



二氧化锰矿分解连二硫酸锰及动力学

丁 林, 杨 林, 王 成, 姚 露, 蒋文举, 江 霞

(四川大学 建筑与环境学院 国家烟气脱硫工程技术研究中心, 成都 610065)

摘 要: 氧化锰矿脱硫是一种新型大气污染控制协同硫资源化脱硫技术, 但脱硫过程中除生成 MnSO_4 外, 还会生成副产物 MnS_2O_6 , 影响脱硫浆液的资源化利用。本文以 MnO_2 矿为原料, 研究了脱硫锰浆中低浓度 MnS_2O_6 的强化分解过程, 讨论了 MnS_2O_6 浓度、反应时间、反应温度、硫酸浓度和锰矿投加量等关键反应条件对 MnS_2O_6 分解的影响。并对 MnO_2 矿强化氧化分解 MnS_2O_6 进行了动力学分析。结果表明: MnO_2 矿强化氧化分解 MnS_2O_6 的表观反应级数为 2, 反应活化能为 74.8 kJ/mol , 属于化学反应控制过程。

关键词: 锰矿脱硫; 连二硫酸锰(MnS_2O_6); MnO_2 矿; 氧化分解; 动力学

文章编号: 1004-0609(2020)-10-2475-07

中图分类号: X506; TQ031.7

文献标志码: A

近年来, 基于大气污染控制的氧化锰矿脱硫的硫资源化技术得到了快速发展^[1-4], 它主要是利用烟气中 SO_2 与 MnO_2 通过氧化还原反应生成 MnSO_4 , 实现烟气中 SO_2 的脱除, 同时, 实现锰矿粉中锰组分的浸出, 反应过程如式(1)和(2)所示。然而, 氧化锰矿脱硫反应过程将产生一种无法避免的副产物连二硫酸锰(MnS_2O_6)(见式(3))。

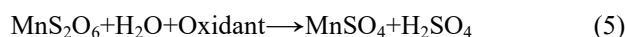


脱硫浆液中 MnS_2O_6 的存在对脱硫液的资源化利用具有巨大的影响, 如生产硫酸锰产品时易共结晶进入产品, 导致产品纯度降低、外观色度变差和易结块等问题。而将其用于生产电解金属锰时, MnS_2O_6 的存在对电解上板具有抑制作用, 研究表明电解中性液中 MnS_2O_6 的浓度高于 5 g/L 时即无法实现电解上板^[5-6]。因此, 控制氧化锰矿脱硫液中 MnS_2O_6 浓度对脱硫浆液的资源化利用至关重要。

MnS_2O_6 是脱硫过程中 SO_2 的不完全氧化产物, 具有一定的化学不稳定性, 在强酸或高温条件下 MnS_2O_6 可以通过歧化反应分解为 MnSO_4 和 SO_2 :



有研究发现^[7], 连二硫酸根也可被直接氧化生成硫酸(见式(5))。



孙维义等^[7]对软锰矿浆烟气同步脱硫脱硝尾液中连二硫酸锰分解特性进行了研究, 结果表明, MnS_2O_6 分解速率随 H_2SO_4 浓度、 MnS_2O_6 浓度和温度的升高而增大, 随 MnSO_4 浓度的增大而减小。但是, 该研究所使用的是高初始浓度 MnS_2O_6 (约 34 g/L)脱硫液。而对于 MnS_2O_6 初始浓度较低($\leq 10 \text{ g/L}$)情况下如何加快 MnS_2O_6 氧化分解并实现其深度去除的研究还鲜见报道。

MnO_2 本身即是一种优异的氧化剂, 如果将天然 MnO_2 用于高效氧化去除 MnS_2O_6 , 将极大地降低技术成本。然而, 目前关于 MnO_2 , 特别是关于含 MnO_2 矿消除 MnS_2O_6 的研究较少^[8-9], 有关动力学的研究仍旧匮乏。因此, 本研究以天然 MnO_2 矿为氧化剂, 系统研究了 MnS_2O_6 不同初始浓度、反应温度、反应时间、硫酸浓度和矿粉投加量等工艺参数对 MnO_2 氧化分解 MnS_2O_6 性能的影响, 并对该反应过程的反应动力学进行了全面分析, 以期氧化锰矿脱硫技术的工程化推广应用提供技术支持。

