

CO₂ 回收电解锰渣中可溶性锰的结晶动力学

杜冬云 梅颖 于宸 薛余化 叶恒朋

(中南民族大学 资源与环境学院, 环境科学与工程研究所, 武汉 430074)

摘要 为研究利用 CO₂ 从电解锰渣中回收可溶性锰的结晶机理, 采用 Avrami-Erofeev 等温结晶动力学模型分析了在不同温度条件下碳酸锰晶体的成核和生长特性. 结果表明: 在初始锰浓度 2.5 g · L⁻¹、pH 6.6、CO₂ 体积分数 15%、CO₂ 流量 0.4 L · min⁻¹、搅拌速率 600 r · min⁻¹ 的条件下, 电解锰渣反洗液中碳酸锰晶核生成和晶体生长阶段的表现活化能分别为 42.82 kJ · mol⁻¹ 和 61.15 kJ · mol⁻¹. 在温度为 318 K 反应 120 min 时, 锰通过形成碳酸盐, 回收率可达 99.98%, 锰渣反洗液符合《污水综合排放标准》(GB 8978-1996) 中总锰的一级排放标准.

关键词 电解锰渣; 二氧化碳; 碳酸锰; 结晶动力学

中图分类号 X758; TQ137.1 **文献标识码** A **文章编号** 1672-4321(2017)03-0001-05

Crystallization Kinetics of Recovering Soluble Manganese from Electrolytic Manganese Residue by Carbon Dioxide

Du Dongyun, Mei Ying, Yu Chen, Xue Yuhua, Ye Hengpeng

(Institute of Environmental Science and Engineering, College of Resources and Environmental Science, South-Central University for Nationalities, Wuhan 430074, China)

Abstract Aiming for the research of crystallization mechanism on recovering soluble manganese from electrolytic manganese residue(EMR) using CO₂, this paper analyzed the nucleation and growth characteristics of manganese carbonate crystals under different temperature conditions by Avrami-Erofeev isothermal crystallization kinetics model. The results showed that the apparent activation energy of manganese carbonate in EMR backwashing leachate during crystalline nucleation and crystal growth phases was 42.82 kJ · mol⁻¹ and 61.15 kJ · mol⁻¹ respectively, under the condition of initial manganese concentration of 2.5 g · L⁻¹, pH 6.6, CO₂ volume ratio and flow rate of 15% and 0.4 L · min⁻¹, stirring speed of 600 r · min⁻¹. The manganese can form into carbonate at a temperature of 318 K for 120 min with the recovery rate of up to 99.98%, whose backwashing leachate met the first level of total manganese emission standards in "Integrated Wastewater Discharge Standard" (GB8978-1996).

Keywords electrolytic manganese residue(EMR); carbon dioxide; manganese carbonate; crystallization kinetics

随着电解锰行业的迅速发展,中国已经成为全球最大的电解锰生产和消费国^[1]. 电解锰渣是电解锰生产过程中由碳酸锰矿粉酸浸压滤后得到的滤渣,平均每生产 1 t 电解锰会产生 7~9 t 的电解锰渣,由于矿石品位逐渐贫化,电解锰产渣量还会大幅增加^[2]. 据统计,在现有 50 Mt 堆存量的基础上,电解锰渣以每年 7 Mt 的排放量持续增加^[3]. 由于电解锰渣中含有大量的可溶性锰,长期堆积将对周围的水土环境产生持久性的危害,甚至威胁周围居民的

生命财产安全^[4-6]. 因此,对电解锰渣进行高效资源化利用成为当前电解锰行业可持续健康发展的必由之路^[7].

电解锰渣的主要成分为 SiO₂、CaO、Fe₂O₃ 和 MnSO₄,其中可溶性锰 Mn²⁺ 的含量约为 4%. 通过反洗得到的反洗液和反洗渣可用于生产具有高附加值的碳酸锰产品^[8-9]、富硒全价肥^[10] 和 高性能环境材料^[11-13]. 目前利用锰渣反洗液制备碳酸锰的方法主要有碳酸盐沉淀法^[14] 和氢氧化物-CO₂ 沉淀法^[15].

