

## 综合利用与环保

# 钛白绿矾渣与电解锰渣协同浸出试验研究

文美娜<sup>1</sup>, 吴元花<sup>2</sup>, 叶有明<sup>1</sup>, 曾 军<sup>1</sup>, 谢雪珍<sup>1</sup>

(1. 广西科技师范学院 食品与生化工程学院, 广西 来宾 546100;

2. 广西桂柳新材料股份有限公司, 广西 柳州 545616)

**[摘要]** 广西是我国重要的电解二氧化锰和钛白生产基地, 电解锰渣和钛白绿矾渣的处理一直是制约两个行业发展的难题。由于钛白绿矾渣中的硫酸亚铁可用作还原剂浸出电解锰渣中的  $MnO_2$ , 因此本研究进行了硫酸体系下电解锰渣浸锰试验, 考察了电解锰渣与绿矾渣配比、浸出温度、硫酸浓度、浸出时间、固液比对锰浸出率的影响, 并对浸出反应进行动力学分析。试验结果表明: 在电解锰渣和绿矾渣质量比 10:1.0、浸出温度 50 °C、硫酸浓度 1.0 mol/L、浸出时间 1.0 h、固液比为 1:15 g/mL 的条件下, 锰的浸出率达到 98.67%; 浸出反应符合收缩核模型, 反应表观活化能为 40.47 kJ/mol, 表明浸出受内扩散-界面化学反应控制; 试验还根据线性拟合结果确定了锰浸出过程的宏观动力学方程。该研究为回收电解锰渣中的锰, 实现电解锰渣和钛白绿矾渣的资源化利用提供了参考依据, 对固废减量化处置具有现实意义。

**[关键词]** 电解锰渣; 钛白绿矾渣; 硫酸亚铁还原; 硫酸浸出; 锰资源回收; 固废资源化; 固废减量

**[中图分类号]** X758; TF803.2<sup>+</sup>1 **[文献标志码]** A **[文章编号]** 1672-6103(2023)06-0096-08

**DOI:**10.19612/j.cnki.cn11-5066/tf.2023.06.012

电解锰渣是锰矿加入硫酸溶液浸出、除杂后产生的废渣, 包括电解锰生产过程中产生的浸出渣、除铁渣、硫化渣等<sup>[1]</sup>, 电解锰渣主要物相有  $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ 、 $FeOHSO_4$  和  $SiO_2$  等, 锰主要以可溶性的  $MnSO_4$  及难溶性的  $MnO_2$  形式存在<sup>[2]</sup>。很多学者对电解锰渣的资源化利用进行了研究, 主要用于制备改性吸附剂<sup>[3]</sup>、多孔陶瓷<sup>[4]</sup> 以及肥料<sup>[5]</sup> 等。由于电解锰

渣锰含量(约 5%) 过高会影响材料的性能并污染环境, 因此, 在其二次利用之前浸出回收锰对改善电解锰渣应用性能、提高企业经济效益具有重要意义<sup>[6]</sup>。

电解锰渣中锰的分离回收技术主要有磁选法、水洗法、浸出法、铵盐焙烧法、生物浸出法和电化学法等<sup>[7]</sup>, 其中浸出法具有操作简单、成本低等优点。蓝际荣等<sup>[8]</sup> 采用柠檬酸三钠和二水合草酸等助剂强化浸出, 锰浸出率超过 99%; 陈红亮等<sup>[9]</sup> 以硫酸 + 草酸为浸出剂, 锰浸出率达 99.9%; 杨晓红等<sup>[10]</sup> 以盐酸作浸出剂, 锰浸出率达到 95.89%; 王星敏等<sup>[11]</sup> 采用水洗酸解法回收电解锰渣中的锰, 锰的浸出率达到 97.3%; Shu 等<sup>[12]</sup> 在电解锰渣浆液中加入硫酸和硫酸亚铁, 采用电化学法浸出电解锰渣中的锰效率达到 96.2%。蓝际荣、陈红亮等采用草酸作为还原剂, 带入的有机物会成为新的污染源; 王星敏的水洗方法, 难以完全浸出电解锰中的  $MnO_2$ ; 杨晓红等采用盐酸作浸出剂, 浸出过程会放出有毒的

**[收稿日期]** 2023-05-06

**[第一作者]** 文美娜(2000—), 女, 本科生, 主要研究方向为有色金属冶炼及深加工。

**[通信作者]** 吴元花(1970—), 女, 本科, 高级工程师, 主要研究方向为锰基正极材料加工。

**[基金项目]** 广西科技计划项目(桂科 AB22035053); 广西科技计划项目(桂科 AD20297139); 广西重点实验室运行补助项目(21-220-09); 来宾市金属材料加工与清洁生产重点实验室(来科能 193301); 柳东新区科技计划项目(柳东科攻 20210111); 广西科技师范学院青年科研创新团队项目(GXKS2020QNTD04); 广西科技师范学院科研基金项目(GXKS2020ZD008)。

**[引用格式]** 文美娜, 吴元花, 叶有明, 等. 钛白绿矾渣与电解锰渣协同浸出试验研究[J]. 中国有色冶金, 2023, 52(6): 96-103.

$\text{Cl}_2$ ; Shu 等采用硫酸亚铁作还原剂, 会增加浸出成本。钛白绿矾渣中的硫酸亚铁含量达 90% 以上, 且基本不计价, 用作电解锰渣浸出的还原剂可降低生产成本, 但相关研究目前还未见有文献报道。