基金项目: 国家重点研发计划资助项目(2018YFC0213405)

收稿日期: 2019-09-20; 修订日期: 2020-07-20

通信作者: 杨 林, 副研究员, 博士; 电话: 028-85403016; E-mail: andyyiyin@scu.edu.cn, evanlinyang@sina.com

1 实验

1.1 主要材料、试剂和仪器

主要材料、试剂：含 MnS_2O_6 的锰矿浆脱硫浆液是由课题组自建的锰浆烟气脱硫中试系统制得。试验所用 MnO_2 矿产自加蓬共和国，成分分析结果表明其全锰含量为 40.35%，其锰组分主要以 $\delta\text{-MnO}_2$ 形态存在。实验过程中用到的 H_2SO_4 、 I_2 、 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和 CH_3COOH 试剂均为分析纯，由成都科龙化学品有限公司生产，使用前不再做前处理。实验研究所用仪器设备主要有 AUY120 型分析天平、DL-101S 型集热式恒温加热磁力搅拌器、DL-1 型电子万用炉和 G-100S 型超声波清洗机。

1.2 实验方法

1.2.1 MnS_2O_6 分解

自制脱硫液中 MnS_2O_6 初始浓度大于 15000 mg/L。实验时通过稀释处理得到设定浓度的含 MnS_2O_6 脱硫液，为保证浆液性质统一，稀释后浆液通过添加 $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 调节 Mn^{2+} 浓度一致，稀硫酸用于调节浆液 pH。

取 50 mL 含 MnS_2O_6 脱硫液置于 100 mL 锥形瓶中，然后加入一定量的硫酸，搅拌均匀后将锥形瓶迅速转移至磁力搅拌恒温水浴中。迅速加入指定量的 MnO_2 矿然后密封，于恒温水浴、200 r/min 磁力搅拌条件下反应。反应一定时间后，取适量反应液并过滤，测定滤液中 MnS_2O_6 的剩余浓度。 MnS_2O_6 分解率按式(6)所示进行计算：

$$\eta = \frac{(\rho_0 - \rho_i)}{\rho_0} \times 100\% \quad (6)$$

式中： η 为 MnS_2O_6 的分解率(%)； ρ_0 和 ρ_i 为 MnS_2O_6 的初始和剩余浓度(mg/L)。

1.2.2 MnS_2O_6 浓度测定

采用蒸馏-碘量法测定样品的 MnS_2O_6 浓度^[10]。具体为：待测样品加硫酸后加热，样品中 MnS_2O_6 受热分解生成 SO_2 。以 N_2 为载气，碘液为吸收液，淀粉为指示剂，吸收样品分解产生的 SO_2 。吸收液以 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准溶液滴定，同时做空白对照实验。 MnS_2O_6 的浓度计算如式(7)所示：

$$\rho_{\text{MD}} = \frac{[V_{\text{c1}} - (V_1 - V_0)]c \times 216.08}{V_{\text{r}}} \times 10^3 \quad (7)$$

式中： ρ_{MD} 为 MnS_2O_6 浓度(mg/L)； V 为主、副吸收

瓶中碘标准体积(mL)； c_1 碘标准溶液浓度(mol/L)； V_0 为空白样消耗硫代硫酸钠标准溶液(mL)； V_1 为样品滴定硫代硫酸钠标准溶液体积(mL)； c 为硫代硫酸钠标准溶液浓度(mol/L)； V_{r} 为反应液取样体积(mL)。

2 结果与讨论

2.1 MnO_2 矿分解 MnS_2O_6 工艺研究

2.1.1 初始浓度对 MnS_2O_6 分解的影响

配制初始浓度分别为 4000、6000、8000、10000 和 12000 mg/L 的含 MnS_2O_6 脱硫溶液，分别取 50 mL 于 100 mL 锥形瓶，然后依次加入 10.0 g 的 MnO_2 矿，硫酸浓度为 1.4 mol/L，于 90 °C 恒温条件下反应。不同 MnS_2O_6 初始浓度下 MnS_2O_6 剩余浓度随时间的变化如图 1 所示。

