

综合利用

助剂作用下超声浸取电解锰渣

欧阳玉祝, 彭小伟, 曹建兵, 李志平, 邓小东¹

(湖南吉首大学 化学化工学院, 湖南 吉首 416000)

[摘要] 用 8-羟基喹啉、黄原酸钾、十六烷基三甲基溴化铵、磷酸三丁酯、柠檬酸 5 种物质作浸取助剂, 考察了助剂作用下超声辅助浸取法从电解锰渣中提取锰的工艺条件。实验结果表明: 用 1% (质量分数) 柠檬酸作浸取助剂, 在固液比 (g/mL) 为 1:4、酸矿比 (mL/g) 为 0.3:1、浸取温度为 70 °C 的条件下, 超声浸取 15 min, 锰浸出率平均可达 57.28%, 是加热酸浸法锰浸出率的 2.72 倍, 是无助剂超声辅助浸取法锰浸出率的 1.52 倍。

[关键词] 助剂; 超声波; 浸取; 锰渣

[中图分类号] X705

[文献标识码] A

[文章编号] 1006-1878(2007)-03-0257-03

Ultrasonic Leaching of Electrolytic Manganese Residue with Additive

Ouyang Yuzhu, Peng Xiaowei, Cao Jianbing, Li Zhiping, Deng Xiaodong

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Hunan Jishou University, Jishou Hunan 416000, China)

Abstract: The process conditions for extraction of manganese from electrolytic manganese residue by ultrasonic-assisted leaching with additive were investigated using 8-hydroxyquinoline, potassium xanthate, cetyl trimethyl ammonium bromide, tributyl phosphate and citric acid as leaching additives. The experimental results show that under the conditions of using 1% (mass fraction) lemon acid as leaching additive, ratio of solid to liquid (g/mL) 1:4, ratio of acid to ore (mL/g) 0.3:1, leaching temperature 70 °C and ultrasonic leaching time 15 min, the average leaching rate of manganese can reach 57.28%, which is 2.72 times that by common heating-acide leaching and 1.52 times that by ultrasonic-assisted leaching without leaching additive.

Key words: additive; ultrasound wave; leaching; manganese residue

电解锰渣是在锰的电解生产过程中锰矿石经硫酸浸取、压滤后产生的废渣。由于浸取工艺和设备落后, 锰浸出率低, 使电解锰渣中含有大量的锰及多种重金属离子, 对环境造成严重的污染^[1]。锰渣的回收利用研究已有一些报道: Das 等^[2,3]对锰渣和废旧碱性电池回收锰的方法进行了研究; 徐凤广等^[4,5]对锰渣的利用进行了研究; 张碧泉等^[6]对锰渣直接制取氯化锰溶液进行了研究。目前, 用浸取助剂从电解锰渣中回收锰的研究较少。超声提取技术是 20 世纪 60 年代发展起来的高新技术, 是一种新兴的、多学科交叉的边缘科学。超声提取技术给化工、食品、生物、医药等学科的研究开拓了新领域, 引起国内外科技工作者的广泛关注^[7,8]。

本工作力求寻找一种高效浸取助剂, 利用超声

波辅助浸取手段, 最大限度地提取电解锰渣中的锰, 以达到减少污染和回收有价值资源的目的。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

硫酸、盐酸、硝酸、8-羟基喹啉、黄原酸钾、十六烷基三甲基溴化铵、磷酸三丁酯、柠檬酸: 分析纯。

AA-6501 型火焰原子吸收分光光度计: 日本岛津公司; DF-101B 型集热式恒温磁力搅拌

[收稿日期] 2006-08-10; [修订日期] 2007-01-31。

[作者简介] 欧阳玉祝 (1956—), 男, 湖南省宁远县人, 硕士, 教授, 主要从事精细化工和环境工程的教学与研究工作。电话: 0743-8563911; 电邮: ouyang1227@126.com。

[基金项目] 2004 年湖南省科技厅资助课题 (04SK3017)。

器:浙江省乐清市乐成电器厂;KQ-250E型超声波清洗器:昆山市超声仪器有限公司;PHS-25型精密酸度计:上海伟业仪器厂;FN2003型电子天平:上海精密仪器厂;DHG-907A型电热式恒温干燥箱:上海精宏实验设备有限公司;SHB-Ⅲ型循环水式多用真空泵:郑州长城科贸有限公司。