我国钛白粉产量世界第一, 2020 年我国钛白总产量 351.2 万 t, 其中硫酸法钛白占 90.9%, 每生产 1 t 硫酸法钛白粉副产 3~4 t 绿矾渣<sup>[13]</sup>, 因其中含有  $\text{TiO}^{2+}$ 、 $\text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  等杂质难于被直接利用<sup>[14]</sup>, 只能以固体废弃物堆存, 未能资源化利用。

广西是我国重要的电解二氧化锰和钛白生产基地, 电解锰渣和钛白绿矾渣的处理一直是制约两个行业发展的难题。由于钛白绿矾渣中的硫酸亚铁可用作还原剂浸出电解锰渣中的  $\text{MnO}_2$ , 因此本文通过探索钛白绿矾渣与电解锰渣协同浸出锰的较优工艺参数, 并对锰的浸出过程进行动力学分析, 从而实现电解锰渣和钛白绿矾渣的资源化利用。本研究可为电解锰企业和钛白生产企业的固废资源化提供依据, 具有较强的现实意义。

## 1 试验原料

### 1.1 试验原料

1) 电解锰渣。电解锰渣来自广西柳州某电解二氧化锰生产企业, 经烘干和研磨后, 过孔径为 106  $\mu\text{m}$  的筛子密封保存备用。对电解锰渣进行 XRD 表征, 结果见图 1。图 1 表明电解锰渣主要物相有  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{FeOHSO}_4$ 、 $\text{MnO}_2$ 、 $\text{MnSO}_4$  等, 其中  $\text{MnO}_2$ 、 $\text{MnSO}_4$  衍射峰相对较弱。通过化学分析得到电解锰渣中总锰和可溶性锰质量百分数, 见表 1。

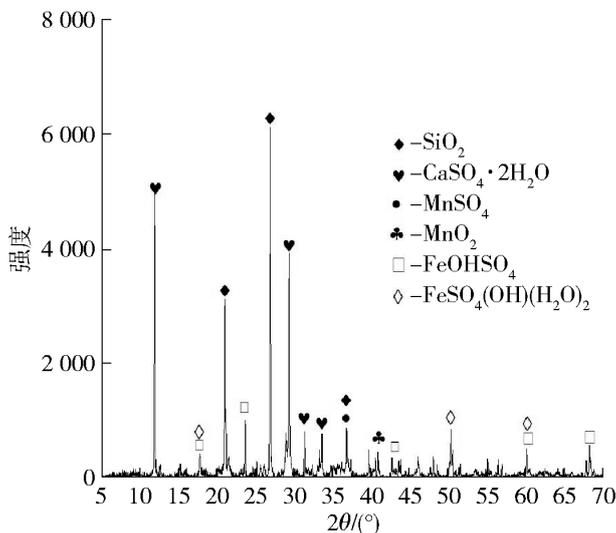


图 1 电解锰渣的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD pattern of electrolytic manganese slag

表 1 电解锰渣中锰的分析结果

Table 1 Analysis results of manganese in electrolytic manganese residue	
manganese residue	%
电解锰渣中的锰	含量
可溶性锰	2.73
总锰	4.75

2) 钛白绿矾渣。试验所用的钛白绿矾渣来源于广西藤县某钛白生产企业, 经甩干后密封保存备用。对钛白绿矾渣进行 XRD 表征, 结果见图 2。图 2 表明, 钛白绿矾渣主要物相为  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{TiOSO}_4$  等, 其中  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  衍射峰最强。通过定量分析可知, 绿矾渣主要成分为  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , 质量分数为 92.23%, 其他指标见表 2。

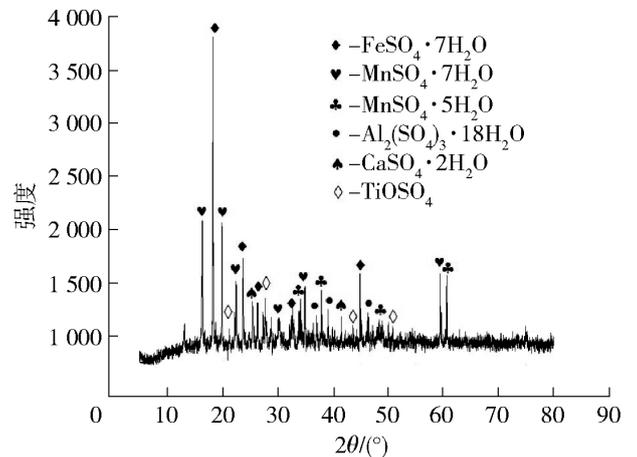


图 2 钛白绿矾渣的 XRD 图谱

Fig. 2 XRD pattern of titanium white and green alum slag

### 1.2 试验设备

1) 多功能粉碎机, 型号为 800A 型, 来源于永康市玖蓝五金制品有限公司, 用于粉碎电解锰。

2) X 射线衍射仪, 型号为 Miniflex600 型, 来源于日本 Rigaku 公司, 用于分析电解锰渣及钛白绿矾渣的物相。

3) 电热恒温鼓风干燥箱, 型号为 GZX-GF101-2-BS-III 型, 来源于上海跃进医疗器械有限公司, 用于干燥各种物料。

3) 强力搅拌机, 型号为 H2010G 型, 来源于上海越众仪器设备有限公司, 用于搅拌反应过程的溶液。

4) ICP-OES(电感耦合等离子体发射光谱仪), 型号为热电 Thermo iCAP-7200 型, 用于分析各种渣及溶液中金属离子含量。

表2 绿矾渣成分

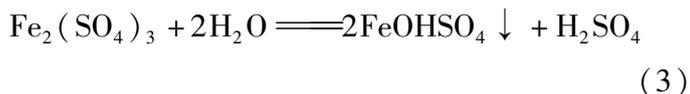
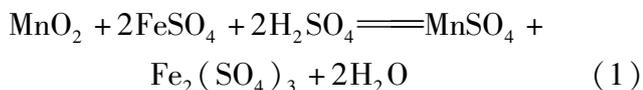
Table 2 Composition of green alum residue of the manufacturer

