

锰浸出渣制备白炭黑和锰肥

王晶¹, 农桂银², 杜冬云¹, 邓永光², 陈南雄², 朱汉明², 张道洪¹

(1. 中南民族大学催化材料科学国家民委-教育部重点实验室, 湖北 武汉 430074;

2. 中信大锰矿业有限责任公司, 广西 南宁 530028)

摘要:以工业锰浸出渣制备白炭黑和锰肥,对制备的白炭黑进行了详细表征,白炭黑为纳米孔道结构,其比表面积达到 $198\text{m}^2/\text{g}$ 、孔体积为 0.45ml/g 、平均孔径为 9.10nm 、BJH 孔径为 6.54nm 。提取白炭黑之后的废渣中水溶性锰的含量为 1.6% 、枸溶性锰含量为 5.1% ,均达到锰肥对水溶性锰和枸溶性锰含量的要求,可以制备锰肥,并探讨了防结块剂的用量对锰肥结块时间的影响,获得较好的锰肥配方工艺。

关键词:锰渣;锰肥;白炭黑

中图分类号:TQ445.7 **文献标识码:**A **文章编号:**1000-6532(2012)06-0057-03

作为不可再生的金属矿产资源的锰、铝、金等的开采都将造成极其严重的环境污染,如金矿的氰化物污染、锰矿和铝矿的废渣污染、废水污染均相当严重^[1-2]。目前纯锰是利用硫酸浸取法浸锰矿分离出来的,因锰矿中含锰量只有约 16% ,因此会产生大量的废锰渣^[3]。据统计生产 1t 锰将带来 $6\sim 7\text{t}$ 锰渣,随着锰矿石开采的加速和锰需求量的增加,生产锰所产生的废渣污染日趋严重,特别是对于广西崇左地区的喀斯特地貌来说,锰的废渣将会带来严重的环境破坏和生态破坏,因此对锰渣的回收利用研究势在必行。

锰是植物生长发育必须的营养成分。水溶性锰作为稻、麦、果树用肥,具有速效性而无长效性;枸溶性(即柠檬酸可溶性)锰不仅可作为锰质肥料,而且是很好的土壤改良剂,并具有长效性^[4-5]。因此锰渣经提取出白炭黑后的废渣是否含有枸溶性锰和水溶性锰及其含量值得探索研究,此外,锰渣含有微量的铁化合物(以 Fe_2O_3 表示),以及可溶性硅酸、硼、锌、钼、铜等微量元素。铁、微量元素与锰共同对植物的根、根须的成长和叶色的改善起相辅相成的作用。制备锰肥的废渣由于含有钙、铁、铝等易结块物质,其结块问题仍需要解决,通常的解决办法^[6-8]是:(1)降低产品含水量;(2)降低包装温度;(3)降低堆放高度,以防止颗粒破碎,也可以降低底层肥料

的压力;(4)采用表面活性剂作为防结块剂。

本研究以锰渣制备白炭黑和锰肥,详细表征了白炭黑的结构,测定废渣中水溶性和枸溶性锰的含量,研究表面活性剂作为防结块剂对锰肥结块时间的影响及其规律性,获得锰肥的关键配方工艺。

1 试验部分

1.1 试验原料

提取二氧化锰后的锰浸出渣(中信大锰矿业有限责任公司提供);防结块剂 HyPer F10,自制;其他化学材料均为市售产品。

1.2 测试仪器

SHZ-D(III)循环水式真空泵,巩义市英峪予华仪器厂;原子吸收光谱仪深圳市精诚仪器仪表有限公司;烘箱,北京市永光明医疗仪器厂;物理化学吸附仪(Quantachrome Autosorb-IC),测定催化剂的比表面积、平均孔径和孔体积。采用 N_2 于 200°C 恒温 6h 下进行吸附测定,样品比表面积由 N_2 吸附等温线结合 BET 方程求得,孔体积和平均孔径由 BJH 脱附曲线计算而得。

1.3 白炭黑的制备

将锰浸出渣用 5% 的稀硫酸水溶液水洗 3 次,再用去离子水洗至中性,然后在 120°C 干燥,得到黑色粉末锰渣。将一定量处理后的锰渣粉末加入三口

烧瓶中,加入一定浓度的氢氧化钠溶液,加热、搅拌,恒温反应一定时间后趁热过滤。将滤液在 80 ~ 90℃ 的条件下分别用活性炭、端羧基超支化聚酯脱色处理,得到无色至淡黄色的水玻璃溶液。搅拌,60 ~ 70℃ 缓慢滴加 10% 的硫酸水溶液,至使溶液的 pH 值为 7 左右为止,继续反应 2h,静置 24h 后,经过滤、水洗至检测不到硫酸根离子,将滤饼在 120℃ 干燥 5h 左右得到白炭黑产品。