1.2 实验方法

分别称取 200 目电解锰渣粉末 20 g 于 150 mL 圆底烧瓶中,按一定固液比(g/mL)加入一定 pH 的硫酸溶液和浸取助剂,于集热式恒温磁力搅拌器上加热搅拌浸取或在 40 KHz 超声波中超声浸取一定时间,抽滤,滤液定容至 100 mL,用原子吸收分光光度法测定滤液中锰离子的含量。

1.3 分析方法

金属离子含量用原子吸收分光光度法测定^[9]。首先配制不同质量分数(w,%)的锰离子标准溶液,用原子吸收分光光度计在 279.5 nm 处测定吸光度(A),并绘制标准曲线,实验结果经线性回归得回归方程。

$$A = 20.533 w - 0.3322, R^2 = 0.9962$$

2 结果与讨论

2.1 电解锰渣成分分析

电解锰渣取自湘西自治州某电解锰厂。

电解锰渣经溶样处理后,定容至 100 mL,用原子吸收分光光度计测定锰离子的含量。测定结果表明,电解锰渣中锰的质量分数为 16.46%。

2.2 浸取助剂种类和加入量对锰浸出率的影响

为了比较浸取助剂对锰浸出率的影响,选择 5

种不同类型的浸取助剂进行实验。在固液比(g/mL)为 1:4、酸矿比(加到水中的 98% 硫酸的体积与电解锰渣矿粉质量之比,mL/g)为 0.3:1、浸取温度为 30 ℃、搅拌浸取 120 min 的条件下,考察浸取助剂对锰浸出率的影响,实验结果见图 1。

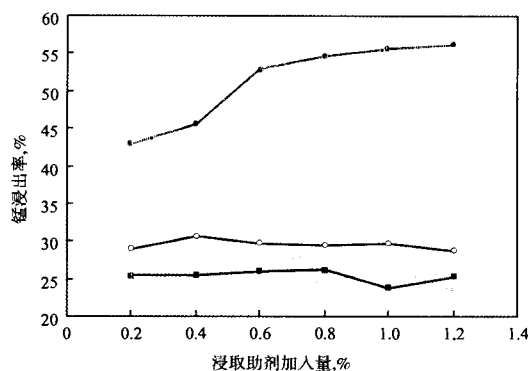


图 1 浸取助剂对锰浸出率的影响

○ 8-羟基喹啉; □ 黄原酸钾; △ 十六烷基三甲基溴化铵;
■ 磷酸三丁酯; ● 柠檬酸

由图 1 看出,浸取助剂对锰浸出率的影响很大,其中以柠檬酸的效果最好。用 1.0% (质量分数,下同)柠檬酸浸取 120 min,锰浸出率为 55.560%。文献[10,11]表明,有机助剂对金属离子的浸出和富集有良好的促进作用。柠檬酸为有机助剂,能够与锰离子形成易溶于水的络合物,柠檬酸溶液的酸性环境可抑制锰离子的水解,从而使锰的浸出率增大。

2.3 超声辅助浸取工艺条件实验

2.3.1 酸矿比对锰浸出率的影响

在固液比(g/mL)为 1:4、浸取温度为 30 ℃、超声辅助浸取 10 min 的条件下,考察酸矿比对锰浸出率的影响,实验结果见表 1。

表 1 酸矿比对锰浸出率的影响

酸矿比/(mL·g ⁻¹)	0.2:1	0.3:1	0.4:1	0.5:1	0.6:1	0.7:1
锰浸出率, %	31.117	31.290	30.995	28.656	29.821	29.744

由表 1 可见,加酸量对锰浸出率的影响不大,在酸矿比为 0.3:1 时锰浸出率最大。故选择最佳酸矿比为 0.3:1。

2.3.2 浸取温度对锰浸出率的影响

在固液比(g/mL)为 1:4、酸矿比为 0.3:1、超声辅助浸取 10 min 的条件下,考察浸取温度对锰浸出率的影响,实验结果见表 2。

由表 2 可见,浸取温度对锰浸出率的影响较显著,浸取温度为 70 ℃时锰浸出率最大。因为在锰的浸取过程中,除二价锰离子被浸出外,其他的金

属离子也能被浸出,较高的浸取温度有利于金属离子的传质与扩散,加快金属离子的浸出速度,因此,锰的浸出率随浸取温度的升高而增大。但浸取温度太高,锰离子和其他离子的水解沉淀速度加快,导致锰浸出率减小。故选择最佳浸取温度为 70 ℃。