成分	FeSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O	MgSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O	MnSO <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O	Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ·18H <sub>2</sub> O	CaSO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	TiOSO <sub>4</sub>	水不溶物	其他
含量	92.32	3.56	1.18	0.37	0.18	0.15	1.17	0.32

### 1.3 试验原理及方法

#### 1.3.1 试验原理

电解锰渣中的锰主要以可溶性的 MnSO<sub>4</sub> 和难溶性的 MnO<sub>2</sub> 物相存在,其中 MnSO<sub>4</sub> 易溶于酸性溶液,而 MnO<sub>2</sub> 在绿矾渣中硫酸亚铁的还原作用下可转换成易溶解 Mn<sup>2+</sup>。浸出液再经过石灰(CaOH)调 pH 值,可除去铁、钙、镁等杂质,过滤后得到 MnSO<sub>4</sub> 溶液。浸出过程主要反应见式(1)~(3)。



#### 1.3.2 试验工艺

试验工艺如图3所示。

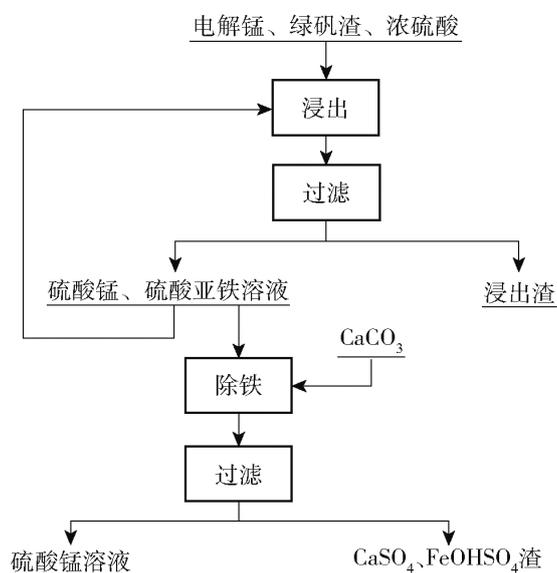


图3 电解锰渣浸出工艺流程图

Fig. 3 Process flow chart of electrolytic manganese residue leaching

称取 10 g 电解锰渣放到 250 mL 烧杯中,按一定的比例加入稀硫酸、绿矾渣,并在集热式磁力搅拌装置上加热一定时间,再加入 CaCO<sub>3</sub> 调节 pH 值,使 Fe<sup>3+</sup> 充分沉淀,得到的浸出渣经减压抽滤、洗涤、烘干、制样后,用 ICP 检测残渣中锰含量。锰的浸出率计算公式见式(4)。

$$\eta = \frac{C_1 M_1}{M_0 C_0} \times 100\% \quad (4)$$

式中: $\eta$  为锰浸出率,%; $C_0$  为电解锰渣中锰质量浓度,%; $M_0$  为电解锰渣质量,g; $C_1$  为残渣中锰质量浓度,%; $M_1$  为浸出残渣的质量,g。

## 2 试验结果与讨论

### 2.1 电解锰渣与绿矾渣质量比对浸出率的影响

在硫酸浓度 1.0 mol/L、浸出温度 60 °C、浸出时间 1 h、固液比 1:15 g/mL 的条件下,考察电解锰渣与绿矾渣质量比对锰浸出率的影响,结果见图4。由图4可知,绿矾渣的加入可有效将电解锰渣中 MnO<sub>2</sub> 还原为 Mn<sup>2+</sup>,从而使其从锰渣中浸出。当电解锰渣与绿矾渣质量比从 10.0:0 增至 10.0:1.0 时,浸出率快速增加;当该比值再增大时,浸出率增加不明显。因此,选择电解锰渣与绿矾渣质量比为 10.0:1.0。

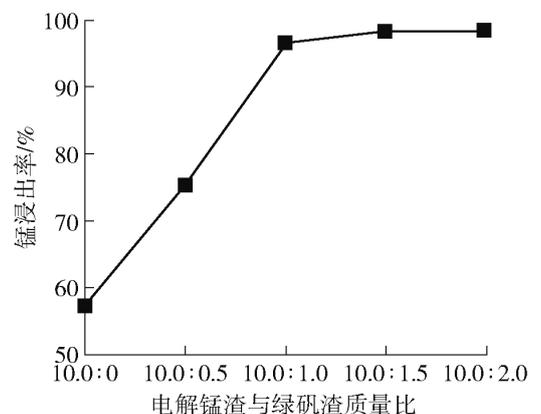


图4 电解锰渣和绿矾渣质量比

Fig. 4 Mass ratio of electrolytic manganese slag and green alum slag

### 2.2 硫酸浓度对锰浸出率的影响

在电解锰渣与绿矾渣质量比 10:1.0、浸出温度 60 °C、浸出时间 1 h、固液比 1:15 g/mL 的条件下,考察硫酸浓度对锰浸出率的影响,结果见图5。由图5可知,随硫酸浓度增加氢离子浓度也增大,提高了二氧化锰的氧化能力,有利于 MnO<sub>2</sub> 被 Fe<sup>2+</sup> 还原形成 Mn<sup>2+</sup> 从渣中被浸出<sup>[15]</sup>。当硫酸浓度大于 1.0 mol/L 后,锰的浸出率增加已不明显,同时锰渣中的铁也被

