高锰酸钾生产废渣中的高价锰回收方法研究

陶长元 沙继文 刘作华 孙大贵 杜 军
(重庆大学化学化工学院,重庆 400044)

摘 要 高锰酸钾生产过程所产生的废渣中含有较多的高价态锰,导致锰资源的浪费和潜在的环境污染问题。采用葡萄糖-硫酸还原浸取法浸取高锰酸钾渣中的高价锰,实验探讨了葡萄糖用量、硫酸用量及浸取温度等因素对锰浸取率的影响,并研究了化学氧化法回收二价锰的工艺条件。结果表明,在葡萄糖与高锰酸钾渣质量比为0.3、硫酸物质的量与高锰酸钾渣质量之比为0.02、温度为75℃条件下,浸取2 h,锰浸取率可达95%;将浸取出的二价锰经化学氧化可得到晶型单一且稳定的α-MnO_2,能有效实现锰资源的回收利用。

关键词 高锰酸钾渣 还原浸取 二氧化锰

中图分类号 X705 **文献标识码** A **文章编号** 1673-9108(2011)10-2342-05

Study on recovery of high valent maganese from $KMnO_4$ slag

Tao Changyuan Sha Jiwen Liu Zuohua Sun Dagui Du Jun
(College of Chemistry and Chemical Engineering, Chongqing University, Chongqing 400044, China)

Abstract Industrial residue from production of $KMnO_4$ contains much high valence of Mn compounds. It leads to the waste of manganese and the risk of environmental pollution. To recycle the manganese in the slag, glucose was used as reductant in acidic solution. Factors associated with leaching rate were investigated such as dosage of glucose, concentration of sulphuric acid and leaching temperature. And the process conditions to recover the manganese by chemical oxidation method were studied. Results indicated that manganese in slag could be leached under the following conditions: 75℃ for 2 h, with mass ratio of glucose: slag 0.3, $n_{H_2SO_4}$: m_{slag} = 0.02, and the leaching rate of manganese was up to 95%. The Mn^{2+} in leaching water was oxidized to α-MnO_2 by chemical route and the crystalline phase MnO_2 was stable. It can effectively recycle the manganese in the slag.

Key words potassium permanganate slag; reduction leaching; manganese dioxide

高锰酸钾是一类重要的化学品,已广泛应用于医学、工业等领域。近年来世界高锰酸钾的总产量为7万~8万t/a,其中我国产量达3.6万t/a左右,经过多年的发展,我国已经成为高锰酸钾最大的生产国[1]。目前,高锰酸钾生产仍采用固相焙烧法,其制备工艺主要为:将软锰矿(主要成分为MnO_2)与碱(KOH)和氧化剂(O_2)混合后共熔制得K_2MnO_4,再经电解、结晶、分离、干燥等工序制得高锰酸钾[2-6]。

生产1 t高锰酸钾约产生0.75 t(干基)锰渣,这里特称高锰酸钾渣,其中含有4%~8%的锰氧化物(如Mn_3O_4)及锰盐(如$MnSiO_3$)。高锰酸钾渣的大量堆积,不但造成锰资源的浪费,而且对环境安全构成严重威胁[7-9]。为此,人们对高锰酸钾渣的处置及资源化利用开展了较为广泛的研究。杨迎艺等[10]提出综合处理和利用高锰酸钾渣的方法,即在稀硫酸条件下用硫酸亚铁还原高价态锰,得到的硫酸锰经进一步转化得碳酸锰。张振伟等[11]在高锰酸钾渣中加入一定比例的炭粉以还原渣中的MnO_2。Pagnanellia等[12]开展了以硝酸和葡萄糖为处理剂提高锰浸取率的研究。James P. Allen等[13]研究了以过氧化氢为还原剂提高锰浸取率的技术路线。Knorre Helmut等[14]报道了以过氧化氢和氰化物为还原剂提高锰浸取率的方法。事实上,高锰酸钾渣中锰含量低、活性差,采用碳焙烧还原法和硫酸亚铁还原工艺时其还原效果难以理想。基于二氧化锰等