收稿日期 2017-03-12

作者简介 杜冬云(1963-)男,教授,博士,研究方向:污染控制化学, E-mail: dydu666@mail.scuec.edu.cn

基金项目 国家科技支撑计划课题资助项目(2015BAB01B03)

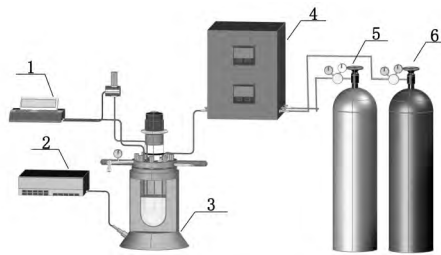
这些方法主要是研究可溶性锰的浸出和碳化工艺条件,而对于反应体系中碳酸锰的结晶动力学研究较少。由于可溶性锰的碳化沉淀效果和碳酸锰的产品质量均与反应体系中碳酸锰的结晶行为和晶体形貌特征密切相关。因此,研究锰渣反洗液中碳酸锰的结晶行为将为工业实践提供理论依据。

本文以回收电解锰渣中的可溶性锰为出发点,利用 CO_2 和电解锰渣反洗液为原料制备碳酸锰,探讨了在不同温度条件下 $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O-MnCO}_3$ 三相反应体系中碳酸锰的结晶机理。

1 实验部分

1.1 实验仪器

磁力驱动高压反应釜(GS-2L型,威海化工机械),自动电位滴定仪(ZD-2型,上海仪电科学仪器),混合气体流量控制柜(200 Flux型,成都莱峰科技),电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS, NexION 300型,美国PerkinElmer),X射线衍射仪(XRD, D8 Advance型,德国Bruker),扫描电子显微镜(SEM, SU8010型,日本Hitachi),激光粒度仪(LS-603型,珠海欧美克仪器)。



1) 自动电位滴定仪; 2) 温度转速控制器;
3) GS型磁力驱动高压反应釜; 4) 混合气体流量控制器;
5) CO_2 钢瓶气; 6) N_2 钢瓶气

图1 高精度pH控制反应装置示意图

Fig.1 Schematic diagram of control reaction device with high accurate pH

1.2 实验样品

实验采用的电解锰渣取自广西某锰矿业公司电解锰生产过程中产生的粗压渣。渣样经自然晾干后粉碎、研磨。X射线荧光光谱仪测定电解锰渣的化学成分为3.1% Al_2O_3 , 9.1% Fe_2O_3 , 35.5% SiO_2 , 13.2% CaO , 1.8% MgO , 6.2% Mn (质量分数)。

将电解锰废渣烘干、研磨、过筛,使用去离子水反洗锰渣,按照固液比为1:5混合,在常温条件下搅拌60 min,搅拌速率为 $100 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$,静止过滤,即可得到电解锰渣反洗液,其中可溶性锰的浓度为 $2.5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

1.3 实验步骤

取1 L电解锰渣水洗液置于气液反应釜中,设定搅拌速率为 $600 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$,控制反应温度分别为298, 303, 308, 313, 318 K,通入流量为 $0.4 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ 、 $\varphi(\text{CO}_2) = 15\%$ 的混合气体,当pH降至5时使用自动电位滴定仪加入浓度为 $2.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的NaOH溶液,精确控制溶液pH维持在6.6。这时,溶液中的 CO_3^{2-} 接近饱和,且避免pH过大生成钙镁碳酸盐沉淀和氢氧化物沉淀,额外消耗NaOH并影响沉淀物的单一性。20 mL NaOH溶液滴加完毕后,立即终止通入 CO_2 ,继续搅拌反应一段时间。从加入NaOH溶液开始计时,每隔一段时间取样过滤,用电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS)测定溶液中剩余的锰浓度,计算回收率,通过Avrami-Erofeev经验方程进行拟合,得出不同温度条件下碳酸锰的结晶动力学参数。将滤渣于 75°C 下真空干燥12 h,用XRD和SEM分析沉淀物的形态结构和形貌特征。

2 结果与讨论

2.1 温度对锰回收率的影响

在 CO_2 流量为 $0.4 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ 、体积分数为15%、搅拌速率为 $600 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 的条件下,考察了温度对锰回收率的影响,结果如图2所示。由图2可知,随着温度的升高,锰的回收率逐渐提高,这是由于较高的温度降低了碳酸锰的溶解度,有利于控制反应体系的过饱和度,加速晶核的形成,促使碳酸锰沉淀。温度为318 K反应60 min时锰的回收率为98.75%,反应至120 min时回收率可达99.98%。溶液中锰的剩余浓度为 $0.54 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,符合《污水综合排放标准》(GB8978-1996)中总锰的一级排放标准。

