

# 钢厂酸性废水循环浸出软锰矿工艺条件研究<sup>①</sup>

张威, 张荣良, 杨瑞祥, 王硕渊, 吴昂基, 潘雯, 高逸凡

(江苏科技大学张家港校区 冶金工程学院, 江苏 张家港 215600)

**摘要:**以钢厂酸性废水为还原剂,研究了钢厂酸性废水还原浸出软锰矿工艺,以达到综合利用软锰矿和钢厂酸性废水的目的。结果表明,在 $\text{FeCl}_2$ 与 $\text{MnO}_2$ 物质的量比2.2、浸出温度 $90^\circ\text{C}$ 、浸出时间3 h、液固比11:1、初始酸性废水浓度 $2.5\text{ mol/L}$ 条件下,软锰矿中Mn、Fe、Al的浸出率分别达到97.14%、95.37%和41.33%。采用废铁屑还原浸出液中 $\text{Fe}^{3+}$ ,在反应温度 $80^\circ\text{C}$ 、反应时间50 min、废铁屑加入量为理论量的1.1倍时, $\text{Fe}^{3+}$ 还原率达到99.85%。 $\text{Fe}^{3+}$ 还原为 $\text{Fe}^{2+}$ 后,含 $\text{Fe}^{2+}$ 还原液返回浸出,浸出结果稳定,其中,软锰矿中Mn、Fe、Al平均浸出率分别达到96.75%、95.31%、41.18%。

**关键词:**软锰矿;酸性废水;还原浸出;还原剂;铁还原;锰离子

中图分类号:TF111;X703

文献标识码:A

doi:10.3969/j.issn.0253-6099.2024.05.026

文章编号:0253-6099(2024)05-0128-05

## Technical Conditions for Leaching of Pyrolusite with Acidic Wastewater from Steel Mill

ZHANG Wei, ZHANG Rongliang, YANG Ruixiang, WANG Shuoyuan, WU Angji, PAN Wen, GAO Yifan

(School of Metallurgical Engineering, Jiangsu University of Science & Technology (Zhangjiagang), Zhangjiagang 215600, Jiangsu, China)

**Abstract:** An experiment study was carried out on a processing technique of reduction leaching of pyrolusite with acidic wastewater from steel mills as the reductant, for comprehensive utilization of pyrolusite and acidic wastewater of steel mills. The results show that 3 hours of leaching at  $90^\circ\text{C}$ , with  $\text{FeCl}_2$  and  $\text{MnO}_2$  in a mass ratio of 2.2, liquid-solid ratio of 11:1 and the acid wastewater at an initial concentration of  $2.5\text{ mol/L}$ , can result in the leaching rates of Mn, Fe and Al from the pyrolusite at 97.14%, 95.37% and 41.33%, respectively. And then,  $\text{Fe}^{3+}$  in the leachate is reduced with scrap iron at an amount of 1.1 times the theoretical amount at a temperature of  $80^\circ\text{C}$  for 50 min, leading to the reduction rate of  $\text{Fe}^{3+}$  up to 99.85%. After  $\text{Fe}^{3+}$  is reduced to  $\text{Fe}^{2+}$ , the  $\text{Fe}^{2+}$ -containing reducing solution is returned for leaching again, presenting stable leaching results. It is shown that the average leaching rates of Mn, Fe and Al from pyrolusite are 96.75%, 95.31% and 41.18%, respectively.

**Key words:** pyrolusite; acidic wastewater; reduction leaching; reducing agent; iron reduction; manganese ions

软锰矿中的四价锰不能被稀酸浸出,需要还原为二价锰才能被浸出<sup>[1-3]</sup>。软锰矿的浸出方法分为预还原浸出法和直接还原浸出法<sup>[4]</sup>。预还原浸出法工艺复杂、污染环境,不符合当前我国的环保要求。直接还原浸出法对环境污染小,具有更好的发展前景<sup>[5]</sup>。为了使软锰矿的还原浸出更加经济和环保,选择合适的还原剂对软锰矿进行还原浸出至关重要<sup>[6]</sup>。