溶解,包裹或吸附溶液中的  $Mn^{2+}$ ,使锰浸出率稍有下降<sup>[16]</sup>,因此最佳硫酸浓度为 1.0 mol/L。

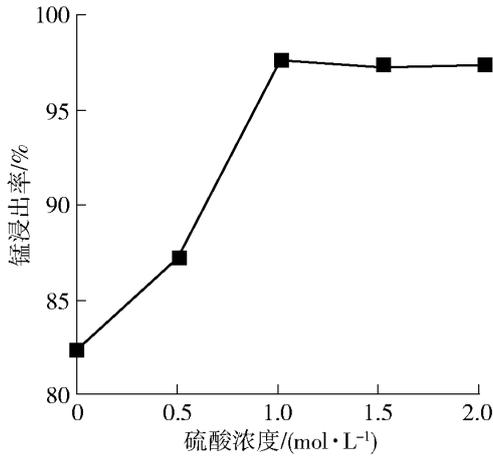


图5 硫酸浓度对锰浸出率的影响

Fig. 5 Influence of sulfuric acid concentration on manganese leaching rate

### 2.3 浸出温度对锰浸出率的影响

在电解锰渣与绿矾渣质量比 10:1.0、硫酸浓度 1.0 mol/L、浸出时间 1 h、固液比 1:15 g/mL 的条件下,考察浸出温度对锰浸出率的影响,结果见图 6。由图 6 可知,锰的浸出率随温度升高不断升高,但当反应温度大于 50 °C 后,锰的浸出率升高已不明显。原因是随着反应温度的升高,活化分子的碰撞概率加快,使浸出反应的活化能降低,促进了渣中锰的浸出<sup>[17]</sup>,但温度大于 50 °C 后,反应分子已基本被活化,继续升高温度还会增加能耗,因此最佳浸出温度为 50 °C。

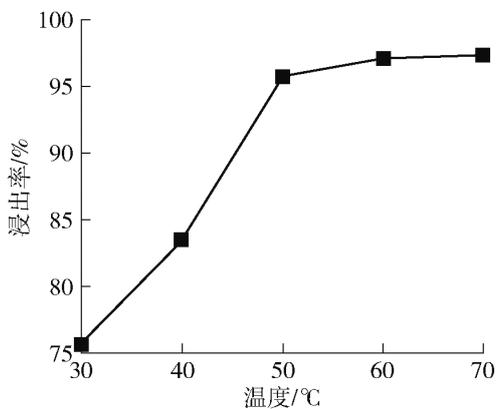


图6 温度对锰浸出率的影响

Fig. 6 Effect of temperature on manganese leaching rate

### 2.4 浸出时间对锰浸出率的影响

在电解锰渣与绿矾渣质量比 10.0:1.0、硫酸浓度 1.0 mol/L、浸出温度 50 °C、固液比 1:15 g/mL 的

条件下,考察浸出时间对锰浸出率的影响,结果见图 7。由图 7 可知,锰的浸出率随时间增加而升高,当浸出时间大于 1.0 h 后,浸出率趋于稳定,因此,最佳浸出时间为 1.0 h。

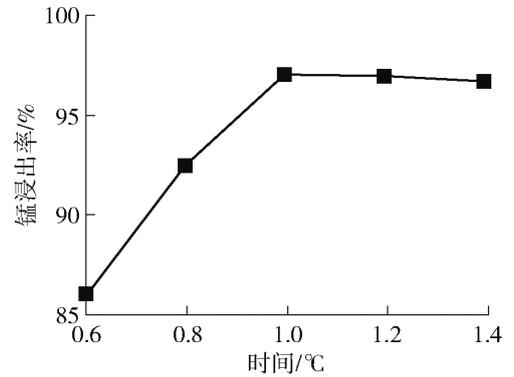


图7 浸出时间对锰浸出率的影响

Fig. 7 Influence of leaching time on manganese leaching rate

### 2.5 固液比对锰浸出率的影响

在电解锰渣与绿矾渣质量比 10.0:1.0、硫酸浓度 1.0 mol/L、浸出温度 50 °C、浸出时间 1 h 的条件下,考察固液比对锰浸出率的影响,结果见图 8。由图 8 可知,随着固液比增大,锰浸出率逐渐上升,当固液比达到 1:15 g/mL 后,锰浸出率逐渐稳定。这是因为固液比较大时,溶液的黏度小,锰离子的浓度低,有利于锰的浸出;当固液比达到 1:15 g/mL 后,电解锰渣中锰已基本被浸出,且固液比过大,会导致电解锰渣中硫酸钙溶解<sup>[18]</sup>,增大硫酸的消耗。因此确定固液比为 1:15 g/mL。