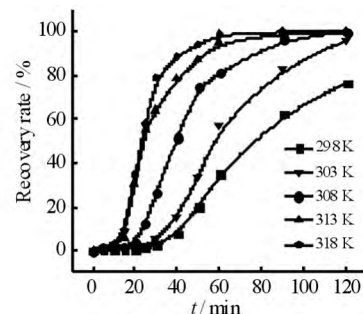


图2 温度对锰回收率的影响

Fig.2 Effect of temperature on Mn recovery efficiency

2.2 沉淀物的形貌和粒径分析

在不同温度条件下反应120 min,得到沉淀物经真空抽滤、去离子水洗涤、真空干燥处理后进行

XRD 和 SEM 表征. 由 XRD 检测结果见图 3. 由图 3 可见: 在温度为 298 ~ 318 K 条件下, 各晶面相应的衍射峰高随着温度的上升逐渐升高, 衍射峰峰宽变窄, 沉淀物衍射峰与标准卡 JCPDS (No. 44-1472) 基本一致, 可确定为碳酸锰晶体.

由反应沉淀物的 SEM 检测结果见图 4. 由图 4 可见: 298 K 时, 生成的碳酸锰颗粒晶形明显, 表面光滑, 菱角分明, 具有较好的分散性, 属于典型的三方菱面体晶系, 与 XRD 分析结果一致, 确定沉淀产物为碳酸锰. 308 K 时, 碳酸锰颗粒表面出现明显分层, 晶粒开始团聚. 318 K 时, 晶体生长速度加快, 在形成大量晶核的基础上产生团聚, 晶粒间的界面不清晰.

图 5 为不同温度条件下反应沉淀物粒度分布, 由图 5 可见: 298, 308, 318 K 的平均粒径分别为 2.07, 3.90, 5.47 μm, 随着反应温度的升高碳酸锰颗粒粒径逐渐增大, 且粒径分布范围变大.

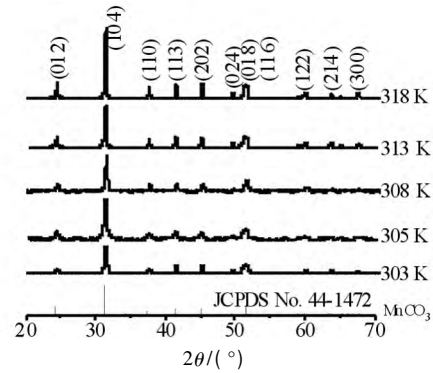


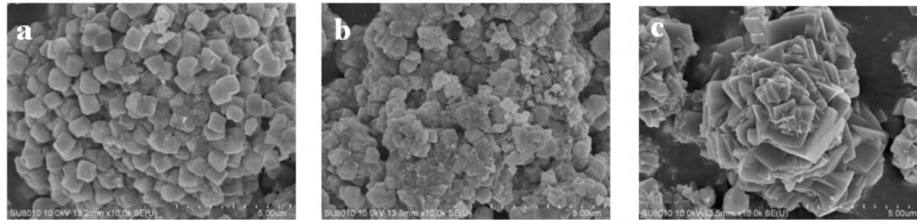
图 3 不同温度下沉淀物 XRD 分析

Fig. 3 XRD analysis of sediments with different temperatures

$$X = 1 - \exp(-Kt^n), \quad (1)$$

式中 X 表示转化率, n 为 Avrami 指数, K 为结晶反应速率常数, t 为反应时间. (1) 式两边同时取对数, 即可得:

$$\ln[-\ln(1-X)] = n \ln t + \ln K. \quad (2)$$



a) 298 K; b) 308 K; c) 318 K

图 4 不同温度下反应沉淀物 SEM 图

Fig. 4 SEM images of reaction precipitates with different temperatures

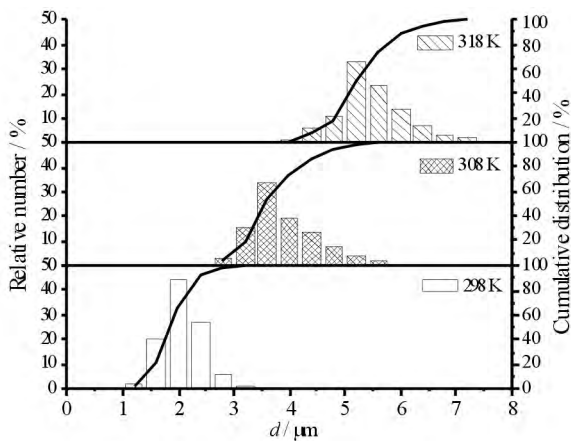


图 5 不同温度下反应沉淀物粒度分布

Fig. 5 Particle size distribution (PSD) of reaction precipitates with different temperatures