钢厂酸性废水是钢铁元件加工过程中产生的废

水,废水种类和浓度取决于加工方式及元件类型,一般钢厂酸性废水中含有大量氢离子和亚铁离子<sup>[7-8]</sup>。这种酸性废水若直接排入河流,会造成河水污染、生态破坏,因此必须先对其进行相应处理<sup>[9-10]</sup>。传统的钢厂酸性废水处理包括投药、过滤和喷雾焙烧等<sup>[11-14]</sup>。本文使用钢厂酸性废水作为软锰矿的还原剂,探寻适宜的工艺条件,为实现钢厂酸性废水与软锰矿的资源综合利用提供参考。

① 收稿日期:2024-03-19

基金项目:江苏省研究生创新项目(KYCX23\_3870)

作者简介:张威(1999—),男,江苏南通人,硕士研究生,主要研究方向为资源综合利用。E-mail:2207819546@qq.com

通信作者:张荣良(1968—),男,江西南昌人,教授,博士,主要从事冶金物理化学方面的研究。E-mail:zhangrljx19201@163.com

# 1 浸出还原实验

## 1.1 实验原料及设备

实验用酸性废水为江苏某钢厂盐酸酸洗废水,外观为绿色溶液,其组成见表1。由表1可知,该钢厂酸性废水中游离酸质量浓度为 104.76 g/L,存在大量 Fe<sup>2+</sup> 以及少量 Fe<sup>3+</sup>、Al<sup>3+</sup>、Zn<sup>2+</sup> 等。实验用软锰矿来自湖南某企业,为黑色粉末,其主要成分见表2。由表2可知,该软锰矿主要含有 Mn、Fe、Al、Si,还含有少量的 K、Ca、Ti、Zn 等。图1为软锰矿的X射线衍射图谱,其中锰主要以二氧化锰形式存在,硅主要以石英和高岭石形式存在,铁主要以赤铁矿形式存在,其余物相有 K<sub>2</sub>O、TiO<sub>2</sub>、ZnO、CaFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 等。

表1 钢厂酸性废水组成(质量浓度) g/L

HCl	Fe <sup>2+</sup>	Fe <sup>3+</sup>	Al <sup>3+</sup>	Zn <sup>2+</sup>
104.76	73.72	7.26	0.16	0.01

表2 软锰矿主要成分(质量分数) %

Mn	Fe	Al	Si	K	Ca	Ti	Zn
40.02	6.58	4.86	4.15	0.98	0.32	0.10	0.10

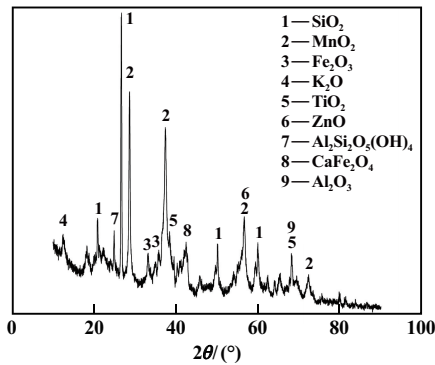


图1 软锰矿 XRD 图谱

实验试剂包括盐酸和 FeCl<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O,均为分析纯;废铁屑取自江苏某企业;水为自制去离子水。实验仪器及设备包括真空干燥箱、电子天平、磁力搅拌器等。检测设备包括 X 射线荧光光谱仪、电感耦合等离子体发射光谱仪、X 射线粉末衍射仪。

## 1.2 实验方法

按照一定的液固比将软锰矿和钢厂酸性废水加入烧杯内。用盐酸溶液调节初始钢厂酸性废水浓度,用 FeCl<sub>2</sub> 溶液调节初始钢厂酸性废水中 FeCl<sub>2</sub> 质量浓度。将烧杯放入带有恒温磁力搅拌器的水浴中,开始计算还

原浸出时间。反应结束后,将反应溶液迅速过滤,用稀盐酸溶液洗涤浸出渣,过滤、烘干,取样分析。采用 ICAP-7000 型电感耦合等离子发射光谱仪(ICP)测定浸出液中元素质量浓度,并根据式(1)计算元素浸出率。

$$\eta = \frac{c_i V}{m_0 w} \times 100\% \quad (1)$$

式中:η 为元素浸出率,%;c<sub>i</sub> 为溶液中元素质量浓度,g/L;V 为溶液体积,L;m<sub>0</sub> 为软锰矿质量,g;w 为软锰矿中元素质量分数,%。