基金项目:国家高技术研究发展计划(863)项目(2008AA031202);重庆市重大科技专项(CSTC,2008AB7127)

收稿日期:2010-06-02;**修订日期**:2010-12-09

作者简介:陶长元(1963~),男,博士,教授,博士生导师,主要从事应用物理化学和环境化学方面的研究。
E-mail: taocy@cqu.edu.cn

高价锰氧化物在酸性环境中具有较高电位的事实[15],本文采用葡萄糖-硫酸还原浸取法浸取高锰酸钾渣中的高价态锰,并经除杂、双氧水氧化制得化学 MnO_2,以探索高锰酸钾渣资源化利用的可行性。

1　实验部分

1.1　实验仪器及材料

pH 计(PHS-25,上海雷磁仪器厂);日本岛津 XRD-6000 型 X 射线衍射仪;日本 Hitachi180-80 原子吸收分光光度计等。

高锰酸钾渣(重庆市某高锰酸钾生产厂);硫酸(98%),葡萄糖(分析纯),氨水(分析纯),福美钠(SDD,工业级),双氧水(30%)等由重庆化医控股(集团)公司提供。

1.2　实验内容

(1) 取适量渣粉于烧杯中,加适量葡萄糖和稀硫酸,在一定温度和 80 r/min 转速条件下搅拌 2 h,静置后抽滤,得含锰滤液。

(2) 采用国标 GB/T 1506-2002《锰矿石 锰含量的测定 电位滴定法和硫酸亚铁铵滴定法》测定浸取锰滤液中 Mn^{2+} 的浓度及锰浸取率:

$$w(\%) = \rho v/(my) \times 100\% \qquad (1)$$

式中:ρ 为锰的质量浓度 (g/mL);v 为滴定锰浸取液消耗硫酸亚铁铵标准滴定溶液的体积 (mL);m 为试料量 (g);y 为试料中总锰的质量分数。

(3) 加氨水调节 pH 值,加适量双氧水氧化二价铁离子为三价铁离子,同时加入 SDD,去除滤液中铁及重金属离子等杂质;继续调节 pH 值,并加入双氧水将 Mn^{2+} 氧化为产物 MnO_2。

(4) 检测分析浸取前后高锰酸钾渣成分及产物 MnO_2 的组成。

2　实验结果与讨论

2.1　高锰酸钾渣成分分析

将高锰酸钾渣样于 105 ℃下烘干至恒重,研磨,过 100 目筛,备用。取 1 g 高锰酸钾渣消解,定容至 100 mL,原子吸收分光光度计测定高锰酸钾渣中主要金属元素含量。

分析结果表明:高锰酸钾渣中钙含量较多约为 32.25%,其次是含有 5.51% 的锰,再次是钾、铁等,分别占 2.73% 和 1.38%,重金属含量相对较少,其中铜含量有 0.05%,铅含量占 0.20%,钴、镍分别占 0.47% 和 0.016%。

2.2　高锰酸钾渣中锰化合物物相分析

采用 X 射线衍射仪对高锰酸钾渣样进行物相分析,测试条件为:Cu Kα 射线、电压 20 kV、电流 40 mA、扫描速度为每分钟 8°,结果如图 1 所示。由图 1 可知,渣中含有的结晶形态明显的 $MnSiO_3$、Mn_3O_4 相、MnO_2 相。