2 结果与讨论

2.1 白炭黑的表征

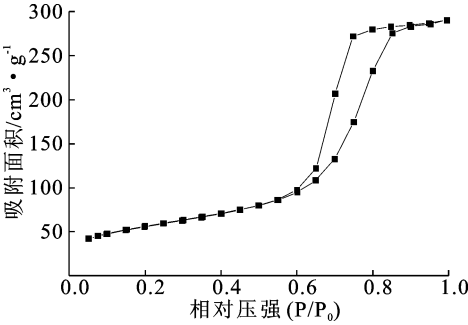


图 1 氮气吸附-脱附曲线

Fig. 1 Nitrogen adsorption-desorption curve

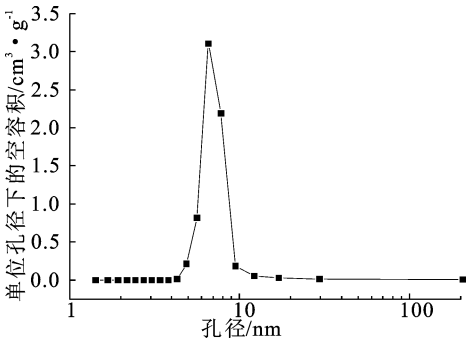


图 2 孔径分布曲线

Fig. 2 Distribution curve of pore size

将制备的白炭黑产品利用物理化学吸附仪测定其比表面积、平均孔径和孔体积。测试的结果为:比表面积达到 198m²/g、孔体积为 0.45ml/g、平均孔径为 9.10nm、BJH 孔径为 6.54nm。其吸附-脱附曲线、孔径分布曲线分别见图 1、图 2。

从图 1 可以看出,所制备的白炭黑含大量的孔道,图 2 可以看出制备的白炭黑孔径分布较窄,平均孔径仅为 9.10nm。

2.2 提取白炭黑后锰渣中锰含量的测定

按照相应的国家标准或行业标准,测定锰含量

采用原子吸收光谱法进行。配制氯化锰的标准溶液及其吸光度见表 1。

表 1 氯化锰的标准溶液与吸光度的关系

Table 1 Relation between standard solution of manganese chloride and absorbance

标准浓度/mg · L ⁻¹	0.2	0.6	1	3	4
吸光度/Abs	0.0124	0.0442	0.1768	0.2315	0.3012

根据标准曲线测试锰渣中的水溶性锰:取 5 份锰渣 10g 于烧杯中,量取 40mL 的蒸馏水加入其中,静置 4h 后抽滤,保留滤液,重复水洗 2 次,保留滤液。取滤液 1mL 稀释到一定浓度(本试验稀释为 1000 倍),稀释液通过原子吸收仪测出其吸光度,再根据标准曲线计算出水溶性锰的含量,再通过计算出锰肥中水溶性锰的含量,测试结果见表 2。

表 2 水溶性锰含量的测定

Table 2 Determination of content of water-soluble manganese

	1	2	3	4	5
试验次数	1	2	3	4	5
水溶性锰的百分含量/%	1.3	1.4	1.8	1.7	1.7

从表 2 可以看出,水溶性锰的平均值为 1.6%。对于锰肥来说,水溶性锰含量要求大于 0.5%,太小肥效低,但若大于 7% 易引起植物的锰障碍,因此,水溶性锰的范围限定在 0.5% ~ 7%,最好在 1.5% ~ 3%,本试验研究的锰肥正好属于这个范围。

锰肥中的枸溶性锰^[9]:取 5 份经测试水溶性锰后的锰渣干燥后(10g 左右),加入烧杯中,量取 35mL 浓度为 20% 的硫酸(其中柠檬酸含量为 2%)加入烧杯中,静置 4h 后抽滤,再用 20mL 蒸馏水水洗两次,得到滤液。用移液管移取滤液 0.5mL 稀释到一定浓度(本试验稀释为 1000 倍),稀释液通过原子吸收仪测出其中枸溶性锰的含量,结果见表 3。

表 3 枸溶性锰含量的测定

Table 2 Determination of content of citric solubility manganese

	1	2	3	4	5
试验次数	1	2	3	4	5
锰的百分含量/%	4.80	4.99	5.40	5.18	5.02

锰肥中枸溶性锰含量若不足 3%,则肥效低、用量大,不经济;但枸溶性锰含量超过 15%,则制造成本上升,且有碍作物生长,因此枸溶性锰的含量最好在 3% ~ 10%。本试验测定得到提取白炭黑后的锰

