

文章编号:1004-1478(2011)01-0051-03

# 利用钢铁厂烟灰制备高纯碳酸锰

赵建波, 魏丽芳, 郑先君, 段才锋, 孙雨安

(郑州轻工业学院 河南省表界面科学重点实验室, 河南 郑州 450002)

**摘要:**以某钢铁厂烟灰为原料,经酸浸出、除杂、沉淀和锰盐复分解等工艺过程得到碳酸锰。通过正交试验,得到锰浸出的最佳工艺条件为: $m(\text{硫酸}):m(\text{烟灰})=4:1$ ,温度 $70\text{ }^\circ\text{C}$ ,时间 $2\text{ h}$ ,此时锰浸出率可达 $87.7\%$ 。通过单因素实验,优化了碳化条件: $n((\text{NH}_4)_2\text{CO}_3):n(\text{MnSO}_4)=2:1$ ,反应温度 $60\text{ }^\circ\text{C}$ , $\text{pH}=7$ ,陈化 $30\text{ min}$ ,此时碳酸锰产率可达 $91\%$ ,且产品质量符合GB10503—89标准。

**关键词:**钢铁厂烟灰;酸浸;硫酸锰;高纯碳酸锰

**中图分类号:**TQ137.12 **文献标志码:**A

## Preparation of high-purity manganese carbonate from steel plant dust

ZHAO Jian-bo, WEI Li-fang, ZHENG Xian-jun, DUAN Cai-feng, SUN Yu-an

(He'nan Province Key Lab. of Surface and Interface Sci., Zhengzhou Univ. of Light Ind., Zhengzhou 450002, China)

**Abstract:** Using steel plant dust, manganese carbonate was prepared by reaction of acid-leaching, purification, precipitation and replacement reaction. The effects of the leaching temperature, the leaching time, the mass ratio of sulfuric acid to steel dust on the leaching yield of manganese were investigated by the orthogonal test methods. The optimum leaching conditions were as follows: the mass ratio of sulfuric acid to steel dust  $4:1$ , the leaching temperature  $70\text{ }^\circ\text{C}$ , time  $2\text{ h}$ , the leaching yield of manganese was  $87.7\%$ . By means of single factor experiments, the optimal carbonization conditions were obtained:  $n((\text{NH}_4)_2\text{CO}_3):n(\text{MnSO}_4)=2:1$ , the reaction temperature was  $60\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\text{pH}=7$ , the aging time was  $30\text{ min}$ , and the yield of manganese carbonate reached  $91\%$ . The prepared manganese carbonate accords with GB10503—89.

**Key words:** steel plant dust; acid leaching; manganese sulfate; high-purity manganese carbonate

## 0 引言

高纯碳酸锰是一种用途广泛的化工原料,主要用于制造软磁性铁氧体,高磁导率铁氧体,高稳定、低损耗铁氧体及高纯一氧化锰等。碳酸锰的生产方法很多,原料多以菱锰矿<sup>[1-2]</sup>和贫软锰矿<sup>[3-4]</sup>等为主。虽然我国锰矿资源丰富,但因多年开采,目前可供使用的锰矿资源正日益减少,因此拓宽锰盐工业

的资源渠道非常重要。另一方面,随着我国钢铁行业的迅速发展,钢铁厂烟灰污染也日趋加剧。2002年,我国钢铁产量达 $2.1 \times 10^8\text{ t}$ ,钢铁厂排放的烟灰达 $5.1 \times 10^5\text{ t}$ 。钢铁厂排放的烟灰除含铁外,还含有其他金属元素(如锰、锌、钙、铅、铬等),目前多采取堆放、填埋等处理方法<sup>[5-6]</sup>,不仅污染环境,影响人们身体健康,而且也造成了铁和其他有价金属资源的浪费。本文拟以我国某钢铁厂烟灰为原料,以浓

收稿日期:2010-10-09

基金项目:河南省教育厅自然科学基金项目(2010A530013);郑州轻工业学院科研基金项目(2009xjj043)