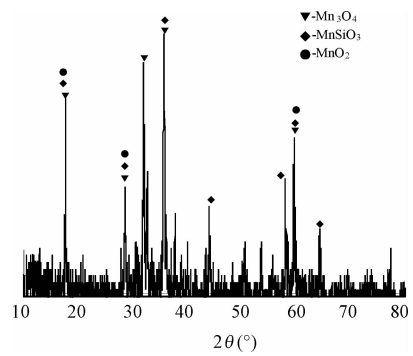

图 1　高锰酸钾渣 XRD 图

Fig. 1　X-ray diffraction patterns of potassium permanganate slag

2.3　高锰酸钾渣锰浸取率影响因素研究

2.3.1　葡萄糖用量对锰浸取率的影响

称取高锰酸钾渣 5 g,加 100 mL 稀硫酸(1 mol/L),加入不同量的葡萄糖,在反应温度 50 ℃、搅拌速度 80 r/min、反应时间 1 h 和 2 h 的条件下进行实验,结果如图 2 所示。由图 2 可知,葡萄糖用量是影响锰的浸取率的显著因素:随着葡萄糖用量增加,锰浸取率逐渐增大。考虑成本等因素,实验选取 $m_{葡萄糖}$: $m_{高锰酸钾渣}$ = 0.3,浸取时间为 2 h,此时锰浸取率已达 90%。

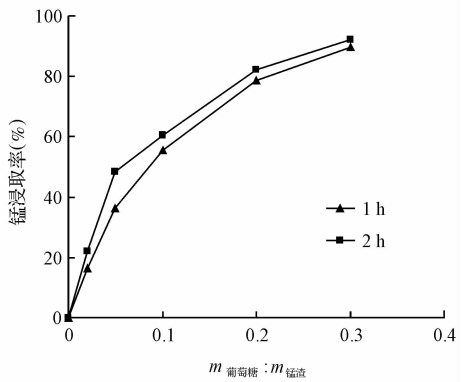

图 2　葡萄糖用量对锰浸取率的影响

Fig. 2　Effect of glucose content on leaching rate of manganese

2.3.2　硫酸用量、温度对锰浸取率的影响

称取高锰酸钾渣少量,按照 $m_{葡萄糖}$: $m_{高锰酸钾渣}$ =

0.3 加入适量葡萄糖,在搅拌速度 80 r/min、浸取时间 2 h 下,考察反应温度对锰浸取率的影响,结果如图 3 所示。由图 3 可知,当硫酸物质的量与高锰酸钾渣的质量比为 0.02、温度为 75 ℃时,锰浸取率达 95% 以上;继续增加硫酸用量及温度,浸取率增加不明显,且硫酸用量增加不仅增加浸取过程的酸耗、能耗。因此,选择硫酸物质的量与高锰酸钾渣的质量比为 0.02,浸取温度为 75 ℃。

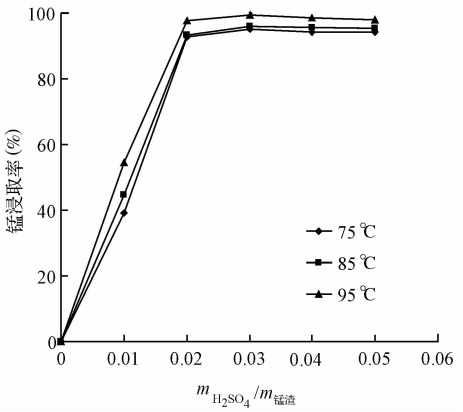

图 3 硫酸用量对锰浸取率的影响

Fig. 3 Effect of sulfuric acid content on leaching rate of manganese

2.3.3 葡萄糖-硫酸浸取锰后残渣的成分分析

(1) 还原浸取锰后残渣的成分分析

高锰酸钾渣还原浸取锰后的残渣为白色粘状物,烘干后磨碎,200 目过筛。采用 X 射线荧光分析法测定残渣的主要金属元素含量。

分析表明:高锰酸钾渣经葡萄糖-硫酸浸取前后,高锰酸钾渣中锰被大量浸出,其含量由 5.51% 减少为 0.07%。同时,其他金属元素也被大量浸取出,其中高锰酸钾渣中铁含量由 1.38% 降低为 0.03%,铜含量由 0.05% 降低为 0.001%,铅含量由 0.20% 降低为 0.05%,钴、镍分别降低为 0.002% 和 0.002%。因此,在回收利用锰元素时,需对浸取液进行除杂处理,才能得到纯净的硫酸锰溶液。