称取一定量(理论量倍数)的废铁屑加入浸出液中,将烧杯放入带有恒温磁力搅拌器的水浴中,开始计算还原时间。反应结束后,迅速过滤,采用重铬酸钾滴定法测定还原液中的 Fe<sup>2+</sup> 质量浓度,采用 EDTA 络合滴定法测定 Fe<sup>3+</sup> 质量浓度,并根据式(2)计算 Fe<sup>3+</sup> 还原率。

$$\eta_1 = \frac{m_1 - m_2}{m_1} \times 100\% \quad (2)$$

式中:η<sub>1</sub> 为 Fe<sup>3+</sup> 还原率;m<sub>1</sub> 为浸出液中 Fe<sup>3+</sup> 质量,g;m<sub>2</sub> 为还原液中 Fe<sup>3+</sup> 质量,g。

本实验拟采用的工艺流程如图2所示。

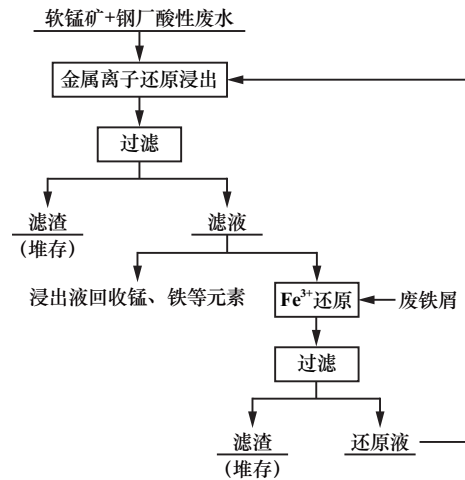
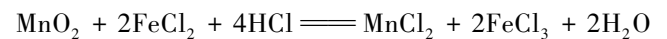


图2 工艺流程

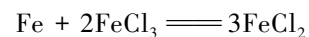
# 2 实验结果及讨论

## 2.1 实验原理

稀酸不能有效浸出软锰矿中的 Mn<sup>4+</sup> (MnO<sub>2</sub>),需要先将其还原为 Mn<sup>2+</sup> 才能被浸出。钢厂酸性废水中存在大量 FeCl<sub>2</sub>,软锰矿中 Mn<sup>4+</sup> 在稀盐酸溶液中 FeCl<sub>2</sub> 的作用下被还原为 Mn<sup>2+</sup>。主要化学反应如下:



还原浸出后,用废铁屑将浸出液中的 Fe<sup>3+</sup> 还原成 Fe<sup>2+</sup>。主要化学反应如下:



## 2.2 钢厂酸性废水还原浸出软锰矿

### 2.2.1 $\text{FeCl}_2$ 与 $\text{MnO}_2$ 物质的量比对浸出效果的影响

固定初始钢厂酸性废水浓度  $2.5 \text{ mol/L}$ 、浸出温度  $90 \text{ }^\circ\text{C}$ 、浸出时间  $3 \text{ h}$ 、液固比  $11:1$ ，考察了  $\text{FeCl}_2$  与  $\text{MnO}_2$  物质的量比对钢厂酸性废水还原浸出软锰矿的影响，结果如图 3 所示。由图 3 可知：随着  $\text{FeCl}_2$  与  $\text{MnO}_2$  物质的量比不断增大，Mn 浸出率逐渐升高；当  $\text{FeCl}_2$  与  $\text{MnO}_2$  物质的量比达到 2.2 时，Mn 浸出率达到 97.14%；继续增大  $\text{FeCl}_2$  与  $\text{MnO}_2$  物质的量比，Mn 浸出率增加不明显，表明继续增大  $\text{FeCl}_2$  用量对浸出过程作用不大，因此确定适宜的  $\text{FeCl}_2$  与  $\text{MnO}_2$  物质的量比为 2.2。在实验选取的范围内，Si 基本不被浸出，Al 浸出率基本保持不变。