作者简介:赵建波(1975—),男,河南省偃师市人,郑州轻工业学院讲师,主要研究方向为有机催化合成及资源利用。

硫酸为浸取介质,通过浸出、除杂、沉淀等工艺过程制备高纯碳酸锰,以期合理处理钢铁厂烟灰,减少环境污染。

## 1 实验

### 1.1 试剂及仪器

原料为我国某钢铁厂烟灰,其化学组成为 Fe 46.0%, Mn 14.3%, SiO<sub>2</sub> 7.1%, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 4.8%, CaO 12.1%, MgO 3.4%。

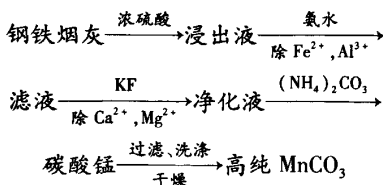
JJ—1型精密增力电动搅拌器,常州国华电器有限公司产;JH752型紫外可见分光光度计,上海菁华科技仪器有限公司产;101—1型电热鼓风恒温干燥箱,上海浦鸿仪器厂产;IRIS Advantage型电感耦合等离子体原子发射光谱仪(ICP-AES),美国热电公司产。

### 1.2 操作过程

**1.2.1 锰的浸出** 称取一定量的钢铁烟灰置于烧杯中,加入适量的水,加热并搅拌,同时缓慢加入适量的浓硫酸,当烧杯中溶液达到一定温度时,开始计时。当浸出到达预定时间时,停止搅拌,立即对浸出液进行过滤。

**1.2.2 浸出液的除杂** 浸出过程中,锰以 Mn<sup>2+</sup>形式进入浸出液,其他元素也随之溶出,浸出液的杂质以 Fe<sup>2+</sup>, Al<sup>3+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>等为主,为保证后续产品的纯度,必须将其除去。对于 Fe<sup>2+</sup>和 Al<sup>3+</sup>,可利用铁、铝的氢氧化物溶解度较小、易生成沉淀的特点将其除去。由于 Fe(OH)<sub>2</sub>的溶度积相对较大,不易沉淀,因此需先加氧化剂将 Fe<sup>2+</sup>变为 Fe<sup>3+</sup>,而后可通过控制 pH 值等条件,在保证 Mn<sup>2+</sup>不产生水解的前提下,将 Fe<sup>2+</sup>和 Al<sup>3+</sup>除去。对于 Mg<sup>2+</sup>和 Ca<sup>2+</sup>,可根据 Ca<sup>2+</sup>和 Mg<sup>2+</sup>能与 F<sup>-</sup>形成难溶物 CaF<sub>2</sub>和 MgF<sub>2</sub>而将其除去,在较高温度下形成的氟化物沉淀才较易过滤。

**1.2.3 碳酸锰的制备** 将一定量的饱和碳酸铵溶液缓慢加入上述净化液中,同时加入适量氨水,调整 pH=6~7,并在一定温度的水中保温,待沉淀完全后,经冷却、抽滤、洗涤、干燥、粉碎后制得 MnCO<sub>3</sub>,其制备工艺为



## 2 结果与讨论

### 2.1 锰浸出工艺条件的确定

通过单因素实验初步确定影响锰浸出率的各因素及水平,然后以硫酸与烟灰质量比(简称酸矿比)(因素 A),浸出温度/°C(因素 B),浸出时间/min(因素 C)为考察因素,对锰浸出率进行测试,正交试验结果见表 1。

表 1 正交试验结果

实验号	A	B	C	锰浸出率/%
1	3:1	70	60	69.0
2	3:1	80	90	72.2
3	3:1	90	120	74.6
4	3.5:1	70	90	78.3
5	3.5:1	80	120	81.8
6	3.5:1	90	60	80.6
7	4:1	70	120	87.7
8	4:1	80	60	86.3
9	4:1	90	90	84.5
K <sub>1</sub>	71.9	78.3	78.6	
K <sub>2</sub>	80.2	80.1	78.3	
K <sub>3</sub>	86.2	79.9	81.4	
R	14.3	1.8	3.1	

由表 1 可以看出:各因素对锰浸出率的影响顺序为酸矿比 > 浸出时间 > 浸出温度。锰浸出的最佳工艺条件为 m(硫酸):m(烟灰)=4:1,温度 70 °C,时间 2 h,此时锰浸出率可达 87.7%。