(2) 还原浸取后残渣的物相分析

对残渣进行 XRD 检测分析,结果如图 4 所示。结果表明,残渣中主要成分是硫酸钙,这与钙元素含量变化(由 32.25% 降低为 30%)相吻合。且硫酸钙可进一步应用于工业材料和建筑材料等方面,实现锰渣的再利用。因此,浸取高锰酸钾渣中的高价锰,不仅减少了锰及重金属的环境污染,而且可使锰资源及残渣得到回收利用。

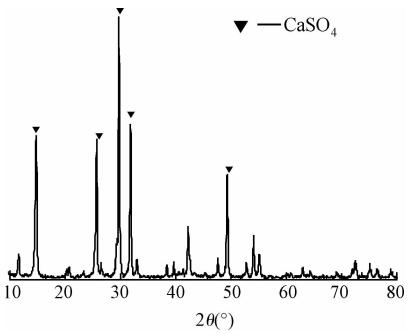

图 4 浸取高锰酸钾渣中锰后残渣的 XRD 图

Fig. 4 X-ray diffraction pattern of industrial residue after leaching of manganese from potassium permanganate slag

2.4 浸取液中锰的氧化转化

2.4.1 双氧水用量对二氧化锰转化率的影响

分别取去除铁及重金属杂质后的浸取液 100 mL,加入不同量双氧水以氧化浸取液中 Mn^{2+} 为 MnO_2,锰回收率及残锰浓度如图 5 所示。

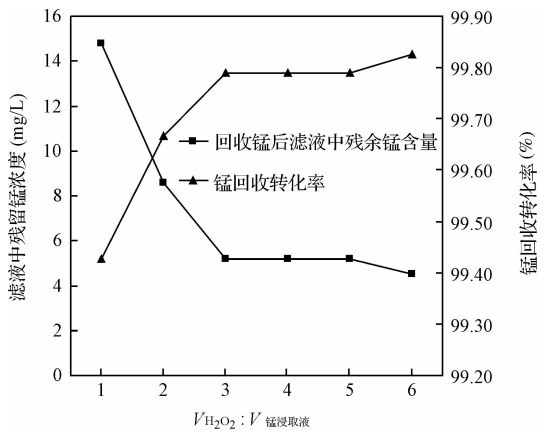

图 5 双氧水用量对锰转化率的影响

Fig. 5 Effect of H_2O_2 content on conversion rate of manganese

由图 5 可知,随着 H_2O_2 用量的增加,浸取液中锰沉淀增多,除锰后滤液中锰含量随之下降,但是当 H_2O_2 达到一定用量后,随着 H_2O_2 用量增加,除锰后滤液中锰含量基本没变化,因为在 MnO_2 存在时,催化双氧水分解,使得双氧水的氧化作用减小。因此选择双氧水(30%)与锰浸取液的体积比为 0.01。

2.4.2 pH 值对二氧化锰转化率的影响

室温下 $Mn(OH)_2$ 的 $K_{sp}=21.9\times10^{-13}$,因此,为进一步氧化去除废水中锰,将锰浓度降低至 2 mg/L以下,pH 值必须达到 10 或更高[16]。

分别取去除铁及重金属杂质后的浸取液 100

mL,调节不同的 pH 值,按双氧水与浸取液体积比 2/100 加入双氧水(30%),以氧化浸取液中 Mn^{2+} 为 MnO_2,pH 值对浸取液中残锰浓度的影响如图 6 所示。