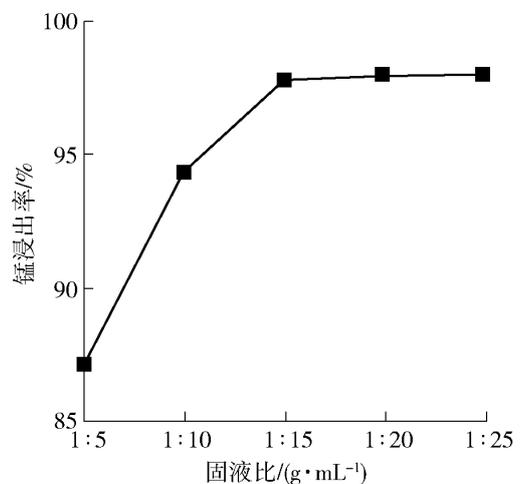


图8 固液比对锰浸出率的影响

Fig. 8 Effect of solid-liquid ratio on manganese leaching rate

### 2.6 综合验证试验

根据单因素确定的最佳试验条件,电解锰渣与绿矾渣质量比 10.0:1.0、浸出温度 50 ℃、硫酸浓度 1.0 mol/L、浸出时间 1.0 h、固液比 1:15 g/mL,在硫酸体系下协同浸出钛白绿矾渣和电解锰渣。

试验数据表明,电解锰渣中锰的浸出率达到 98.67%;得到的残渣经洗涤、烘干处理后进行 XRD 表征,结果见图 9。残渣与电解锰渣的化学成分对比见表 3。由图 9 可知,浸出后电解锰渣的 Mn 特征峰几乎消失,说明绿矾渣中的 Fe<sup>2+</sup> 可有效还原高价锰,并使其从电解锰渣被浸出。由于初次浸出液中的 Mn<sup>2+</sup> 浓度较低,可以将浸出液循环使用,以减少硫酸消耗,多次循环后可获得 Mn<sup>2+</sup> 浓度大于 20 g/L 的浸出液后,可以返回锰矿浸出工序配槽或进行除杂处理,得到较纯的硫酸锰溶液。

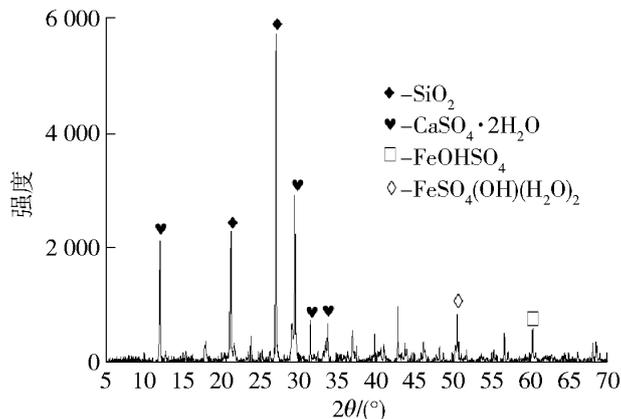


图 9 电解锰渣残渣和原样的 XRD 图谱

Fig.9 XRD pattern of the electrolytic manganese residue and the original after orthogonal treatment

表 3 电解锰渣主要化学成分(质量分数)

Table 3 Balance table of main chemical composition (mass fraction) of electrolytic manganese slag %

分析项	Mn	Ca	Mg	Fe	S	Si
电解锰渣	4.75	13.37	4.24	17.50	22.48	11.83
浸出渣	0.63	13.21	5.35	18.50	23.13	12.52

电解锰经过钛白绿矾渣协同酸性浸出后,浸出渣的主要成分为 SiO<sub>2</sub>、CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O、FeOHSO<sub>4</sub> 等,渣中铁含量增加,锰含量大幅降低,有利于用于生产强度高、防渗透能力好、生产能耗低的高铁硫铝酸盐水泥。目前国内的电解锰渣主要堆存在渣场,企业环保压力大,本试验可为企业提高有价金属回收率、实

现电解锰资源化利用提供可靠的依据。

### 3 浸出动力学

电解锰渣的浸出反应属于典型的固-液反应。基于缩核模型对反应的浸出剂和物料之间的动态平衡,浸出反应可能受到以下几个过程的控制:外扩散控制、界面化学反应控制、内扩散-界面化学联合控制,3 种模型的浸出率  $x$  与反应时间  $t$  之间的关系分别见式(5)~(7)<sup>[19]</sup>。

$$x = k_1 t \tag{5}$$

$$1 - (1 - x)^{1/3} = k_2 t \tag{6}$$

$$1 - 2x/3 - (1 - x)^{2/3} = k_3 t \tag{7}$$

式中: $k_1$ 、 $k_2$ 、 $k_3$  分别表示 3 种模型浸出过程中的表观速率常数, min<sup>-1</sup>;  $t$  为反应时间, min;  $x$  为金属浸出率, %。

#### 3.1 拟合动力学方程

液-固反应通常受界面化学反应控制、内扩散-界面化学联合控制,为了确定浸锰的控制步骤,在 50 ℃、不同浸出时间的条件下,分别用式(5)、(6)、(7)拟合锰的浸出率,结果如图 10 所示。由图 10 看出,式(7)曲线的拟合度明显比式(6)曲线的拟合度高,因此初步判定浸出反应过程受内扩散-界面化学联合控制。

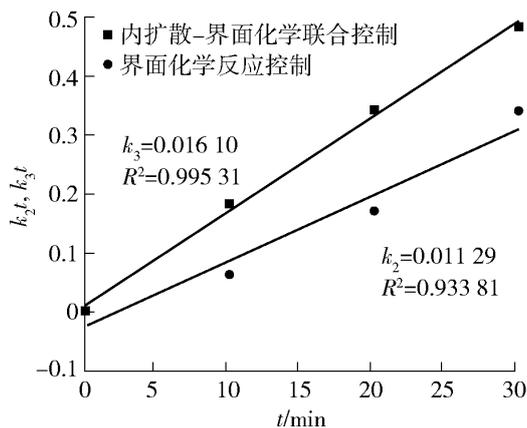


图 10 界面化学反应控制、内扩散-界面化学联合控制动力学拟合曲线

Fig.10 Kinetic fitting curve of interfacial chemical reaction control and diffusion-interfacial chemical joint control