2.3 碳酸锰的结晶动力学分析

用等温结晶动力学关系式 Avrami-Erofeev 经验方程来分析在不同温度条件下碳酸锰晶体晶核形成和晶体生长两个阶段的结晶速率常数与变化规律:

根据图 2 中的数据, 以 $\ln[-\ln(1-X)]$ 对 $\ln t$ 线性拟合, 结果如图 6 所示. 由图 6 可知: 不同温度条件下 $\ln[-\ln(1-X)] \sim \ln t$ 曲线存在明显的拐点, 分别对应碳酸锰晶核形成和晶体生长两个阶段.

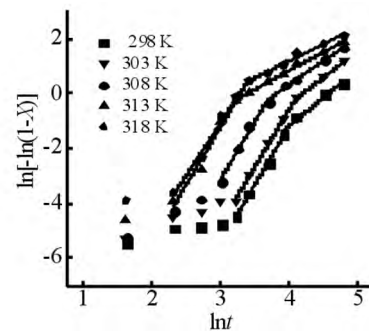


图 6 MnCO₃ 不同温度下 $\ln[-\ln(1-X)] \sim \ln t$ 等温结晶曲线

Fig. 6 Plots of $\ln[-\ln(1-X)] \sim \ln t$ for isothermal crystallization at different temperatures for MnCO₃

由线性回归结果可得到不同温度下的 Avrami 指数和结晶反应速率常数, 结果如表 1 所示.

表 1 MnCO₃ 不同温度下的 Avrami 指数和结晶速率常数Tab. 1 Avrami exponent and crystallization rate constant for MnCO₃ at different temperatures for MnCO₃

温度 T/K	晶核形成阶段		晶体生长阶段	
	Avrami 指数/ n	结晶速率常数/ $\ln K$	Avrami 指数/ n	结晶速率常数/ $\ln K$
298	4.2435	-18.1260	2.0772	-9.4790
303	4.2080	-17.3598	1.9268	-8.0661
308	4.2040	-15.6768	1.7458	-6.6448
313	4.1757	-13.7006	1.3566	-4.5718
318	3.8198	-12.4776	1.2422	-3.7673

由表 1 可知,晶核形成阶段和晶体生长阶段的结晶速率常数 $\ln K$ 随着反应温度的提高而逐渐增大.在晶核形成阶段 Avrami 指数 n 接近 4,会自发产生新核,为均相成核三维生长方式.在晶体生长阶段 Avrami 指数 n 接近 2,仅为原有晶核生长,不产生新核.这与 SEM、PSD 分析结果相符:在晶核形成阶段,成核速率随着温度的升高由随时间增加($T = 298\text{ K}$, $n > 4$)转变为随着时间下降($T = 318\text{ K}$, $n < 4$),成核密度并未随着温度的上升而增大,为界面控制生长.在晶体生长阶段,晶体生长速率随着温度的升高而增大,由从小尺寸开始生长转变为从较大的颗粒开始生长,晶体粒径逐渐增大,颗粒发生团聚现象,为长程扩散控制生长.

用阿伦尼乌斯(Arrhenius)公式计算碳酸锰晶体晶核形成阶段和晶体生长阶段的表现活化能:

$$K^{1/n} = A \cdot e^{-E_a/RT}, \quad (3)$$

图 7 MnCO₃ 晶核形成(a)和晶体生长(b)阶段 $(1/n) \ln K \sim 1000/T$ 曲线Fig. 7 $(1/n) \ln K \sim 1000/T$ curves for MnCO₃ during crystalline nucleation(a) and crystal growth(b)

3 结论

(1) 在电解锰渣反洗液初始锰浓度 $2500\text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、温度 318 K 、维持 $\text{pH} 6.6$ 、 CO_2 体积比 15% 、 CO_2 流量 $0.4\text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ 、搅拌速率 $600\text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 的条件下反应 120 min ,电解锰渣反洗液中锰的回收率可达 99.98% ,符合《污水综合排放标准》(GB8978-1996)中总锰的一级排放标准.