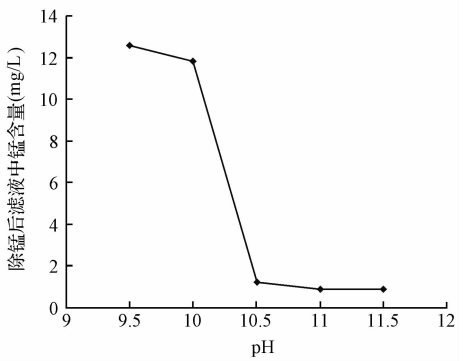

图 6　pH 值对锰去除的影响

Fig. 6　Effect of pH on removal of manganese

由图 6 可知,随着 pH 值的增加,溶液中残余锰浓度降低,在 pH 在 10 ~ 11 时,除锰后滤液中锰含量已经降到 2 mg/L 以下,达到了国家含锰废水排放标准。

2.4.3　氧化产物物相分析

浸取液经双氧水氧化所得产物的 XRD 图谱如图 7 所示。与标准卡 JCPDS(No. 44-1472)对照,确定产物为 α-MnO_2,属四方晶系。同时,化学分析表明,其中 MnO_2 的含量为 64%。

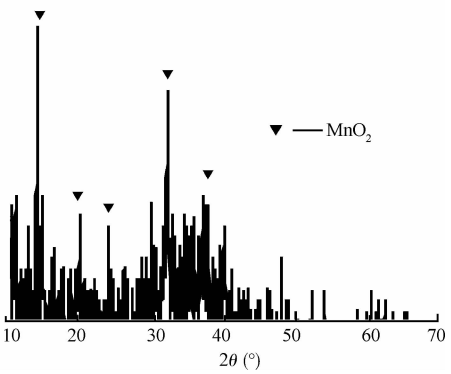

图 7　氧化产物的 XRD 图

Fig. 7　X-ray diffraction patterns of manganese dioxide

3　结　论

(1) 在酸性条件下,采用经济、易分解,且来源广泛、无二次污染的葡萄糖作为还原剂,还原浸取高锰酸钾渣中高价态锰。研究表明葡萄糖用量增加,有利于高锰酸钾渣中锰的浸取。但考虑成本等因素,实验选取 $m_{葡萄糖}$: $m_{高锰酸钾渣}$ = 0.3,浸取时间为 2 h,此时锰浸取率已达 90%。

(2) 锰浸取率还受硫酸用量、温度等因素的影响,当硫酸物质的量与高锰酸钾渣质量之比为0.02、温度为 75 ℃ 条件下,浸取 2 h,锰浸取率可达 95.0%。

(3) 高锰酸钾渣经还原浸取锰后,可得到较纯的石膏,可用于建材等方面。同时,对锰浸取液作进一步的回收处理,最终排放的水中锰含量降低到 2 mg/L以下,达到含锰废水排放标准,其中锰转化成 MnO_2,实现了锰渣中锰资源的回收利用。

参 考 文 献

[1] 户少勇,王吉坤. 高锰酸钾工业生产工艺现状与发展. 矿冶,**2010**,19(2):63-65
Hu Shaoyong, Wang Jikun. Present state and perspectives of industrial production technology of potassium permanganate. Mining & Metallurgy, **2010**,19(2):63-65 (in Chinese)

[2] 陶长元,丁莉峰,刘作华,等. 电解制高锰酸钾的研究进展. 中国锰业,**2010**,28(2):1-5
Tao Changyuan, Ding Lifeng, Liu Zuohua, *et al*. The research progress of electrolytic production of potassium permanganate. China's Manganese Industry, **2010**,28(2):1-5(in Chinese)

[3] Carus P., Adolf H. Manufacturing potassium permanganate from manganese dioxide oreomprising mixing or with potassium hydroxide and oxygen in oxidation zone, leaching, electrolysing leach solution, and crystallising potassium permanganate. United States Patent: US5660712-A, **1997**

