

从提钒废水中回收金属锰的试验研究

陈 燕

(攀钢集团研究院有限公司, 钒钛资源综合利用国家重点实验室, 四川 攀枝花 617000)

摘 要: 采用化学除杂—电解处理工艺, 实现了提钒废水中金属锰的回收利用。研究了硫酸亚铁加入量、反应温度等因素对废水除钒效果的影响, 得出较优的除钒参数: Fe/V 摩尔比为 1.2、反应温度 60 ℃、反应时间 40 min、反应终点 pH 为 6~7。循环伏安测试结果表明, 除杂后废水的电化学性质与标准锰电解液接近。对除杂后废水进行电解, 得到纯度 99.90% 的金属锰产品, 电流效率达到 71.8%。XRD 分析结果表明, 得到的金属锰为立方晶体、 α -Mn 晶型。

关键词: 含钒废水; 除钒; 电解; 金属锰

中图分类号: TF642, X756

文献标志码: A

文章编号: 1004-7638(2019)04-0090-05

DOI: 10.7513/j.issn.1004-7638.2019.04.017

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



听语音
与作者互动
聊科研

Experimental Study on Recovery of Manganese from Wastewater of Vanadium Extraction

Chen Yan

(Pangang Group Research Institute Co., Ltd., State Key Laboratory of Vanadium and Titanium Resources Comprehensive Utilization, Panzhihua 617000, Sichuan, China)

Abstract: Using the process of chemical removal of impurities—electrolysis, manganese in the wastewater produced from vanadium extraction was successfully recovered. The effects of different factors (ferrisulphas addition, reaction temperature and time, terminal reaction pH) on removal of vanadium from the wastewater were studied, and the optimum vanadium removal parameters of 1.2 for molar ratio of Fe to V, 60 ℃ of reaction temperature, 40 min of reaction time and 6~7 of terminal reaction pH were determined. The cyclic voltammetry test results show that the wastewater after impurities removal has similar electrochemical properties with standard manganese electrolytic solution. The metallic manganese with a purity of 99.90%, and a current efficiency of 71.8% were obtained by electrolysis of the wastewater after impurities removal. The XRD results show that the obtained metallic manganese is of cubic and α -Mn crystal forms.

Key words: vanadium-containing wastewater, vanadium removal, electrolysis, metallic manganese

0 引言

钒作为一种重要的战略资源, 广泛应用于钢铁、化工、国防等高端领域^[1]。目前, 主要的提钒方法有钠化提钒和钙化提钒两种。由于提钒所用的原料钒渣中不仅含有钒, 还含有大量锰, 这部分锰经过焙烧、浸出等工序后与钒共存于沉钒合格液中, 之后在

沉淀工序与钒分离, 其中钒进入产品, 锰则留存于提钒废水中未进行回收利用, 导致资源浪费。

锰作为一种重要的冶金、化工原料^[2], 其具有较高附加值的锰产品为电解金属锰, 主要用于冶炼有色合金、高级合金钢、生产特殊钢, 具有一定经济价值。

笔者通过对提钒废水进行除杂—电解处理, 以金属锰的形式回收废水中的锰资源, 从而实现提钒

收稿日期: 2019-06-04

作者简介: 陈 燕(1987—), 女, 工程师, 硕士, 主要从事钒资源绿色智能制造研究。E-mail: chenyan_xz@163.com。

废水的资源化利用。

1 试验部分

1.1 试验原料与试剂

试验所用含钒废水取自攀钢某钒厂,化学成分见表1。所用试剂硫酸、硫酸亚铁、二氧化锰粉、二氧化硒、重铬酸钾均为分析纯。

表1 含钒废水化学成分

Table 1 The main compositions of vanadium-containing wastewater g/L					
V	Mn	P	Fe	Ca	Mg
0.30	14.5	0.02	0.11	0.82	5.83