### 2.2 浸出液除杂条件的确定

**2.2.1 Fe<sup>2+</sup>和 Al<sup>3+</sup>的去除** 向锰浸出液中加入少量氧化剂 MnO<sub>2</sub>,然后搅拌使 Fe<sup>2+</sup>变为 Fe<sup>3+</sup>,加入 NH<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O,调节溶液 pH=5.5,加热至 80~90 °C,反应 30 min,Fe<sup>3+</sup>和 Al<sup>3+</sup>均形成沉淀物而被除去,而二价锰盐不沉淀,留在溶液中。

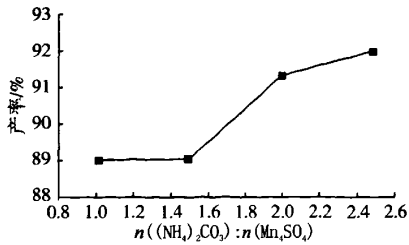
**2.2.2 Mg<sup>2+</sup>和 Ca<sup>2+</sup>的去除** 向上述锰的浸出液中加入过量的 KF,加热至 75~80 °C,反应 30 min后,趁热过滤沉淀物 CaF<sub>2</sub>和 MgF<sub>2</sub>,即可除去 Mg<sup>2+</sup>和 Ca<sup>2+</sup>。

### 2.3 碳酸锰制备工艺条件的确定

#### 2.3.1 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>用量对 MnCO<sub>3</sub>产率的影响

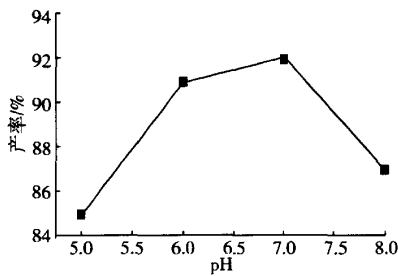
在反应温度 60 °C, pH=7, 陈化 30 min 条件下, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 用量对 MnCO<sub>3</sub> 产率的影响见图 1。

由图 1 可知, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 用量增加使 MnCO<sub>3</sub> 产率逐渐升高。当 n((NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>):n(MnSO<sub>4</sub>)=2 时, MnCO<sub>3</sub> 的产率约为 91.3%; n((NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>):

图1  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  用量对  $\text{MnCO}_3$  产率的影响

$n(\text{MnSO}_4) > 2$  时,溶液的局部碱性增大,可能会有部分  $\text{Mn}(\text{OH})_2$  产生,使得  $\text{MnCO}_3$  的产率增幅减缓.故选  $n((\text{NH}_4)_2\text{CO}_3) : n(\text{MnSO}_4) = 2 : 1$ .

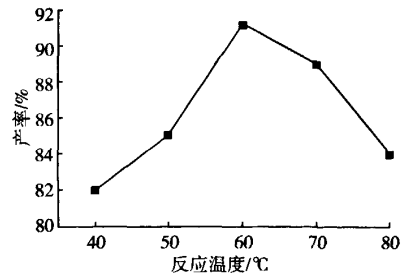
**2.3.2 pH 值对  $\text{MnCO}_3$  产率的影响** 在反应温度  $60\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $n((\text{NH}_4)_2\text{CO}_3) : n(\text{MnSO}_4) = 2 : 1$ , 陈化  $30\text{ min}$  条件下,溶液 pH 值对  $\text{MnCO}_3$  产率的影响见图 2.

图2 溶液 pH 值对  $\text{MnCO}_3$  产率的影响

由图 2 可以看出:  $\text{pH} < 7$  时,  $\text{MnCO}_3$  产率较低, 原因可能是溶液的酸性环境会使  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  分解, 同时也使部分  $\text{MnCO}_3$  颗粒返溶; 随着溶液 pH 值的增加,  $\text{MnCO}_3$  产率增加,  $\text{pH} = 7$  时,  $\text{MnCO}_3$  产率达到  $92\%$ ;  $\text{pH} > 7$  时, 溶液也会产生局部过碱现象, 可能会有  $\text{Mn}(\text{OH})_2$  生成, 使得  $\text{MnCO}_3$  产率下降, 同时也会影响产品质量. 故溶液 pH 值控制在 7 左右为宜.