表 2 浸取温度对锰浸出率的影响

浸取温度/℃	40	50	60	70	80
锰浸出率, %	31.715	31.773	32.774	40.918	38.643

2.3.3 浸取时间对锰浸出率的影响

在固液比(g/mL)为1:4、酸矿比为0.3:1、浸

取温度为30℃的条件下,考察浸取时间对锰浸出率的影响,实验结果见表3。

表3 浸取时间对锰浸出率的影响

浸取时间/min	5	10	15	20	25	30
锰浸出率,%	33.101	33.872	39.642	33.437	33.760	30.486

由表3可见,浸取时间对锰浸出率有一定的影响,在浸取时间为15min时锰浸出率最大。这是因为,随浸取时间的延长,锰和其他金属离子不断被浸出,离子浓度逐渐增大。与此同时,金属离子随其浓度增大发生的水解反应加剧,导致锰浸出率减小。故选择浸取时间为15min较宜。

2.4 超声辅助浸取最佳工艺条件组合实验

在固液比(g/mL)为1:4、酸矿比为0.3:1、浸取温度为70℃、柠檬酸加入量为1%的条件下,对采用超声辅助浸取15min与其他方法浸取120min的锰浸出率实验结果进行比较,考察不同浸取方法对锰浸出率的影响,实验结果见表4。

表4 不同浸取方法的锰浸出率

实验序号	锰浸出率,%		
	无助剂超声辅助浸取	助剂超声辅助浸取	加热酸浸法
1	35.64	51.14	22.05
2	35.37	62.59	19.65
3	39.73	52.19	20.54
4	39.34	65.14	19.88
5	38.44	55.33	20.65
平均值	37.70	57.28	21.07

由表4可见,用1%柠檬酸作浸取助剂超声辅助浸取15min,锰浸出率平均为57.28%,是加热酸浸法锰浸出率的2.72倍,是无助剂辅助超声浸取法锰浸出率的1.52倍,由此说明超声辅助浸取可显著提高锰的浸出率。这是因为超声波具有强烈的搅拌作用、空化效应和局部高温高压效应,可破坏锰的聚集状态,增加锰离子的溶解与扩散,超声波的强烈搅拌作用和微扰效应可显著改善传质效果。

3 结论

采用助剂作用下的电解锰渣的超声辅助浸取方法可大幅度缩短锰的浸取时间,提高锰的浸出

率。实验结果表明:在固液比(g/mL)为1:4、酸矿比(mL/g)为0.3:1、加1%柠檬酸作浸取助剂、于70℃温度下超声辅助浸取15min的条件下,锰浸出率平均为57.28%,是加热酸浸法锰浸出率的2.72倍,是无助剂辅助超声浸取法锰浸出率的1.52倍。助剂作用下的超声辅助浸取工艺简单,操作方便。

参 考 文 献

- 葛晓霞,蔡固平,曾光明. 硫酸锰废渣无害化及资源化研究. 中国锰业, 2004, 22(1):10~15
- Das N, Jana R K. Adsorption of some bivalent heavy metal ions from aqueous solutions by manganese nodule leached residues. J Colloid Interface Sci, 2006, 293(2): 253~262
- Salgado A L, Veloso A M O, Pereira D D, et al. Recovery of zinc and manganese from spent alkaline batteries by liquid-liquid extraction with Cyanex 272. J Power Sources, 2003, 115(2):367~373
- 徐凤广,徐怡珊. 将锰泥用于路基稳定土的试验研究. 化工环保, 2002, 22(5): 253~256
- 关振英. 电解锰生产废渣用作水泥生产缓凝剂的研究. 中国锰业, 2000, 18(2): 51~52
- 张碧泉,卢兆忠,陈安. 以富锰渣为原料制备氯化锰溶液. 中国锰业, 2000, 18(1): 30~32
- J L Luque-Garcia, M D Luque de Castro. Ultrasound: a powerful tool for leaching. Trends Anal Chem. 2003, 22(1):41~47
- Vinatoru M. An overview of the ultrasonically assisted extraction of bioactive principles from herbs. Ultrason Sonochem, 2001, 8(3), 303~313
- 邓跃全,彭碧辉,戴亚堂等. 锰渣成分分析. 西南工学院学报, 2000, 15(4):23~25
- 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. 吉首大学学报, 2003, 24(1):43~45
- 张心平,邵广全,吴沛然等. 氧化铅锌矿石低温浮选工艺研究. 矿冶, 2003, 12(1): 21~26

(编辑 刘建新)