1.2 试验仪器

试验所用仪器有: CHI660D 电化学工作站、JSM-5600LV 扫描电镜、Empyrean X 射线衍射仪、恒流稳压电源、恒流进液泵、电子天平、恒温水浴锅。电解试验所用电解槽材质为有机玻璃,阴极板为304型不锈钢板,阳极板为Pb-Sn-Ag-Sb四元合金,聚氯乙烯隔膜将整个电解槽分为一个阴极室和两个对称且底部相连通的阳极室。

1.3 试验方法

本研究先对提钒废水进行化学除杂以除去钒、铁,制备为合格锰电解液后,加入电解添加剂进行隔膜电解得到金属锰产品。

1.3.1 废水除杂

在锰电沉积过程中,溶液中的钒会在阴极板附近形成大量胶状物阻碍锰离子放电,从而影响锰的沉积,故需要将其除去。废水中钒的价态主要为五价,试验加入硫酸亚铁使钒还原为四价后,通过调节溶液pH使其生成沉淀而除去钒。除钒后,采用二氧化锰粉作为氧化剂,将溶液中过量的 Fe^{2+} 氧化为 Fe^{3+} ,通过调节pH使 Fe^{3+} 生成 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉淀除去。

1.3.2 除杂液的电化学测试

在CHI660D电化学工作站上,采用三电极体系,测定溶液的循环伏安曲线。工作电极为自制圆形304不锈钢电极(用环氧树脂密封绝缘, $S=98.5\text{ mm}^2$),辅助电极为圆形Pb-Sn-Ag-Sb合金($S=249\text{ mm}^2$),参比电极为饱和甘汞电极(SCE)。扫描电位区间为 $-0.80\sim-1.80\text{ V}$ (相对于SCE),扫速 10 mV/s 。

1.3.3 电解回收金属锰

向除杂后的废水中加入电解添加剂后,倒入隔膜电解槽中,通入直流电进行恒温电解(水浴温度

为 $40\text{ }^\circ\text{C}$),金属锰便在阴极开始沉积。电解结束后将沉积了金属锰的阴极板从电解槽中取出,沥干电解液后,放入钝化液(3%重铬酸钾溶液)中钝化,然后水洗之后放入 $90\text{ }^\circ\text{C}$ 的烘箱烘干。对烘干的锰片称重后按式(1)计算电流效率。

$$\text{电流效率} = \frac{\text{电解出的锰}}{\text{电解时间} \times \text{电流} \times 1.025} \times 100\% \quad (1)$$

2 结果与讨论

2.1 废水除杂制备锰电解液

2.1.1 除钒过程

1) 硫酸亚铁加入量对除钒效果的影响

以 Fe/V (摩尔比)为 $0.8\sim 2.0$ 向废水中加入硫酸亚铁, $60\text{ }^\circ\text{C}$ 下搅拌反应 30 min ,调节溶液pH值至 $6.0\sim 7.0$ 后过滤。不同硫酸亚铁加入量下的除钒率见图1。随着硫酸亚铁加入量的增加,除钒率逐渐上升,当 Fe/V 达到 1.2 以上时,除钒率逐渐趋于稳定,达到 98% 以上。

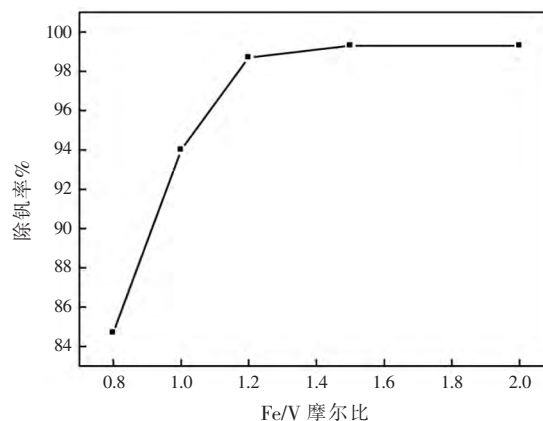


图1 硫酸亚铁加入量对除钒率的影响
Fig.1 Effect of ferrisulphas addition on vanadium removal

2) 反应温度对除钒效果的影响

按 Fe/V (摩尔比)为 1.2 向废水中加入硫酸亚铁,在反应温度 $30\sim 80\text{ }^\circ\text{C}$ 下,搅拌反应 30 min ,调节溶液pH值至 $6.0\sim 7.0$ 后过滤。不同反应温度下的除钒率见图2,随着反应温度的升高,除钒率逐渐上升,较佳的温度应控制在 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 。