[4] 李想,吴耀国,聂国庆,等. 高锰酸钾及其复合药剂在水处理中的应用. 化工进展,**2007**,26(12):1712-1716
Li Xiang, Wu Yaoguo, Nie Guoqing, *et al*. Application of potassium permanganate and composite potassium permanganate in water treatment. Chemical Industry and Engineering Process, **2007**,26(12):1712-1716(in Chinese)

[5] 袁志宇,李学强,张辉,等. 高锰酸钾除臭技术的实验研究. 中国给水排水, **2009**,25(15):63-66
Yuan Zhiyu, Li Xueqiang, Zhang Hui, *et al*. Experimental study on potassium permanganate deodorization technology. China Water & Wastewater, **2009**,25(15):63-66(in Chinese)

[6] 何天民,李守昌. 我国高锰酸钾生产现状及有关问题的探讨. 无机盐工业,**1998**, 30(1):20-26
He Tianmin, Li Shouchang. Present state and discussion of

related problems of production of potassium permanganate in China. Inorganic Chemicals Industry, **1998**, 30(1): 20-26(in Chinese)

[7] 李坦平,周学忠,曾利群,等. 电解锰渣的理化特征及其开发应用的研究. 中国锰业, **2006**, 24(2): 13-16
Li Tanping, Zhou Xuezhong, Zeng Liqun, *et al*. Physical and chemical characteristics and development and application research of electrolytic manganese slag. China's Manganese Industry, **2006**, 24(2): 13-16(in Chinese)

[8] 赵立新,孙来九,郭人民,等. 含锰废水制备高纯碳酸锰的研究. 西北大学学报:自然科学版, **2002**, 32(3): 268-270
Zhao Lixin, Sun Laijiu, Guo Renmin, *et al*. Research of preparating high purity carbonic acid manganese used manganese wastewater. Journal of Northwestern University: Natural Science, **2002**, 32(3): 268-270(in Chinese)

[9] 周长波,何捷,孟俊利,等. 电解锰废渣综合利用研究进展. 环境科学研究, **2010**, 23(8): 1044-1048
Zhou Changbo, He Jie, Meng Junli, *et al*. Research progress on comprehensive utilization of electrolytic manganese slag. Research of Environmental Sciences, **2010**, 23(8): 1044-1048(in Chinese)

[10] 杨迎艺,贺诚孚,贺晓萍,等. 综合处理和利用生产高锰酸钾的废渣的方法. 中国发明专利, CN1715254, **2004**

[11] 张振伟,姜润田. 锰泥中二氧化锰富集方法的研究. 无机盐工业, **2004**, 36(4): 47-55
Zhang Zhenwei, Jiang Runtian. The study on enrichment method of manganese dioxide from manganese slag. Inorganic Chemicals Industry, **2004**, 36(4): 47-55(in Chinese)

[12] Pagnanellia F., Furlania G., Valentini P., *et al*. Leaching of lowgrade manganese ores by using nitric acid and glucose: Optimization of the operating conditions. Hydrometallurgy, **2004**, 75(1-4): 157-167

[13] Allen James P., Corwin Richard R. Process for acid leaching of manganese oxide ores aided by hydrogen peroxide. United States Patent, US: 4872909, **1989**

[14] Knorre Helmut, Loroesch Juergen, Gos Steven, *et al*. Process for leaching precious metals with hydrogen-peroxide and a cyanide leaching solution. United States Patent, US: 5250272, **1993**

[15] Vegliò F., Volpe I., Trifoni M., *et al*. Surface response methodology and preliminary process analysis in the study of manganiferous ore leaching by using whey or lactose in sulfuric acid solutions. Ind. Eng. Chem. Res., **2000**, 39(8): 2947-2953

[16] Sayilgana E., Kukrera T., Yigita N. O., *et al*. Acidic leaching and precipitation of zinc and manganese from spent battery powders using various reductants. Journal of Hazardous Materials, **2010**, 173(1-3): 137-143