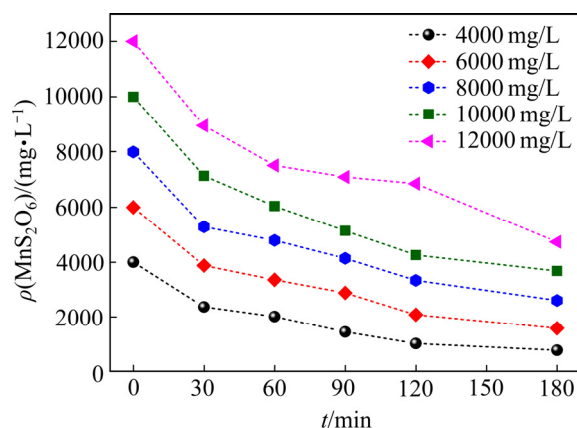


图 1 不同初始浓度下 MnS_2O_6 浓度随时间的变化情况

Fig. 1 MnS_2O_6 concentration varied with reaction time under different initial concentrations of MnS_2O_6

由图 1 可知，在不同初始浓度下， MnS_2O_6 表现出相近的分解动力学行为，在初始的 30 min 内反应速率较快， MnS_2O_6 浓度迅速降低，然后随着反应时间的延长逐渐减缓。这是因为随着反应过程的持续，溶液中 H^+ 的消耗会影响锰矿表面的电负性^[11]， MnS_2O_6 的氧化分解速率减慢。随着 MnS_2O_6 初始浓度的增大， MnS_2O_6 的分解效率逐渐降低，但 MnS_2O_6 的绝对氧化去除量逐渐升高。这是因为高浓度条件下反应的传质动力更大，更多的 MnS_2O_6 分子可以参与到分解反应中。而分解率的降低主要是由于在其他反应条件相同的条件下，初始反应物总量显著大于有效参与反应的部分。

2.1.2 硫酸浓度对 MnS_2O_6 分解的影响

配制 MnS_2O_6 初始浓度为 8000 mg/L 的含 MnS_2O_6

脱硫溶液,分别取 50 mL 于 100 mL 锥形瓶中并加入 10.0 g 的 MnO_2 矿,然后分别加入 1.0、1.2、1.4、1.6 和 1.8 mol/L 的硫酸,于 90 °C 恒温反应。不同硫酸浓度下 MnS_2O_6 浓度随时间的变化如图 2 所示。随着硫酸浓度的增大, MnS_2O_6 的分解率逐渐升高,当硫酸浓度由 1.0 mol/L 提升到 1.8 mol/L 时, MnS_2O_6 的分解率由 56.7% 升高至 82.9%。这是因为 MnO_2 氧化能力与脱硫液 pH 值密切相关,硫酸浓度增大使 MnO_2 的表面氧化能力增强,进而强化了 MnS_2O_6 氧化分解^[11-12]。同时,低 pH 反应条件下还能有效加速 MnS_2O_6 的自分解过程,多途径提高 MnS_2O_6 的氧化分解速率。

2.1.3 反应温度对 MnS_2O_6 分解的影响

配制 MnS_2O_6 初始浓度为 8000 mg/L 的含 MnS_2O_6 脱硫溶液,分别取 50 mL 于 100 mL 锥形瓶中,加入 10.0 g MnO_2 矿和 1.4 mol/L 硫酸,于 60、70、80、90 和 100 °C 恒温 and 磁力搅拌下反应。不同反应温度下 MnS_2O_6 剩余浓度随时间的变化如图 3 所示。由图 3

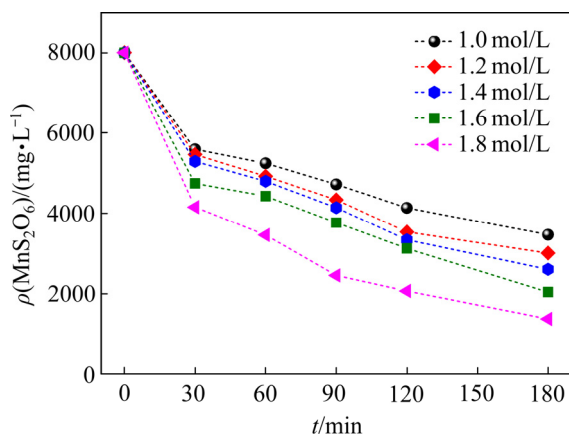


图 2 不同硫酸浓度下 MnS_2O_6 浓度随时间的变化情况

Fig. 2 MnS_2O_6 concentration varied with reaction time under different H_2SO_4 contents