3) 反应时间对除钒效果的影响

按 Fe/V (摩尔比)为 1.2 向废水中加入硫酸亚铁,控制反应温度为 $60\text{ }^\circ\text{C}$,搅拌反应 $10\sim 60\text{ min}$,调节pH至 $6.0\sim 7.0$ 后过滤。不同反应时间下的除杂效果见图3,当反应时间达到 40 min 后,除钒率达到 99% 。

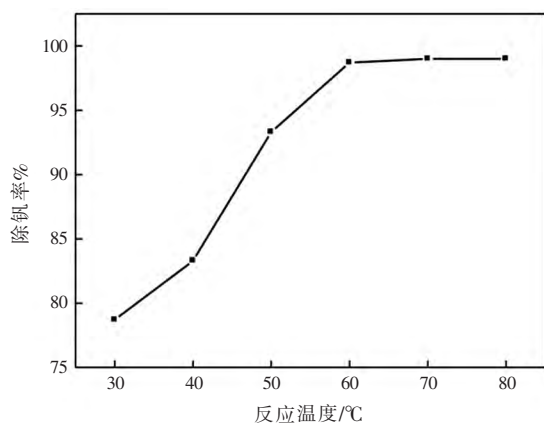


图2 反应温度对除钒率的影响

Fig.2 Effect of reaction temperature on vanadium removal

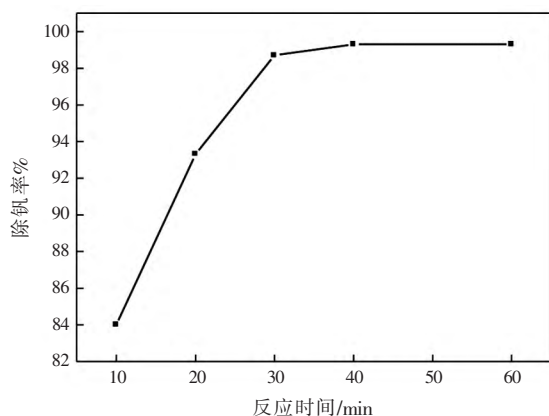


图3 反应时间对除钒率的影响

Fig.3 Effect of reaction time on vanadium removal

4) 除钒终点 pH 对除杂效果的影响

按 Fe/V (摩尔比) 为 1.2 向废水中加入硫酸亚铁,控制反应温度为 60 °C,搅拌反应 40 min,调节 pH 至 4.0~7.0 后过滤,不同终点 pH 下的溶液 V、Fe 浓度情况见表 2。

表 2 不同终点 pH 下的溶液成分
Table 2 Solution compositions at different terminal pH

终点 pH	浓度/(g · L ⁻¹)	
	V	Fe
4	0.075	0.158
5	0.010	0.148
6	0.006	0.082
7	0.005	0.018

根据表 2,溶液中钒、铁浓度均随 pH 的升高逐渐降低,当除钒终点 pH 为 7 时,溶液钒浓度降低至 5 mg/L。

综上所述,较优的除钒工艺参数为: Fe/V (摩尔比) 为 1.2、反应温度 60 °C、反应时间 40 min、反应终点 pH 为 6~7。

2.1.2 除铁过程

根据表 2,除钒后溶液中残留着部分铁,这是由于在除钒过程中加入了过量的亚铁离子,其完全沉淀的 pH 需达到 8.3 ($K_{sp}(\text{Fe}(\text{OH})_2) = 4.87 \times 10^{-17}$)。在锰电沉积过程中,铁离子容易与锰离子共同在阴极放电,从而影响废水中锰离子的析出、金属锰产品纯度。因此,需将溶液中多余的 Fe^{2+} 氧化为 Fe^{3+} 使其沉淀除去 ($K_{sp}(\text{Fe}(\text{OH})_3) = 2.79 \times 10^{-39}$)。