**2.3.3 反应温度对  $\text{MnCO}_3$  产率的影响** 在  $\text{pH} = 7$ ,  $n((\text{NH}_4)_2\text{CO}_3) : n(\text{MnSO}_4) = 2 : 1$ , 陈化  $30\text{ min}$  条件下, 反应温度对  $\text{MnCO}_3$  产率的影响见图 3.

由图 3 可以看出: 向硫酸锰溶液中加入碳酸铵时,  $\text{Mn}^{2+}$  和  $\text{CO}_3^{2-}$  的沉淀反应会在瞬间发生, 形成  $\text{MnCO}_3$  过饱和溶液,  $\text{MnCO}_3$  晶体从溶液中析出, 这一过程属于均相成核过程. 溶液温度升高时,  $\text{Mn}^{2+}$  和  $\text{CO}_3^{2-}$  的碰撞几率加大, 单位时间内形成的晶核也增多,  $\text{MnCO}_3$  析出量也会增多, 因此  $\text{MnCO}_3$  产率随着温度的升高而增加. 当温度由  $40\text{ }^\circ\text{C}$  升至  $60\text{ }^\circ\text{C}$  时,  $\text{MnCO}_3$  产率也由  $82\%$  增至  $91.2\%$ ; 但当温度高

图3 反应温度对  $\text{MnCO}_3$  产率的影响

于  $60\text{ }^\circ\text{C}$  时,  $\text{MnCO}_3$  产率开始下降, 原因可能是温度过高,  $\text{MnCO}_3$  会产生部分水解. 因此, 反应温度选择  $60\text{ }^\circ\text{C}$ .

## 2.4 产品质量分析

制备得到的碳酸锰外观为浅红色固体粉末, 产品质量达到 GB10503—89 标准, 各组分含量(质量分数)为:  $\text{Mn } 45.0\%$ ,  $\text{SO}_4^{2-} 0.04\%$ ,  $\text{Cl}^- < 0.01\%$ ,  $\text{SiO}_2 < 0.01\%$ ,  $\text{Na } 0.02\%$ ,  $\text{K } 0.008\%$ ,  $\text{Al} < 0.01\%$ ,  $\text{Ca} < 0.02\%$ ,  $\text{Mg} < 0.01\%$ ,  $\text{Pb} < 0.001\%$ .

## 3 结论

采用某钢铁厂烟灰为原料, 经酸浸出、除杂、沉淀和锰复分解反应得到碳酸锰. 在  $m(\text{硫酸}) : m(\text{烟灰}) = 4 : 1$ , 温度  $70\text{ }^\circ\text{C}$ , 时间  $2\text{ h}$  条件下锰的浸出率可达  $87.7\%$ . 在  $n((\text{NH}_4)_2\text{CO}_3) : n(\text{MnSO}_4) = 2 : 1$ , 温度  $60\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\text{pH} = 7$ , 陈化  $30\text{ min}$  条件下, 碳酸锰产率达  $91\%$ . 制备的碳酸锰质量符合 GB10503—89 标准. 该工艺流程简单易行, 为高纯碳酸锰的制备及钢铁厂烟灰的处理开辟了一条新的途径, 同时也拓宽了锰盐工业的资源渠道.

## 参考文献:

- [1] 彭清静, 尹红, 彭晓春, 等. 菱锰矿制高纯碳酸锰的研究[J]. 无机盐工业, 1998, 30(4): 11.
- [2] 孙峻, 苏仕军, 丁桑岚, 等. 软锰矿浆烟气脱硫吸收液制取电解锰的工艺研究[J]. 高等化学工程学报, 2006, 20(6): 967.
- [3] 袁明亮, 邱冠周. 锰矿直接制备高纯碳酸锰工艺研究[J]. 矿产综合利用, 2001(6): 13.
- [4] 马亮, 卓长生, 黄志军. 用贫锰氧化矿研制高纯碳酸锰[J]. 无机盐工业, 2008, 40(6): 41.
- [5] 陈砚雄, 冯万静. 钢铁企业粉尘的综合处理与利用[J]. 烧结球团, 2005, 30(5): 42.
- [6] 王令福. 炼钢粉尘处理工艺的最新发展[J]. 冶金能源, 2006, 25(4): 46.