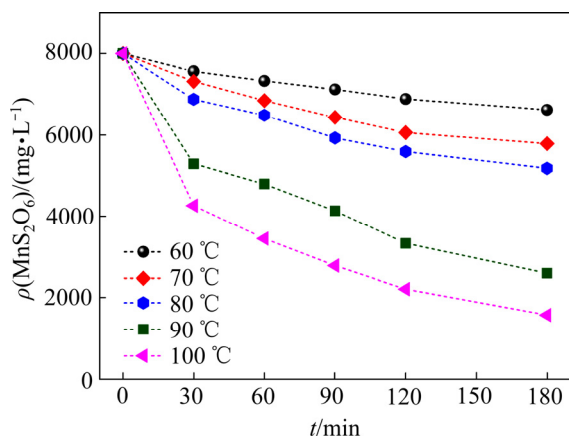


图 3 不同温度下 MnS_2O_6 浓度随时间的变化情况

Fig. 3 MnS_2O_6 concentration varied with reaction time at different temperatures

可知,随着反应温度的升高, MnS_2O_6 的剩余浓度逐渐下降。当温度低于 80 °C 时, MnS_2O_6 的分解速率随反应温度的升高变化缓慢。当反应温度高于 80 °C 时, MnS_2O_6 分解速率快速升高。这是因为 MnS_2O_6 的分解是一个吸热反应,升高温度有助于加速 MnS_2O_6 的分解。此外,较高的反应温度也有助于强化 MnO_2 氧化反应过程和反应活性^[11]。两者共同作用实现 MnS_2O_6 分解效率的提升。

2.1.4 MnO_2 矿投加量对 MnS_2O_6 分解的影响

配制 MnS_2O_6 初始浓度为 8000 mg/L 的含 MnS_2O_6 脱硫溶液,取 50 mL 置于 100 mL 锥形瓶中,分别加入 0、5.0、7.5、10.0、12.5 和 15.0 g 的 MnO_2 矿,然后再加入 1.8 mol/L 的浓硫酸,于 90 °C 恒温,磁力搅拌反应。不同 MnO_2 矿投加量时 MnS_2O_6 的剩余浓度随时间的变化如图 4 所示。由图 4 可知,不投加 MnO_2 矿时 MnS_2O_6 的分解率只有 55.5%。随着 MnO_2 矿投加量的增加, MnS_2O_6 的分解率也呈升高趋势,但 MnO_2 矿的投加量对 MnS_2O_6 的分解作用影响较为微弱。当投加量高于 10 g 后, MnS_2O_6 的分解率在 80.0% 基本保持不变。 MnO_2 矿投加量的影响较小是由于其投加量本就远大于理论需要量,此时 MnS_2O_6 的分解过程为化学反应控制,因此,增加 MnO_2 矿的投加量对 MnS_2O_6 的影响较为微弱。

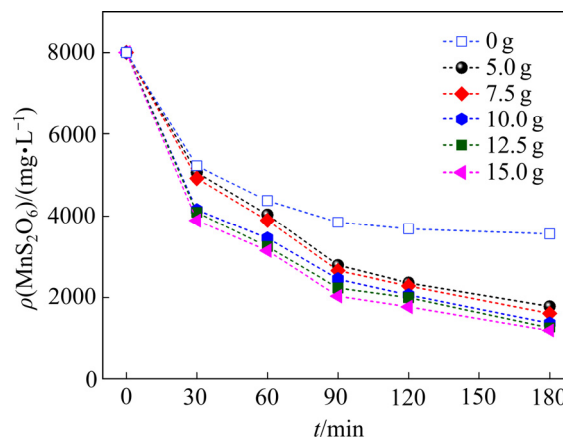


图 4 不同 MnO_2 矿投加量 MnS_2O_6 浓度随时间的变化

Fig. 4 MnS_2O_6 concentration varied with reaction time under different MnO_2 ore dosages

2.2 MnS_2O_6 分解动力学研究

2.2.1 动力学模型

反应动力学描述了反应过程中反应物的反应速率,这一速率决定了工程应用时反应装置的停留时间和设备尺寸,对于大规模建设具有重要的实际意义。为更好地了解 MnO_2 矿分解 MnS_2O_6 反应机理以及