试验中,向除钒后液中加入二氧化锰粉 1.0 g/L,在温度 50 °C 下搅拌反应 1.5 h;调节终点 pH 至 6.5~7.0,搅拌 5 min 后过滤,得到的除杂液成分见表 3,杂质 V、P、Fe 均降低至 0.01 g/L 以下。

表 3 除杂液成分
Table 3 Chemical compositions of solution after impurities removal g/L

Mn	V	P	Fe	Ca	Mg
13.90	0.002	0.004	0.005	0.84	6.06

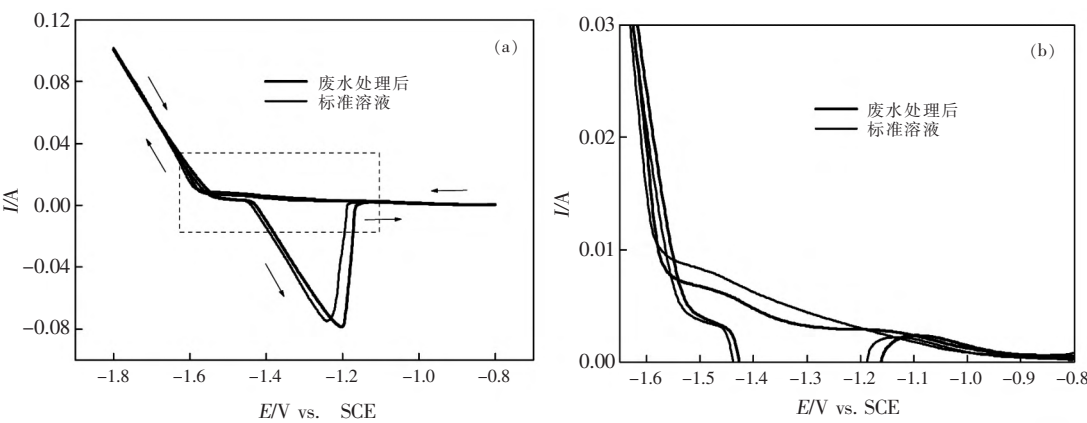
2.2 废水除杂后的循环伏安特性

从水溶液中电沉积金属锰时,在不锈钢阴极上主要发生沉积 Mn 和析出 H_2 两个竞争反应,总伴随着氢气的析出^[2-4]。为观察废水除杂后在电解过程中锰沉积和氢析出电位,试验测定了不锈钢电极分别在除杂液和标准锰电解液中的循环伏安曲线,结果如图 4 所示(注:标准锰电解液成分为 15 g/L Mn^{2+} 、0.03 g/L SeO_2 、pH = 7.0,除杂液中加入 0.03 g/L SeO_2)。

根据图 4,处理后的除杂液与标准溶液的 cv 图走势一致,即处理后的废水电化学性质与标准溶液接近。当电位为 -0.90 V 时, H^+ 开始在不锈钢阴极上还原,随着电位的负移,速度逐渐增大; Mn^{2+} 在电位为 -1.30 V 时开始沉积,沉积速度较慢;随着电位的负移,阴极电流迅速增大, Mn^{2+} 大量还原成金属锰时的电位为 -1.58 V。

2.3 电解制取金属锰

向除杂液中加入 SeO_2 0.03 g/L,注入电解槽,放入阴、阳极板,通入直流电,控制电流密度 150~350 A/m²、温度 40 °C、槽电压小于 6 V、阴极 pH 值 7.0~8.5,通过向阴极区泵入新液以保持阴极区 Mn^{2+} 在 4~6 g/L,电解周期为 24 h。



(图 b 为图 a 中虚线部分的放大图)

图 4 除杂处理后的废水与标准电解液的 cv 曲线
Fig.4 CV curves of treated wastewater and standard electrolyte

