

烟气脱硫锰渣与两矿法锰渣的物质组成

马时成¹, 郭腾飞^{2,3}, 顾汉念^{2*}, 代杨^{2,3}, 杨婷婷^{2,3}, 王宁²

(1. 贵州师范大学 地理与环境科学学院, 贵州 贵阳 550025; 2. 中国科学院地球化学研究所 地球内部物质高温高压重点实验室, 贵州 贵阳 550081; 3. 中国科学院大学, 北京 100049)

随着锰矿资源的不断开采利用, 贫软锰矿 (MnO_2) 资源的开发利用已引起人们的重视。软锰矿中的锰是以二氧化锰的形式存在的, 不能被硫酸直接浸出, 需要有还原剂的存在, 才能将 Mn^{4+} 还原成 Mn^{2+} 再与 H_2SO_4 反应生成 MnSO_4 (Wang et al., 2017)。传统的两矿法是以来源广、价格低的黄铁矿 (FeS_2) 为还原剂, 在硫酸介质中浸取得到硫酸锰溶液 (Dan et al., 2016)。我国很多锰矿企业均采用两矿法生产硫酸锰, 酸法浸取后得到的固体废弃物称之为“两矿法锰渣”。锅炉燃烧排放的 SO_2 烟气可以用作软锰矿浸取工艺的还原剂。已有的报道主要是从利用二氧化锰脱硫的角度, 目的是通过脱硫使烟气达标排放。从低品位二氧化锰利用的角度, SO_2 烟气是良好的还原剂, 对于二氧化锰具有较好的溶出效果 (Sun et al., 2013), 得到的固体废弃物称之为“脱硫锰渣”。目前低品位锰矿脱硫工艺尚未在硫酸锰生产企业得到推广, 然而, 该工艺既实现了烟气无害化处理, 又在实践中节省还原剂和酸用量, 此外, 由于 SO_2 烟气的还原效果理想, 还可用于还原更低品位的软锰矿。

由于原料及锰矿品位的差异, 上述两种工艺所产生的硫酸锰渣, 在物质组成方面也会有着较大的差异。本文采集了贵州铜仁地区某硫酸锰生产企业所排放的脱硫锰渣和两矿法锰渣, 采用 XRF、ICP-MS、XRD、SEM 等分析方法, 对两种工业废渣的化学组成、微量元素组成、物相组成、形貌特征等进行了对比研究。分析了烟气脱硫锰渣与两矿法锰渣的物质组成特征 (见表 1), 讨论了各化学组成不同的原因, 并展望了两者在综合利用方面存在的潜力。

表 1 硫酸锰渣的主要化学成分 (wt%)

样品	SiO_2	Fe_2O_3	MnO	SO_3	Al_2O_3	CaO	K_2O	MgO	Na_2O	NiO	P_2O_5	TiO_2	LOI
两矿法锰渣	33.09	18.42	7.29	22.2	3.94	6.54	0.44	0.50	0.03	0.18	0.38	0.08	22.95
脱硫锰渣	54.06	19.74	4.81	6.18	5.23	0.29	0.45	0.08	0.58	0.04	0.60	0.12	11.79

结果表明, 两种锰渣化学组成主要包括 SiO_2 、 Fe_2O_3 、 SO_3 、 MnO 、 Al_2O_3 以及 CaO 等, 两矿法锰渣中的 MnO 含量要高于脱硫锰渣, 而 SiO_2 、 Fe_2O_3 、 Al_2O_3 要低于脱硫锰渣, 除了原矿轻微差别外, 主要考虑 SO_2 烟气工艺对软锰矿的还原与浸出效果更好, 废渣中的 Mn 含量较低, 而其它成分则相对较高。两矿法工艺涉及加石灰中和, 使得废渣中有较高的 CaO 。两种锰渣中稀土等微量元素的含量较低, 无综合利用价值。两矿法锰渣中含有石英、赤铁矿, 以及石膏等钙的水合硫酸盐相, 石膏的晶型较好且粒径明显较大 ($10\sim 50\ \mu\text{m}$)。脱硫锰渣中石英是主要物相, 少量的针铁矿。XRD 图谱上并不能确定两类锰渣中的锰矿物, 结合电镜和能谱分析可知, 锰渣中的硫酸锰晶形不规则, 表面凹凸不平, 粒径一般在 $10\ \mu\text{m}$ 以内。

锰渣是以 SiO_2 为主的酸性废渣, 成分相对简单, 含有水溶性的锰和硫, 可以水洗去除一部分。比起两矿法锰渣, 脱硫锰渣中 SiO_2 含量更高, 且硫含量相对较低, 物质组成更为简单, 在综合利用方面也有着广的选择, 如在建材中作为硅质成分的添加料、水泥熟料等。

参 考 文 献:

- Dan Z, Zhang Y, Cai J, et al. 2016. Reductive leaching of manganese from manganese dioxide ores by bacterial-catalyzed two-ores method. *Int J Miner Process*, 150: 24-31.
- Sun W, Su S, Wang Q, et al. 2013. Lab-scale circulation process of electrolytic manganese production with low-grade pyrolusite leaching by SO_2 . *Hydrometallurgy*, 133: 118-125.
- Wang Y, Jin S, Lv Y, et al. 2017. Hydrometallurgical process and kinetics of leaching manganese from semi-oxidized manganese ores with sucrose. *Minerals*, 7(27): 1-13.

基金项目: 国家自然科学基金 (41402039); 中国科学院科创计划 (2017); 贵州省重大专项 (黔科合重大专项[2016]3015)

作者简介: 马时成, 男, 1993 年生, 硕士研究生, 环境科学专业。

* 通讯作者, E-mail: guhannian@vip.gyig.ac.cn