在不同浸出温度分别进行浸出试验,将不同温度条件下锰的浸出率代入内扩散-界面化学联合控制动力学模型,计算各截距、相关系数  $R^2$ ,结果如图 11 所示。图 11 表明,在 303 ~ 343 K 之间,  $1 - 2x/3$

$3 - (1 - x)^{2/3}$  对时间  $t$  具有显著线性关系, 不同温度对应的相关系数  $R^2$  均大于 0.95。表明电解锰渣中锰的浸出率是受内扩散-界面化学联合控制。

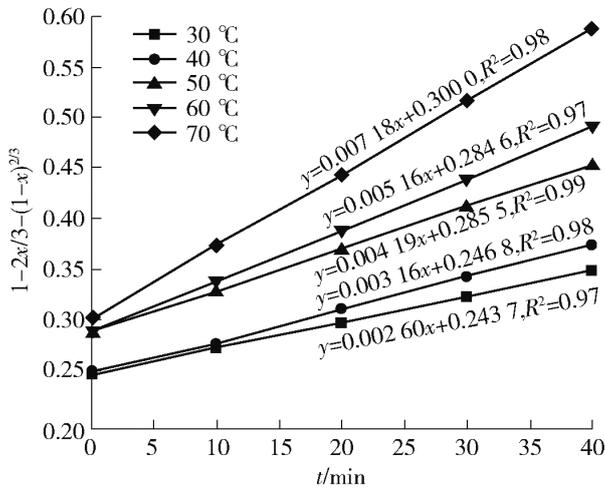


图 11 不同温度下  $1 - 2x/3 - (1 - x)^{2/3}$  与时间  $t$  的关系

Fig. 11 Relationship between  $1 - 2x/3 - (1 - x)^{2/3}$  and time  $t$  at different temperatures

图 11 中直线斜率即为反应速率常数  $k$ , 其与温度的关系满足阿伦尼乌斯方程, 见式(8)。

$$k = A \exp[-E_a / (RT)] \quad (8)$$

对方程两边取对数, 可得式(9)。

$$\ln k = \ln A - E_a / (RT) \quad (9)$$

式中:  $A$  为频率因子;  $E_a$  为表观活化能, kJ/mol;  $R$  为摩尔气体常数, 取  $8.314 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$ ;  $T$  为浸出温度, K。

以  $1/T$  为横坐标对  $\ln k$  作图, 结果如图 12 所示。由图 12 确定表观活化能  $E_a$  为  $40.468 \text{ kJ/mol}$ , 频率因子  $A$  为  $1.992$ 。

综上所述, 钛白绿矾渣在硫酸体系浸出电解锰渣中锰的浸出过程可以用收缩核模型描述; 锰拟合方程为  $y = -4.4870x + 7.6021$ ,  $R^2$  为  $0.99$ , 表观活化能为  $40.468 \text{ kJ/mol}$ , 频率因子为  $1.992$ 。当浸出反应受内扩散-界面化学联合控制时表观活化能一般为  $12 \sim 42 \text{ kJ/mol}$ <sup>[20]</sup>。因此, 钛白绿矾渣在硫酸体系浸出电解锰渣中锰过程由受内扩散-界面化学联合控制比较合理。

电解锰渣中浸出锰的宏观动力学方程表达为式(10)。

$$1 - 2x/3 - (1 - x)^{2/3} = 1.992 \exp(-40.468/RT) t \quad (10)$$

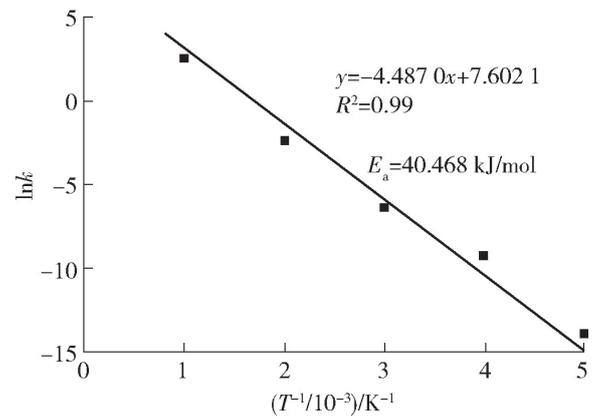


图 12  $\ln k$  与  $T^{-1}$  的线性关系拟合曲线

Fig. 12 Fitting curve of linear relationship between  $\ln k$  and  $T^{-1}$

## 4 结论

采用硫酸体系对钛白绿矾渣和电解锰渣进行协同浸出, 探索其资源化利用的最优工艺参数, 并对浸出动力学进行了分析, 得到以下结论。

1) 浸出的最佳工艺参数为电解锰渣和绿矾渣质量比  $10.0 : 1.0$ 、浸出温度  $50 \text{ }^\circ\text{C}$ 、硫酸浓度  $1.0 \text{ mol/L}$ 、浸出时间  $1.0 \text{ h}$ 、固液比  $1 : 15 \text{ g/mL}$ , 在此条件下, 锰的浸出率达到  $98.67\%$ 。

2) 浸出渣的主要成分为  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{FeOHSO}_4$  等, 可用作高铁硫铝酸盐水泥原料, 从而实现电解锰渣、钛白绿矾的资源化利用, 对提高企业效益, 减轻环保压力具有重要意义。