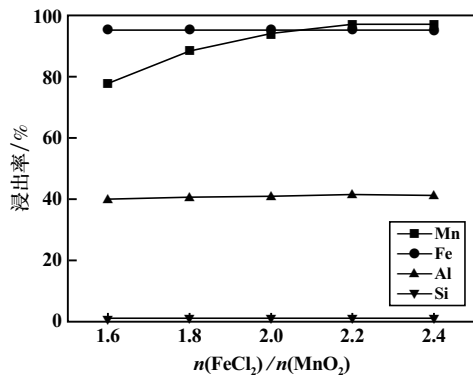


图 3  $\text{FeCl}_2$  与  $\text{MnO}_2$  物质的量比对浸出效果的影响

### 2.2.2 浸出温度对浸出效果的影响

固定  $\text{FeCl}_2$  与  $\text{MnO}_2$  物质的量比 2.2、初始钢厂酸性废水浓度  $2.5 \text{ mol/L}$ 、浸出时间  $3 \text{ h}$ 、液固比  $11:1$ ，考察了浸出温度对钢厂酸性废水还原浸出软锰矿的影响，结果如图 4 所示。由图 4 可知，随着浸出温度上升，Mn、Fe、Al 浸出率均有不同程度提高。当温度从  $75 \text{ }^\circ\text{C}$  升至  $90 \text{ }^\circ\text{C}$  时，Mn 浸出率从  $81.03\%$  升至  $97.14\%$ ，Fe 浸出率由  $78.55\%$  升至  $95.37\%$ ，Al 浸出率由  $32.90\%$  升至  $41.33\%$ ，这是因为温度升高，溶液黏度下降，扩散

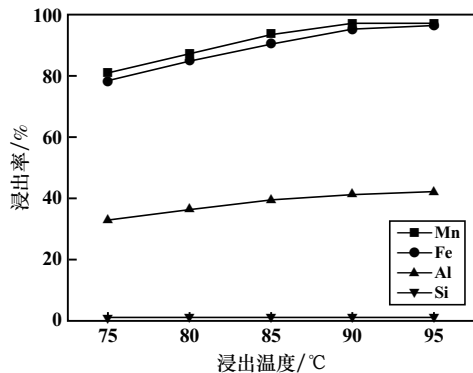


图 4 浸出温度对浸出效果的影响

系数增大，使得浸出率增大。当温度由  $90 \text{ }^\circ\text{C}$  升至  $95 \text{ }^\circ\text{C}$  时，Mn 浸出率增大缓慢，Fe、Al 浸出率继续增大。在实验所取的浸出温度范围内，Si 基本不被浸出。综合考虑节省能源和减少后续除杂难度，确定适宜的浸出温度为  $90 \text{ }^\circ\text{C}$ 。

### 2.2.3 浸出时间对浸出效果的影响

固定  $\text{FeCl}_2$  与  $\text{MnO}_2$  物质的量比 2.2、浸出温度  $90 \text{ }^\circ\text{C}$ 、初始钢厂酸性废水浓度  $2.5 \text{ mol/L}$ 、液固比  $11:1$ ，考察了浸出时间对钢厂酸性废水还原浸出软锰矿的影响，结果如图 5 所示。由图 5 可知：浸出时间从  $1 \text{ h}$  延长至  $3 \text{ h}$  时，Mn 浸出率从  $87.84\%$  升至  $97.14\%$ ，Fe 浸出率从  $83.59\%$  升至  $95.37\%$ ，这是由于随着浸出时间延长，反应越充分；当浸出时间由  $3 \text{ h}$  延长至  $5 \text{ h}$  时，Mn 和 Fe 浸出率几乎不再增加，反应基本完全。在实验所取的浸出时间范围内，Si 基本不被浸出，Al 浸出率基本保持不变。综合考虑时间、经济成本等因素，确定适宜的浸出时间为  $3 \text{ h}$ 。

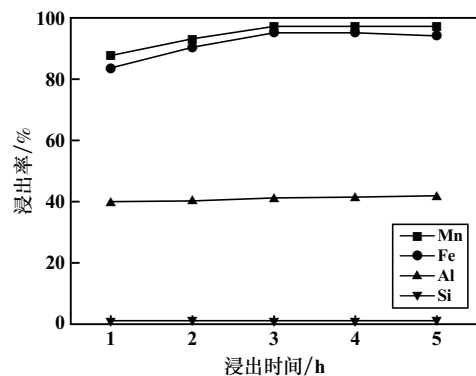


图 5 浸出时间对浸出效果的影响

### 2.2.4 液固比对浸出效果的影响

固定  $\text{FeCl}_2$  与  $\text{MnO}_2$  物质的量比 2.2、浸出温度  $90 \text{ }^\circ\text{C}$ 、浸出时间  $3 \text{ h}$ 、初始钢厂酸性废水浓度  $2.5 \text{ mol/L}$ ，考察了液固比对钢厂酸性废水还原浸出软锰矿的影响，结果如图 6 所示。由图 6 可知，随着液固