MnS₂O₆ 初始浓度、硫酸浓度、MnO₂ 矿投加量和温度等因素对反应速率的影响,反应动力学研究至关重要。

MnO₂ 矿分解 MnS₂O₆ 的反应速率方程可以用指数经验模型表示:

$$-\frac{d\rho_1}{dt}=k_1\rho_1^n$$

(8)

式中: t 为反应时间(min); ρ_1 为 MnS₂O₆ 的浓度(mg/L); k_1 为反应速率常数; n 为 MnS₂O₆ 的表现反应级数。

由于 MnS₂O₆ 的含量变化受到其他反应条件的影响, 故式(8)可以改写为如式(9)的形式^[13-14]:

$$-\frac{d\rho_1}{dt}=k_1\rho_1^n=kc_2^m\rho_1^n\rho^p$$

(9)

其中:

$$k_1=kc_2^m\rho^p$$

(10)

式中: c_2 为硫酸浓度(mol/L); ρ 为 MnO₂ 的投加量(g/L); m 为硫酸的表现反应级数; p 为 MnO₂ 的表现反应级数。

2.2.2 分解动力学研究

基于式(8),采用最小二乘法拟合处理图 1 所示数据,结果如图 5 所示,相关系数见表 1。当 $n=2$ 时,式(8)可以较好地描述不同 MnS₂O₆ 初始浓度下 MnS₂O₆ 分解情况, $\frac{1}{\rho_1}-\frac{1}{\rho_0}$ (ρ_0 表示 MnS₂O₆ 初始浓度)与 t 线性较好。将 $n=2$ 代入式(9)积分可以得到

$$\frac{1}{\rho_1}-\frac{1}{\rho_0}=kc_2^m\rho^p t$$

(11)

基于式(11)对不同硫酸浓度下 MnS₂O₆ 的分解结

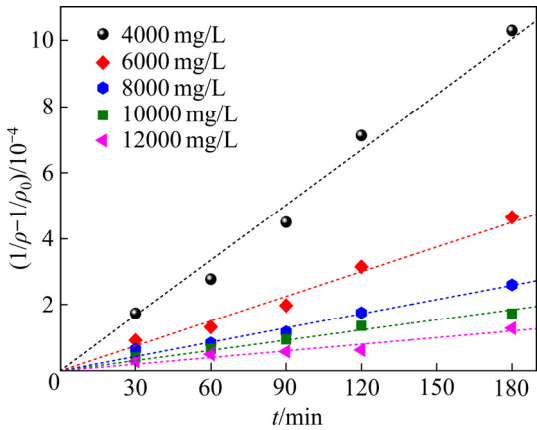


图 5 不同 MnS₂O₆ 浓度下 MnS₂O₆ 的分解动力学
Fig. 5 MnS₂O₆ decomposition kinetics at different initial MnS₂O₆ concentrations

表 1 不同 MnS₂O₆ 初始浓度下 MnS₂O₆ 分解动力学相关系数

Table 1 Kinetic correlation coefficient of MnS₂O₆ decomposition under different initial concentrations

$\rho/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	R_t^2
4000	0.9696
6000	0.9683
8000	0.9755
10000	0.9640
12000	0.9038

果进行处理,结果如图 6 所示,速率常数和相关性系数见表 2。不同硫酸浓度下, $\frac{1}{\rho_1}-\frac{1}{\rho_0}$ 与 t 具有较好的线性相关性,对式(10)两端取对数可得

$$\ln k_1=a+m\ln\rho_2$$

(12)

用式(12)对不同硫酸浓度下的速率常数 k_1 进行处理,得出其关系式为

$$\ln k_1=1.89\ln\rho_2-4.74$$

(13)

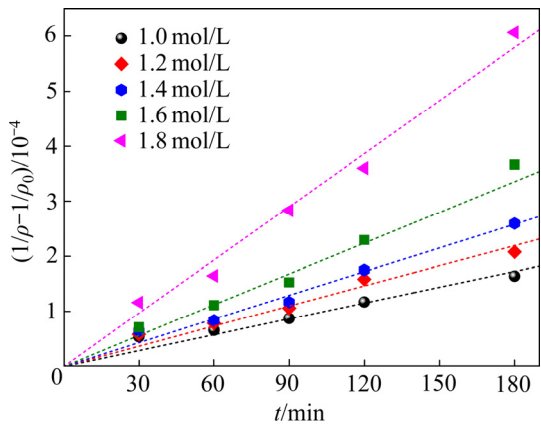


图 6 不同硫酸浓度下 MnS₂O₆ 的分解动力学
Fig. 6 Decomposition kinetics of MnS₂O₆ at different H₂SO₄ contents