3) 浸出过程可以用收缩核模型描述, 表观活化能为  $40.468 \text{ kJ/mol}$ , 浸出过程受内扩散-界面化学联合控制, 宏观动力学方程为  $1 - 2x/3 - (1 - x)^{2/3} = 1.992 \exp(-40.468/RT) t$ 。

### [参考文献]

- 常征. 锰三角地区电解锰压渣渣高温可控脱硫生产活性微粉项目经济效益与社会效益分析[J]. 地质与勘探, 2020, 56(4): 845-851.  
CHANG Zheng. Economic and social benefits of the project of producing active micropowder from electrolytic manganese slag through high-temperature desulfurization and activation in manganese triangle area[J]. Geology and Exploration, 2020, 56(4): 845-851.
- 孙俊, 饶帅, 王东兴, 等. 硫酸-方铅矿体系高效浸出电解锰渣[J]. 中南大学学报(自然科学版), 2021, 52(11): 3800-3812.  
SUN Jun, RAO Shuai, WANG Dongxing, et al. High-efficiency leaching of electrolytic manganese residues in sulfuric acid-galena

- system[J]. Journal of Central South University ( Science and Technology), 2021, 52(11): 3800 – 3812.
- [3] 孙燕, 蓝际荣, 郭莉, 等. 利用电解锰渣制备 As(Ⅲ) 吸附材料及性能研究[J]. 化工学报, 2019, 70(6): 2377 – 2385. SUN Yan, LAN Jirong, GUO Li, et al. Preparation of As(Ⅲ) adsorbent material by electrolytic manganese slag and its properties[J]. CIESC Journal, 2021, 52(11): 3800 – 3812.
- [4] 叶芬, 成昊, 徐丽, 等. 利用电解锰渣制备轻质多孔陶瓷块状材料的研究[J]. 无机盐工业, 2018, 50(10): 62 – 65. YE Fen, CDENG Hao, XU Li, et al. Study on preparation of porous lightweight ceramic mass material with electrolytic manganese residue[J]. Inorganic Chemicals Industry, 2018, 50(10): 62 – 65.
- [5] 兰家泉, 王槐安. 电解金属锰生产废渣为农作物利用的可行性[J]. 中国锰业, 2006(4): 23 – 25. LAN Jiaquan, WANG Huaian. Waste dregs of EMM for usage of crops[J]. China Manganese Industry, 2006(4): 23 – 25.
- [6] 孙俊, 饶帅, 王东兴, 等. 硫酸-方铅矿体系高效浸出电解锰渣[J]. 中南大学学报(自然科学版), 2021, 52(11): 3800 – 3812. SUN Jun, RAO Shuai, WANG Dongxing, et al. High-efficiency leaching of electrolytic manganese residues in sulfuric acid-galena system[J]. Journal of Central South University ( Science and Technology), 2021, 52(11): 3800 – 3812.
- [7] 王鹏星, 祝楚微, 汪玉碧, 等. 电解锰渣有价元素回收及有害物质处理技术研究进展[J]. 化工矿物与加工, 2022, 51(7): 1 – 9. WANG Pengxing, ZHU Chuwei, WANG Yubi, et al. Research progress of the technology for recovery of the valuable elements from electrolytic manganese slag and processing hazardous substances[J]. Industrial Minerals & Processing, 2022, 51(7): 1 – 9.
- [8] 蓝际荣, 孙燕, 潘滢, 等. 球磨与助剂强化选择性回收电解锰渣中的锰[J]. 中国有色金属学报, 2019, 29(8): 1749 – 1755. LAN Jirong, SUN Yan, PAN Ying, et al. Ball milling and auxiliary enhancement for selective recovery of manganese in EMRS [J]. Journal of Central South University ( Science and Technology), 2019, 29(8): 1749 – 1755.
- [9] 陈红亮, 张玉涛, 张秋云, 等. 酸法还原浸出电解锰渣中锰和铁的工艺条件和动力学分析[J]. 硅酸盐通报, 2017, 36(8): 2844 – 2849. CHEN Hongliang, ZHANG Yutao, ZHANG Qiuyun, et al. Technology conditions and kinetics analysis of manganese and iron ions leaching from electrolytic manganese residue by acid reduction [J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2017, 36(8): 2844 – 2849.
- [10] 杨晓红, 向欣, 薛希仕. 电解锰渣酸浸实验条件探究[J]. 硅酸盐通报, 2018, 37(7): 2326 – 2330. YANG Xiaohong, XIANG Xin, XUE Xishi. Study on acid leaching experimental conditions of electrolytic manganese residue [J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2018, 37(7): 2326 – 2330.
- [11] 王星敏, 徐龙君, 胥江河, 等. 电解锰渣中锰的浸出条件及特征[J]. 环境工程学报, 2012, 6(10): 3757 – 3761. WANG Xingmin, XU Longjun, XU Jianghe, et al. Leaching conditions and characteristics of manganese from electrolytic manganese residue Chinese [J]. Journal of Environmental Engineering, 2012, 6(10): 3757 – 3761.
- [12] SHU Jiancheng, LIU Renlong, LIU Zuohua, et al. Enhanced extraction of manganese from electrolytic manganese residue by electrochemical [J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2016, 780: 32 – 37.
- [13] 毕胜. 近年中国钛白粉行业基本状况及发展展望[J]. 钢铁钒钛, 2021, 42(2): 1 – 4. BI Sheng. Status of titanium dioxide industry in China and the development prospect[J]. Iron Steel Vanadium Titanium, 2021, 42(2): 1 – 4.
- [14] 纪利春. 硫酸法钛白副产物绿矾的资源化利用现状[J]. 无机盐工业, 2020, 52(5): 11 – 17. JI Lichun. Present status of resource utilization of by-product green vitriol from titanium dioxide production by sulfuric acid method[J]. Inorganic Chemicals Industry, 2020, 52(5): 11 – 17.
- [15] ZHANG Xingran, LIU Zuohua, WU Xibin, et al. Electric field enhancement in leaching of manganese from low-grade [J]. Journal of electroanalytical chemistry, 2017, 788: 165 – 174.
- [16] 杨晓红, 赵东雨, 薛希仕, 等. 电解锰渣中锰的浸出试验研究[J]. 湿法冶金, 2022, 41(2): 133 – 136. YANG Xiaohong, ZHAO Dongyu, XUE Xishi, et al. Leaching of manganese from electrolytic manganese residue [J]. Hydrometallurgy of China, 2022, 41(2): 133 – 136.
- [17] 曾涛, 邓志敢, 张帆, 等. 硫酸浸出锌窑渣过程中铜的浸出行为及动力学研究[J]. 中南大学学报(自然科学版), 2020, 51(6): 1489 – 1500. ZENG Tao, DENG Zhigan, ZHANG Fan, et al. Research of leaching behavior and kinetics of copper during process of leaching zinc waelz slag by waste acid [J]. Journal of Central South University (Science and Technology), 2020, 51(6): 1489 – 1500.
- [18] 朱利文, 王力. 生石膏在不同溶液中的溶解性能研究[J]. 现代矿业, 2009, 25(8): 44 – 46. ZHU Liwen, WANG Li. Research on solubility properties of plaster stone in different solutions [J]. Modern Mining, 2009, 25(8): 44 – 46.
- [19] 李学鹏, 刘大春, 王娟. 低含镉浸出渣中镉的氧压酸浸实验及动力学研究[J]. 中南大学学报(自然科学版), 2018, 49(8): 1869 – 1877. LI Xuepeng, LIU Dachun, WANG Juan. Experimental and kinetic study on oxygen pressure acid leaching of indium from low-content indium-containing leaching residue [J]. Journal of