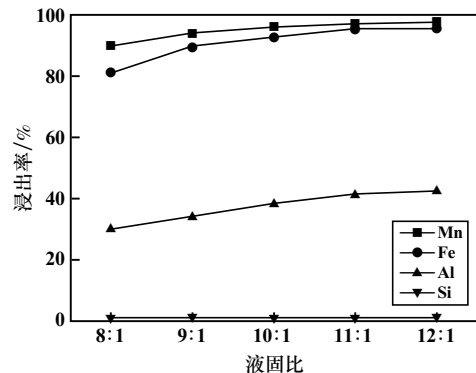


图 6 液固比对浸出效果的影响

比不断提高, Mn、Fe、Al 浸出率逐渐增大。液固比为 11:1 时, Mn、Fe、Al 浸出率分别达到 97.14%、95.37%、41.33%。继续提高液固比, Mn、Fe 浸出率增大缓慢。在实验选取的液固比范围内, Si 浸出率很低。在实际生产过程中, 较高的液固比会增加操作难度, 提高成本。综合考虑, 确定适宜液固比为 11:1。

2.2.5 初始钢厂酸性废水浓度对浸出效果的影响

固定 FeCl<sub>2</sub> 与 MnO<sub>2</sub> 物质的量比 2.2、浸出温度 90 °C、浸出时间 3 h、液固比 11:1, 考察了初始钢厂酸性废水浓度对钢厂酸性废水还原浸出软锰矿的影响, 结果如图 7 所示。由图 7 可知, 随着初始钢厂酸性废水浓度不断升高, Mn、Fe、Al 浸出率逐渐增大。初始钢厂酸性废水浓度从 1.0 mol/L 升至 2.5 mol/L 时, Mn 浸出率从 84.96% 升至 97.14%, Fe 浸出率从 61.35% 升至 95.37%, Al 浸出率从 35.29% 升至 41.33%。继续提高初始钢厂酸性废水浓度, Mn 浸出率几乎不再增大, Fe 和 Al 浸出率增大缓慢。在实验所取初始酸性废水浓度范围内, Si 浸出率很低。提高酸度会造成溶液过滤困难以及后期净化处理成本提高。综合考虑, 确定适宜的初始钢厂酸性废水浓度为 2.5 mol/L。

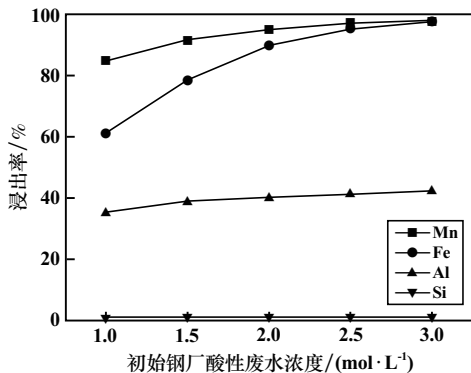


图 7 初始钢厂酸性废水浓度对浸出效果的影响

2.2.6 软锰矿还原浸出综合实验

FeCl<sub>2</sub> 与 MnO<sub>2</sub> 物质的量比 2.2、浸出温度 90 °C、浸出时间 3 h、液固比 11:1、初始钢厂酸性废水浓度 2.5 mol/L 时, 得到的浸出液成分如表 3 所示。由表 3 可知, 浸出液中 Fe<sup>3+</sup> 质量浓度较高。

表 3 浸出液的成分(质量浓度) g/L

HCl	Fe <sup>2+</sup>	Fe <sup>3+</sup>	Mn <sup>2+</sup>	Al <sup>3+</sup>	Zn <sup>2+</sup>
19.13	7.39	79.90	35.34	4.55	0.10

2.3 废铁屑还原转化 Fe<sup>3+</sup>

为减少因调节初始钢厂酸性废水中 Fe<sup>2+</sup> 质量浓度

而补加的 FeCl<sub>2</sub> 质量, 并使浸出液中 Fe<sup>3+</sup> 能够返回使用, 需将一部分浸出液中的 Fe<sup>3+</sup> 还原为 Fe<sup>2+</sup>, 代替浸出实验中补加的 Fe<sup>2+</sup>。为此, 浸出液中需要加入还原剂, 本实验选取废铁屑作为还原剂, 对 Fe<sup>3+</sup> 进行还原。

