sup>1</sup>, SUN Ji-mao<sup>1</sup>, DENG Mei-wen<sup>1</sup>, FAN Jie<sup>2</sup>, MA Ren-ming<sup>2</sup>

(1. No. 245 Team of Coloured Geology Prospecting Bureau of Hunan Province, Jishou, Hunan 416007, China;

2. Huaihua Environment Bureau, Huaihua, Hunan 418000, China)

**Abstract:** This article has made a pre-dispose of acid-soaked waste residue of production and emission of EMM and Mn salt. It also makes sure of the form and content of Mn in waste residue. This is of a certain value of economy and society benefit in industry production and calculation of environment.

**Key words:** EMM; acid-soaked waste residue; Mn; research of forms