Central South University (Science and Technology), 2018, 49 (8): 1869 - 1877.

[20] 王瑞. 电解锰渣电场强化浸锰研究[D]. 绵阳: 西南科技大学, 2021.

WANG Rui. Manganese electric enhanced leaching from electrolytic manganese residues [D]. Mianyang: Southwest University of Science and Technology, 2021.

## Synergistic leaching of titanium alumslag and electrolytic manganese slag

WEN Meina<sup>1</sup>, WU Yuanhua<sup>2</sup>, YE Youming<sup>1</sup>, ZENG Jun<sup>1</sup>, XIE Xuezheng<sup>1</sup>

(1. College of Food and Biochemical Engineering, Guangxi Normal University of Science and Technology, Laibin 546100, China;

2. Guangxi Guiliu New Materials Co. Ltd., Liuzhou 545616, Guangxi)

**Abstract:** Guangxi is an important production base of electrolytic manganese dioxide and titanium dioxide in China. The treatment of electrolytic manganese slag and titanium alum slag has always been a difficult problem restricting the development of the two industries. Since the ferrous sulfate of titanium alum slag can be used as a reducing agent to leach  $MnO_2$  from electrolytic manganese slag, the manganese leaching test of electrolytic manganese slag in sulfuric acid system was carried out in this study. The effects of the ratio of electrolytic manganese slag to titanium alum slag, leaching temperature, sulfuric acid concentration, leaching time and solid-liquid ratio on the leaching rate of manganese were investigated, and the leaching reaction kinetics was analyzed. The results showed that under the conditions of mass ratio of electrolytic manganese slag to green alum slag 10:1.0, leaching temperature 50 °C, sulfuric acid concentration 1.0 mol/L, leaching time 1.0 h and solid-liquid ratio 1:15 g/m, the leaching rate of manganese reached 98.67%. The apparent activation energy of the reaction was 40.49 kJ/mol, which indicated that the leaching was controlled by internal diffusion-interfacial reaction. The macroscopic kinetic equation of manganese leaching process was also determined according to the linear fitting results. This study provides a reference for the recovery of manganese from electrolytic manganese slag and the resource utilization of electrolytic manganese slag and titanium alum slag, and has practical significance for the reduction and disposal of solid waste.

**Key words:** electrolytic manganese slag; titanium alum slag; ferrous sulfate reduction; sulfuric acid leaching; manganese resource recovery; utilization of solid waste; solid waste reduction

## 中国恩菲承建的阿斯马拉铜金多金属矿项目开工

12月2日,中国恩菲工程技术有限公司承建的厄立特里亚阿斯马拉铜金多金属矿项目铜锌选厂磨矿车间举行开工仪式,标志着该项目正式进入基建期。

中国恩菲承担阿斯马拉铜金多金属矿项目的设计和其金浸出厂、铜锌选矿厂、尾矿库的设备供货及施工工作。该项目包括埃巴多哈(Emba Derho)、迪巴瓦(Debarwa)、阿迪纳法斯(Adi Nefas)、古泊(Gupo)4个矿区,其中,3个矿为露天矿、1个矿为地下矿,金浸出选矿厂规模50万吨/年,铜锌选矿厂规模400万吨/年,建成后将成为厄立特里亚规模最大的多金属矿山。针对该项目采选难度大的特点,中国恩菲将充分运用多金属矿露天地下联合采矿和复杂多金属矿选矿技术优势,帮助当地高效开发有色金属资源。

(资料来源:中国恩菲)