表 2 不同硫酸浓度下 MnS₂O₆ 分解动力学的速率常数和相关系数

Table 2 Rate constants and kinetics correlation coefficients of MnS₂O₆ decomposition under different acid contents

$c_2/(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$	k_1	R_t^2
1.0	0.0096	0.9004
1.2	0.0122	0.9479
1.4	0.0143	0.9755
1.6	0.0186	0.9319
1.8	0.0322	0.9822

因此, 得到连二硫酸锰分解反应动力学方程式中硫酸的表观反应级数为 1.89。

对不同 MnO_2 矿投加量实验结果按式(11)处理, 结果如图 7 所示, 速率常数和相关系数见表 3。在不同 MnO_2 矿投加下, $\frac{1}{\rho_1}-\frac{1}{\rho_0}$ 与 t 线性相关性较好, 对式(10)取对数可得

$$\ln k_1 = b + p \ln \rho$$

(14)

利用式(14)对不同 MnO_2 矿投加量下的速率常数 k_1 进行处理得到其关系式为

$$\ln k_1 = 0.44 \ln \rho - 5.75$$

(15)

由此可得动力学方程式中 MnO_2 矿的表观反应级数为 0.44。

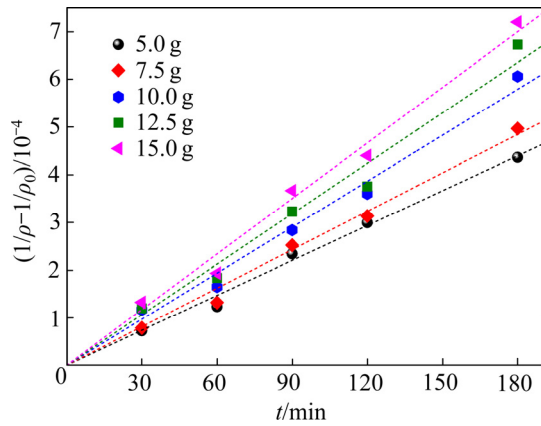


图 7 不同 MnO_2 矿投加量下 MnS_2O_6 的分解动力学

Fig. 7 Decomposition kinetics of MnS_2O_6 with different MnO_2 ore dosages

表 3 不同 MnO_2 矿投加量下 MnS_2O_6 分解动力学的速率常数和相关系数

Table 3 Rate constants and correlation coefficients of decomposition kinetics of MnS_2O_6 under different MnO_2 ore dosages

Addition of MnO_2/g	k_1	R_r^2
5.0	0.0244	0.9904
7.5	0.0269	0.9887
10.0	0.0322	0.9822
12.0	0.0353	0.9744
15.0	0.0389	0.9849

对不同温度下 MnS_2O_6 的分解结果按式(11)处理, 其结果如图 8 所示, 速率常数和相关系数见表 4。不同温度下 $\frac{1}{\rho_1}-\frac{1}{\rho_0}$ 与 t 线性相关性较好, 速率常数 k_1

为 0.0016(60 °C)、0.0030(70 °C)、0.0042(80 °C)、0.0143(90 °C)、0.0278(100 °C), 根据阿伦尼乌斯方程式:

$$\ln k_1 = -\frac{E_a}{RT} + \ln k_0$$

(16)

式中: E_a 为反应表观活化能(kJ/mol); R 为摩尔气体常数(8.314 J/(mol·K)); T 为反应温度(K)。

利用式(16)对不同温度下的速率常数 k_1 进行处理得出其线性关系式为

$$\ln k_1 = -\frac{8992.20}{T} + 20.4$$

(17)

比较式(16)和式(17)可以求出, MnO_2 矿分解 MnS_2O_6 的反应活化能为 74.8 kJ/mol。有研究证明, 反应分子的扩散活化能小于 20.0 kJ/mol, 分子碰撞进行化学反应的活化能一般在 40~400 kJ/mol 之间^[15], 由此说明 MnO_2 矿对 MnS_2O_6 的分解属于化学反应控制, 温度升高会促进 MnO_2 矿与 MnS_2O_6 的反应。