渣中锰的含量约为 5.1%,在适合植物所需的配比范围内,因此可以用提取白炭黑后的锰渣作为锰肥。

2.3 锰肥的防结块性能研究

由于表面活性剂的多样性和亲水亲油特性,选择合适的表面活性剂可以在复混肥防结块中起到不

同的作用。本试验采用自制的防结块剂 HyPer F10 加入到经充分研细的提取出白炭黑的锰渣中,空白对照试验的锰渣加入同样质量的水,在 40℃ 条件下研究其用量对提取白炭黑后的锰渣的结块时间的影响见表 4。

表 4 HyPer F10 的用量对锰渣的防结块效果

Table 4 Effects of HyPer F10 dosage on anti-caking of manganese slag

HyPer F10 用量/%	0	0.01	0.03	0.05	0.07	0.10	0.13	0.15
结块时间/h	1.0	2.0	2.7	3.2	3.5	4.5	6.0	8.0

由表 4 可以看出,在同等湿度和温度的条件下,防结块剂有明显的防结块性能,随着防结块剂 Hy-Per F10 用量的增加,其结块时间逐渐延长,在加入量达到 0.07% 之后。

3 结 论

- 1. 以废锰渣为原料可以制备白炭黑。
- 2. 制备的白炭黑为纳米管状结构,其比表面积高达 198m²/g、孔体积为 0.45ml/g、平均孔径为 9.10nm、BJH 孔径为 6.54nm。
- 3. 锰浸出渣提取出白炭黑后的废渣的枸溶性锰和水溶性锰含量均达到锰肥的要求,可以生产锰肥。

参考文献:

[1]冀玉良. 农业生态环境中的重金属污染及其防控对策[J]. 陕西农业科学,2004(4):53-54,86.
[2]朱昌洛,沈明伟. 低品位碳酸锰矿的选矿技术现状及进

展[J],矿产综合利用,2010(5):30-33.
[3]邓跃全,彭碧辉,戴亚堂,等. 锰渣成分分析[J],西南工
学院学报,2000,15(4):23-25.
[4]谢显明. 电锰渣及其研制品的肥效特性分析[J]. 中国锰
业,1999,17(4):47-49.
[5]邓建奇. 利用锰渣制作锰肥的工艺[J]. 磷肥与复肥,
1999(3):14-16.
[6]宋海香. 表面活性剂/聚合物混合物对硝酸钠的防结块
效果研究[J]. 日用化学工业,2005,35(24):129.
[7]杨玉亭. 国外化肥防结块剂的进展[J]. 化工进展,1993
(3):15-17,30.
[8]沈玉龙. 表面活性剂在无机盐防结块中的应用[J]. 日用
化学工业,2005,32(4):48-49.
[9] Francesco Ferella, Ida De Michelis, Francesca Beolchini,
Valentina Innocenzi, Francesco Vegliò. Extraction of Zinc
and Manganese from Alkaline and Zinc-Carbon Spent Batter-
ies by Citric-Sulphuric Acid Solution[J]. International Jour-
nal of Chemical Engineering,2010,3:1-13.

Preparation of SilicaWhite and Manganese Fertilizer by Manganese Slag

WANG Jing¹, NONG Gui-ying², DU Dong-yun¹, DENG Yong-guang²,
CHEN Nan-xiong², ZHU Han-ming², ZHANG Dao-hong¹

(1. Key Laboratory of Catalysis and Materials Science of the State Ethnic Affairs Commission & Ministry of Education, Hubei Province, South-central University for Nationalities, Wuhan, Hubei, China; 2. CITIC Dameng Mining Industries Limited, Nanning, Guangxi, China)

Abstract: Silica white and manganese fertilizer were prepared by the main material of the industrial manganese slag in this paper. Silica white with nanopore structure obtained was characterized in detail, and its specific surface area, pore volume, average pore diameter and BJH pore diameter were 198m²/g, 0.45ml/g, 9.10nm and 6.54nm respectively. Water-soluble manganese and citrate soluble manganese content of the slag after preparing silica white were 1.6% and 5.1%, which reached the requirement of the contents of water-soluble and citrate soluble manganese fertilizer. Therefore, the slag could be used to produce manganese fertilizer. Meanwhile, the influence of anti-caking dosage on caking time of manganese fertilizer was explored. The satisfactory manganese fertilizer formula was obtained.

Key words: Manganese slag; Manganese fertilizer; Silica white