对电解结束的阴极金属锰板进行钝化、水洗、烘干、剥离,得到金属锰产品。不同电流密度下得到的产品金属锰成分见表 4,其纯度达到 99.90% 以上,杂质含量达到电解锰行业(YB/T051—2003) DJMnD II 标准。

表 4 金属锰产品成分
Table 4 Chemical compositions of metallic manganese

电流密度/ (A · m ⁻²)	w / %						
	Mn	C	S	P	Si	Fe	Se
150	99.91	0.01	0.005	0.000 4	0.01	0.002	0.06
200	99.91	0.01	0.006	0.000 4	0.01	0.002	0.06
270	99.91	0.01	0.005	0.000 4	0.01	0.002	0.06
350	99.90	0.02	0.009	0.000 4	0.01	0.002	0.05
标准 ¹⁾	99.70	0.03	0.035	0.001	0.02	0.03	0.08

注: 1) 此处标准指 YB/T051—2003 中 DJMnD II 。

不同电流密度下的电流效率见表 5。当电解电流密度从 350 A/m² 降低至 150 A/m² 时,电流效率从 59.46% 升高至 71.82%,即降低阴极电流密度有利于提高电流效率。此外,根据除杂液含锰仅 13.9 g/L,结合表 5,为降低提锰过程的能耗,从低浓度含锰溶液中回收金属锰时,较优的电流密度应控制在 150 A/m²。

表 5 不同电流密度下的电流效率
Table 5 Current efficiency at different current densities

电流密度/ (A · m ⁻²)	沉积锰量/g	电流效率 / %
150	26.5	71.82
200	31.8	64.63
270	41.0	61.73
350	51.2	59.46

电解得到的金属锰表面形貌见图 5,为球形颗粒。这是由于金属离子在阴极表面吸附并发生电子转移形成沉积层时,同时伴有氢气的生成和吸附,电极表面新生成的氢气泡有很高的表面能^[5-7],在此活性位置金属晶核容易生成,金属晶体沿着整个气泡表面生长,当电沉积时间较长时就形成球形颗粒。根据 XRD 分析结果(图 6),得到金属锰为立方晶体、α-Mn 晶型。

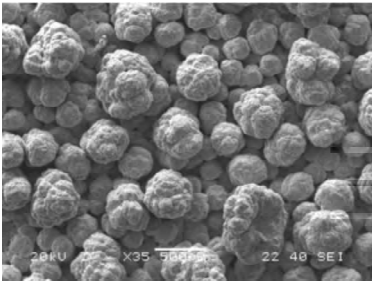


图 5 锰产品表面形貌
Fig.5 Morphology of metallic manganese

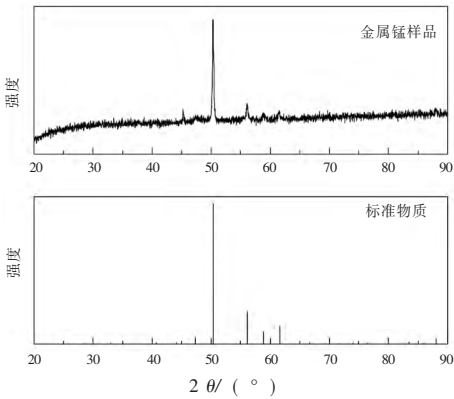


图 6 金属锰产品的 XRD 图
Fig.6 XRD pattern of metallic manganese

此外,通过电解过程将沉钒废水中的锰提取后,得到的电解阳极液含锰 4.86 g/L,由于电解阳极过程产生了大量的氢离子,阳极液 pH 为 1.2,可返回用于含钒熟料的酸性浸出。

3 结论

1) 通过对含钒废水进行除杂处理,得出较优的除钒参数为: Fe/V(摩尔比)为 1.2、反应温度 60 ℃、反应时间 40 min、反应终点 pH 为 6~7,对