2.3.1 反应时间对 Fe<sup>3+</sup> 还原率的影响

固定废铁屑加入量为理论量的 1.1 倍、反应温度 70 °C, 考察了反应时间对 Fe<sup>3+</sup> 还原率的影响, 结果如图 8 所示。由图 8 可知, 随着反应时间延长, Fe<sup>3+</sup> 还原率呈先上升后下降的趋势。反应时间 50 min 时, Fe<sup>3+</sup> 还原率达到 98.07%; 继续延长反应时间, Fe<sup>3+</sup> 还原率逐渐下降。这可能是由于搅拌溶液时空气氧化了溶液中的 Fe<sup>2+</sup>。确定适宜的反应时间为 50 min。

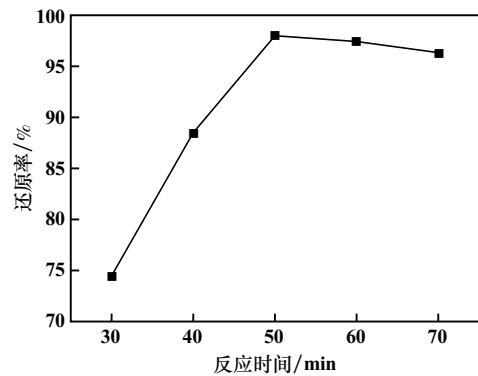


图 8 反应时间对 Fe<sup>3+</sup> 还原率的影响

2.3.2 反应温度对 Fe<sup>3+</sup> 还原率的影响

固定废铁屑加入量为理论量的 1.1 倍、反应时间 50 min, 考察反应温度对 Fe<sup>3+</sup> 还原率的影响, 结果如图 9 所示。由图 9 可知, 随着反应温度升高, Fe<sup>3+</sup> 还原率先上升后趋于平缓。反应温度 80 °C 时, Fe<sup>3+</sup> 还原率达到 99.85%。继续升高温度, Fe<sup>3+</sup> 还原率几乎不再增加。综合考虑, 确定适宜的反应温度为 80 °C。

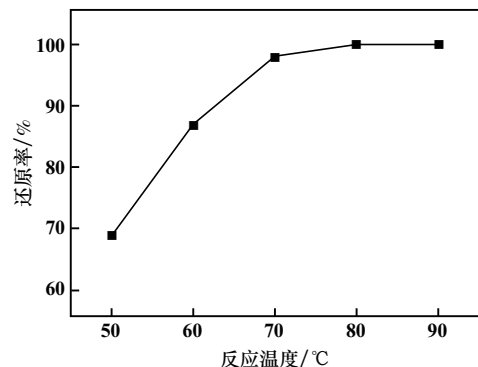


图 9 反应温度对 Fe<sup>3+</sup> 还原率的影响

2.3.3 废铁屑加入量对 Fe<sup>3+</sup> 还原率的影响

固定反应时间 50 min、反应温度 80 °C, 考察了废铁屑加入量(理论量的倍数)对 Fe<sup>3+</sup> 还原率的影响, 结

果如图 10 所示。由图 10 可知,随着废铁屑加入量增加,Fe<sup>3+</sup>还原率先上升后保持稳定。当废铁屑加入量为理论量的 1.1 倍时,Fe<sup>3+</sup>还原率达到 99.85%。继续增加废铁屑加入量,Fe<sup>3+</sup>还原率基本保持不变。综合考虑,确定适宜的废铁屑加入量为理论量的 1.1 倍。

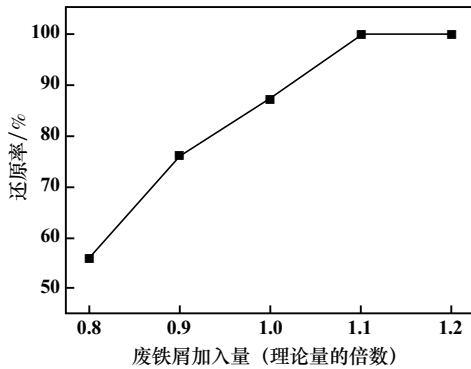


图 10 废铁屑加入量(理论量的倍数)对 Fe<sup>3+</sup>还原率的影响

## 2.4 Fe<sup>3+</sup>还原液返回浸出软锰矿效果分析

为了检验 Fe<sup>3+</sup>还原液返回浸出软锰矿的效果,进行了验证性实验,结果如表 4 所示,用废铁屑作为还原剂将浸出液中的 Fe<sup>3+</sup>还原为 Fe<sup>2+</sup>后,含 Fe<sup>2+</sup>还原液返回浸出,浸出结果稳定。其中,软锰矿中 Mn、Fe、Al 平均浸出率分别达到 96.75%、95.31%、41.18%。