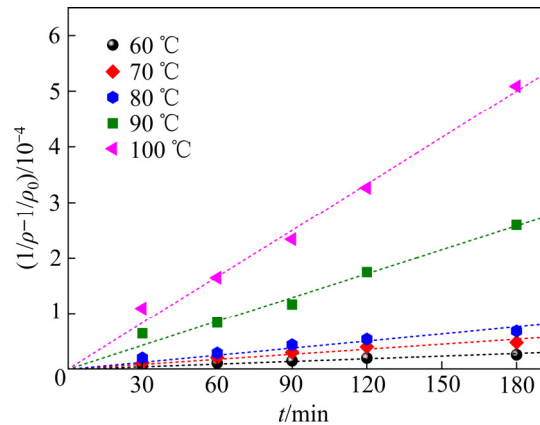


图 8 不同温度下 MnS_2O_6 的分解动力学

Fig. 8 Decomposition kinetics of MnS_2O_6 at different temperatures

表 4 不同温度下 MnS_2O_6 分解动力学的速率常数和相关系数

Table 4 Rate constants and kinetics correlation coefficients of MnS_2O_6 decomposition at different temperatures

Temperature/°C	k_1	R_r^2
60	0.0016	0.9182
70	0.0030	0.9033
80	0.0042	0.8765
90	0.0143	0.9755
100	0.0278	0.9892

3 结论

1) 在 MnS_2O_6 初始浓度较低条件下, 提高反应温度、硫酸浓度以及一定范围内增加 MnO_2 矿投加量, 可加快 MnS_2O_6 的氧化分解, 提高 MnS_2O_6 浓度分解率降低。

2) MnO_2 矿强化氧化分解中, MnS_2O_6 的表现级数为 2, 反应活化能为 74.8 kJ/mol, 属于化学反应控制过程。工程实践中可通过调节液相的硫酸浓度、升温以及投加一定量的 MnO_2 矿可以实现锰矿矿浆烟气脱硫中较低浓度 MnS_2O_6 的去除。

REFERENCES

- [1] 朱晓帆, 蒋文举. 软锰矿脱除烟气中 SO_2 的研究进展[J]. 中国锰业, 2001, 19(2): 10–12.
ZHU Xiao-fan, JIANG Wen-ju. Process and study on removal of SO_2 in flue gas with pyrolusite[J]. China's Manganese Industry, 2001, 19(2): 10–12.
- [2] SUN Wei-yi, DING Sang-lan, ZENG Shan-shan, SU Shi-jun, JIANG Wen-ju. Simultaneous absorption of NO_x and SO_2 from flue gas with pyrolusite slurry combined with gas-phase oxidation of NO using ozone[J]. Journal of hazardous materials, 2011, 192(1): 124–130.
- [3] SUN Wei-yi, SU Shi-jun, WANG Qing-yuan, DING Sang-lan. Lab-scale circulation process of electrolytic manganese production with low-grade pyrolusite leaching by SO_2 [J]. Hydrometallurgy, 2013, 133: 118–125.
- [4] QU Bing, HU Wen-li, DENG Lin, SUN Wei-yi, DING Sang-lan, GAN Zhi-wei, SU Shi-jun. Simultaneous determination of dithionate and sulfate in leaching solution from SO_2 -leaching pyrolusite by ion chromatography[J]. Energy & Fuels, 2016, 30(10): 8561–8566.
- [5] WARD C B. Hydrometallurgical processing of manganese containing materials: The United States, US7951282[P]. 2011–05–19.
- [6] YOU Zhi-xiong, LI Guang-hui, ZHANG Yuan-bo, PENG Zhi-wei, JIANG Tao. Extraction of manganese from iron rich MnO_2 ores via selective sulfation roasting with SO_2 followed by water leaching[J]. Hydrometallurgy, 2015, 156: 225–231.
- [7] 孙维义, 苏仕军, 丁桑岚, 蒋文举, 徐莹. 软锰矿浆烟气同步脱硫脱硝尾液中连二硫酸锰分解特性的研究[J]. 四川大学学报(工程科学版), 2011, 43(3): 166–170.
SUN Wei-yi, SU Shi-jun, DING San-lan, JIANG Wen-ju, XU Ying. Study on the decomposition characteristics of MnS_2O_6 in the tail liquid of simultaneous desulfurization and denitrification of soft manganese pulp flue gas[J]. Journal of Sichuan University (Engineering Science), 2011, 43(3): 166–170.
- [8] QU Bing, DENG Lin, DENG Biao, HE Ke-jie, LIAO Bing, SU Shi-jun. Oxidation kinetics of dithionate compound in the leaching process of manganese dioxide with manganese dithionate[J]. Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis, 2018, 123(2): 743–755.
- [9] 陈建伟, 童张法, 陈志传, 高大明. 粗 MnSO_4 溶液中 MnS_2O_6 的去除条件研究[J]. 环境工程学报, 2011(1): 177–180.
CHEN Jian-wei, TONG Zhang-fa, CHEN Zhi-chuan, GAO Da-ming. Study on conditions for removing MnS_2O_6 from MnSO_4 solution[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2011(1): 177–180.
- [10] SOFFER N. The determination of dithionate, sulphite and sulphate in manganese leach liquors[J]. Analyst, 1961, 86(1029): 843–849.
- [11] 宋垠先. 氧化型锰矿石氧化焦化废水实验研究[D]. 合肥: 合肥工业大学, 2007.
SONG Yin-xian. Study on oxidation of coking wastewater by manganese oxide mineral[D]. Hefei: Hefei University of Technology, 2007.
- [12] FURLANI, PAGNANELLI. Reductive acid leaching of manganese dioxide with glucose: Identification of oxidation derivatives of glucose[J]. Hydrometallurgy, 2006, 81(3): 234–240.
- [13] 王雨红, 雷作敏, 屈欣轲, 黄丽滢, 侯佳敏, 欧阳秋林, 栗海锋. 葡萄糖在氧化锰矿浸出过程中的分解动力学[J]. 中国有色金属学报, 2016, 26(6): 1303–1310.
WANG Yu-hong, LEI Zuo-min, QU Xin-ke, HUANG Li-ying, HOU Jia-min, OUYANG Qiu-lin, LI Hai-feng. Oxidative breakdown kinetics of glucose in process of leaching manganese oxide ore[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2016, 26(6): 1303–1310.
- [14] 崔勃焱. 软锰矿氧化降解焦糖色素反应过程的研究[D]. 南宁: 广西大学, 2009.