除钒液进行除铁,得到的溶液中杂质 V、P、Fe 均降低至 0.01 g/L。

2) 废水除杂后的溶液循环伏安特性与标准模拟液相近, Mn^{2+} 大量还原成金属锰时的电位为-1.58 V。

3) 采用电解法从除杂后的废水中回收金属锰时,降低阴极电流密度有利于提高电流效率,当电流密度控制为 150 A/m²时,电流效率可达到71.82%;电解得到的金属锰产品纯度达到 99.90%以上,杂质含量满足电解锰行业(YB/T051—2003) DJMnDII标准。

参考文献

- [1] Liao Shiming,Bo Tanlun.Vanadium metallurgy abroad [M].Beijing:Metallurgical Industry Press,1985:4-19.
(廖世明,柏谈论.国外钒冶金 [M].北京:冶金工业出版社,1985:4-19.)
- [2] Tan Zhuzhong,Mei Guanggui,Li Weijian.Manganese metallurgy [M].Changsha:Central South University Press,2004:341-349.
(谭柱中,梅光贵,李维健.锰冶金学 [M].长沙:中南大学出版社,2004:341-349.)
- [3] Radhakrishnamurthy P,Reddy A K N.The mechanism of manganese electrodeposition [J].Journal of Applied Electrochemistry,1974,4:317-321.
- [4] Ilea P,Popescu I C,Melania U,*et al*.The electrodeposition of manganese from aqueous solutions of MnSO₄.IV: Electrowinning by galvanostatic electrolysis [J].Hydrometallurgy,1997,46:149-156.
- [5] Qu N S,Zhu D,Chan K C,*et al*.Pulse electrodeposition of nanocrystalline nickel using ultra narrow pulse width and high peak current density [J].Surface and Coatings Technology,2003,168:123-128.
- [6] Ebrahimi F,Ahmed Z.The effect of current density on properties of electrodeposited nanocrystalline nickel [J].Journal of Applied Electrochemistry,2003,33:733-739.
- [7] Tsai W L,Hsu P C,Wu Y H.Building on bubbles in metal electrodeposition [J].Nature,2002,417:139.

编辑 杨冬梅

(上接第 83 页)

(史伟,张一敏,刘涛,等.粉煤灰在高硫石煤提钒尾渣蒸压砖制备中的应用 [J].硅酸盐通报,2013,32(6):1161-1164.)

- [8] Wang Ping,Li Guochang,Zhang Fuchun.Application of ceramic waste in autoclaved fly ash bricks [J].New Building Materials,2017,44(2):59-61.

(王萍,李国昌,张富春.陶瓷废料在蒸压粉煤灰砖中的应用研究 [J].新型建筑材料,2017,44(2):59-61.)

- [9] Yang Aijiang,Wang Qi,Wu Daoqiong.Study on pressing unburned bricks with vanadium residue extracted by wet acid [J].New Building Materials,2013,40(2):23-25.

(杨爱江,王其,吴道琼.湿法酸浸提钒废渣压制免烧砖的研究 [J].新型建筑材料,2013,40(2):23-25.)

- [10] Wang Yong.Study on autoclaved bricks made from electrolytic manganese slag [J].Concrete,2010(10):125-128.

(王勇.利用电解锰渣制取蒸压砖的研究 [J].混凝土,2010(10):125-128.)

- [11] Zhao F Q,Zhao J,Liu H J.Autoclaved brick from low-silicon tailings [J].Construction and Building Materials,2009,23(1):538-541.

- [12] Pimraksa K,Chindaprasirt P.Lightweight bricks made of diatomaceous earth,lime and gypsum [J].Ceramics International,2009,35(1):471-478.

- [13] Koronthalyova O.Moisture storage capacity and microstructure of ceramic brick and autoclaved aerated concrete [J].Construction & Building Materials,2011,25(2):879-885.

- [14] Du B,Zhou C,Dan Z,*et al*.Preparation and characteristics of steam-autoclaved bricks produced from electrolytic manganese solid waste [J].Construction and Building Materials,2014,50:291-299.

编辑 杨冬梅