表 4 Fe<sup>3+</sup>还原液返回浸出效果

实验号	元素浸出率/%		
	Mn	Fe	Al
1	97.14	95.58	41.48
2	96.84	95.24	41.15
3	96.28	95.12	40.90

## 3 结 论

1) 采用钢厂酸性废水循环浸出软锰矿,在 FeCl<sub>2</sub>与 MnO<sub>2</sub>物质的量比 2.2、浸出温度 90℃、浸出时间 3 h、液固比 11:1、初始钢厂酸性废水浓度 2.5 mol/L 条件下,软锰矿中 Mn、Fe、Al 浸出率分别达到 97.14%、95.37%、41.33%。

2) 采用废铁屑作为还原剂还原浸出液,在反应温度 80℃、反应时间 50 min、废铁屑加入量为理论量 1.1 倍条件下,Fe<sup>3+</sup>还原率达到 99.85%。

3) 采用还原液返回浸出软锰矿,浸出结果稳定,Mn、Fe、Al 平均浸出率分别达到 96.75%、95.31%、41.18%,Si 基本不被浸出。

4) 利用钢厂酸性废水循环浸出软锰矿工艺可行,可同时实现钢厂酸性废水与软锰矿资源综合利用。

## 参考文献:

- [1] LIN S D, LI K Q, YANG Y, et al. Microwave-assisted method investigation for the selective and enhanced leaching of manganese from low-grade pyrolusite using pyrite as the reducing agent[J]. Chemical Engineering and Processing-Process Intensification, 2021, 159(1):1-9.
- [2] DU J J, ZHANG Y Q, LU J J, et al. Efficient extraction of manganese from low-grade pyrolusite by a sawdust pyrolysis reduction roasting-acid leaching process[J]. Journal of Materials Research and Technology, 2022, 74(5):1978-1988.
- [3] 郑宇,李炳震,刘长根,等. 软锰矿-硫铁矿协同浸出实验研究[J]. 矿冶工程, 2022, 42(5):103-105.
- [4] 李康强,李鑫培,和飞,等. 低品位软锰矿还原技术研究进展[J]. 矿冶, 2019, 28(3):64-70.
- [5] 高昭伟,王海峰,王家伟,等. 以稻草为还原剂硫酸浸出软锰矿动力学研究[J]. 矿冶工程, 2018, 38(4):83-86.
- [6] 黄欢,张国范,刘德志,等. 硫化镍精矿-软锰矿在酸性条件下的协同浸出[J]. 有色金属工程, 2019, 9(6):55-60.
- [7] 乔军,谢霞,张毅,等. 不锈钢混酸洗废液回收技术分析[J]. 冶金设备, 2022(1):55-60.
- [8] 李文杰,赵青,刘承军,等. 不锈钢酸洗废液资源化研究现状[J]. 湿法冶金, 2022, 41(6):484-492.
- [9] 赫红超. 钢铁酸洗废液处理技术研究[D]. 上海:上海应用技术大学, 2021.
- [10] 何洋溢. 含重金属酸洗废液处理及资源化利用[D]. 上海:上海大学, 2019.
- [11] CHEN S, TANG C. Study on regeneration and desilicization purification of pickling waste liquid of building steel[J]. IOP Conference Series: Earth and Environmental Science, 2021, 687(1):012160.
- [12] GAO Y, YUE T, SUN W, et al. Acid recovering and iron recycling from pickling waste acid by extraction and spray pyrolysis techniques[J]. Journal of Cleaner Production, 2021, 312:127747.
- [13] 王怡璇,吴志宇,黎建平. 表面处理行业酸洗废液处置技术现状与进展[J]. 中国资源综合利用, 2021, 39(7):104-106.
- [14] 李瑞琛,高艳芳,李国伟,等. 从酸洗废液中选择性萃取铁的研究[J]. 河南化工, 2022, 39(3):36-39.

引用本文: 张威,张荣良,杨瑞祥,等. 钢厂酸性废水循环浸出软锰矿工艺条件研究[J]. 矿冶工程, 2024, 44(5):128-132.