- CUI Qing-yan. Study on reaction process of caramel oxidative degradation using pyrolusite as a oxidant[D]. Nanning: Guangxi University, 2009.
- [15] 林智信, 安从俊, 刘 义. 物理化学: 动力学·电化学·表面及胶体化学[M]. 武汉: 武汉大学出版社, 2003.
- LIN Zhi-xin, AN Cong-jun, LIU Yi. Physical chemistry: Kinetics, electrochemistry, surface and colloidal chemistry[M]. Wuhan: Wuhan University Press, 2003.

Decomposition of manganous dithionate with natural MnO_2 ore and kinetics study

DING Lin, YANG Lin, WANG Cheng, YAO Lu, JIANG Wen-ju, JIANG Xia

(College of Architecture and Environment, National Engineering Research Center for Flue Gas Desulfurization, Sichuan University, Chengdu 610065, China)

Abstract: Manganese oxide desulfurization is a new desulfurization technology and coupled with the resource utilization of sulfur simultaneous. However, the desulfurization process has an inevitable byproduct, the manganese dithionate (MnS_2O_6), which affect the following resource utilization. In this study, the natural manganese oxide ore ($\delta\text{-MnO}_2$) strengthened low concentration MnS_2O_6 decomposition was carefully studied. The effects of operation conditions, including the original MnS_2O_6 concentration, reaction time, temperature, slurry acidity and manganese ore addition on decomposition of MnS_2O_6 were discussed, and the kinetics was also analyzed based on these results. The results show that the apparent reaction order of MnS_2O_6 with natural MnO_2 ore is 2, and the activation energy is 74.8 kJ/mol, which is a typically chemical reaction control process.

Key words: manganese oxide ore desulfurization; manganese dithionate (MnS_2O_6); natural MnO_2 ore; oxidation decomposition; kinetics

Foundation item: Project(2018YFC0213405) supported by the National Key Research and Development Program of China

Received date: 2019-09-20; **Accepted date:** 2020-07-20

Corresponding author: YANG Lin; Tel: +86-28-85403016; E-mail: andyyiyin@scu.edu.cn, evanlinyang@sina.com

(编辑 龙怀中)