$$(1/n) \ln K = \ln A - E_a/RT, \quad (4)$$

其中 A 为指前因子, E_a 为反应活化能, R 为理想气体常数, T 为反应温度.将不同温度下碳酸锰晶核形成阶段和晶体生长阶段的 $(1/n) \ln K$ 对 $1000/T$ 作图,结果如图 7 所示.由图 7 可知,晶体生长阶段 $(1/n) \ln K \sim 1000/T$ 线性关系较好,而在晶核形成阶段线性关系较弱,主要原因是在实际操作中溶液内不可避免的存在外来固体颗粒,这些杂质颗粒可诱导发生非均相成核,因此同时存在均相成核和非均相成核两种成核方式.通过线性拟合可得到碳酸锰晶体晶核生成和晶体生长两个阶段的活化能,分别为 $42.82\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 和 $61.15\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,两个阶段的活化能均高于 $40\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,为表面化学反应控制过程.晶体生长阶段的活化能比成核阶段的要大,说明在 $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O-MnCO}_3$ 三相反应体系中晶体生长阶段是碳酸锰结晶反应的控制步骤.

(2) 通过 XRD、SEM 和粒径分布分析表明:在常温(298 K)条件下,碳酸锰颗粒晶形明显,表面光滑菱角分明,晶体粒径小且分布集中,锰的回收率和碳酸锰结晶度较低.随着温度的升高,碳酸锰颗粒表面出现明显分层,晶粒开始团聚,晶体粒径增大且分布变广,锰的回收率和碳酸锰结晶度均有所提高.

(3) 在电解锰渣反洗液 $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O-MaCO}_3$ 三相反应体系中,碳酸锰晶核生成和晶体生长两个阶段的表现活化能分别为 $42.82\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 和 61.15 kJ

• mol⁻¹, 为表面化学反应控制过程, 晶体生长阶段是碳酸锰结晶反应的控制步骤。

参 考 文 献

- [1] Xu F, Jiang L, Dan Z, et al. Water balance analysis and wastewater recycling investigation in electrolytic manganese industry of China — A case study [J]. Hydrometallurgy, 2014, 149: 12-22.
- [2] 周长波, 何捷, 孟俊利, 等. 电解锰废渣综合利用研究进展 [J]. 环境科学研究, 2010, 23(8): 1044-1048.
- [3] 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.
- [4] 孙杰, 刘骏龙, 胡晶晶, 等. 广西锰矿区土壤重金属垂直分布和赋存形态分析 [J]. 中南民族大学学报(自然科学版), 2016, 35(1): 12-16.
- [5] Duan N, Dan Z, Wang F, et al. Electrolytic manganese metal industry experience based China's new model for cleaner production promotion [J]. J Clean Prod, 2011, 19(17/18): 2082-2087.
- [6] Ning D, Wang F, Zhou C, et al. Analysis of pollution materials generated from electrolytic manganese industries in China [J]. Resour Conserv Recy, 2010, 54(8): 506-511.
- [7] 段宁, 周长波, 于秀玲. 我国电解金属锰行业可持续发展探讨 [J]. 长江流域资源与环境, 2007, 16(6): 764-768.
- [8] 蒋明磊, 杜亚光, 杜冬云, 等. 利用电解金属锰渣制备硅锰肥的试验研究 [J]. 中国锰业, 2014, 32(2): 16-19.
- [9] 张道洪, 余智勇, 李俊娜, 等. 锰矿制备白炭黑和硫酸锰的工艺研究 [J]. 中南民族大学学报(自然科学版), 2015(1): 14-16.
- [10] Hou P K, Qian J S, Wang Z, et al. Production of quasi-sulfoaluminate cementitious materials with electrolytic manganese residue [J]. Cement Concrete Comp, 2012, 34(2): 248-254.
- [11] Wang J, Peng B, Chai L, et al. Preparation of electrolytic manganese residue-ground granulated blastfurnace slag cement [J]. Powder Technol, 2013, 241(241): 12-18.
- [12] Zhou C, Du B, Wang N, et al. Preparation and strength property of autoclaved bricks from electrolytic manganese residue [J]. J Clean Prod, 2014, 84(1): 707-714.
- [13] Du B, Zhou C B, Duan N. Recycling of electrolytic manganese solid waste in autoclaved bricks preparation in China [J]. J Mater Cycles Waste, 2014, 16(2): 258-269.
- [14] Silva A M, Cunha E C, Silva F D R, et al. Treatment of high-manganese mine water with limestone and sodium carbonate [J]. J Clean Prod, 2012, 29/30(5): 11-19.
- [15] Wang N, Fang Z, Peng S, et al. Recovery of soluble manganese from electrolyte manganese residue using a combination of ammonia and CO₂ [J]. Hydrometallurgy, 2016, 164: 288-294.