

NMD 活化制备 ANMD 工艺研究(2)

——NMD 焙烧产物的浸出、歧化

袁明亮, 陈可, 邱冠周
(中南工业大学, 湖南 长沙 410083)

摘要:对天然氧化锰矿活化制备活性放电锰的歧化加工过程进行了讨论, 试验确定了歧化工艺适宜的工艺条件。焙烧产物经歧化处理, 氧化锰晶型发生了变化, 活性得到了提高。

关键词:氧化锰; 浸出; 活化

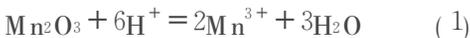
中图分类号:TD926.1 **文献标识码:**A **文章编号:**1000-6532(1999)06-0020-04

1 前 言

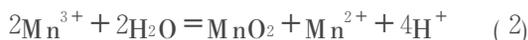
对于锰品位较高而放电性能差的天然氧化锰矿, 其活化改性一般必须经过焙烧—歧化加工处理, 矿物经焙烧后, 原矿中的锰基本转化为三氧化二锰, 然后将焙烧产物在一定的酸介质溶液中进行浸出反应, 三价锰便会歧化产生二氧化锰和二价锰离子, 此时的二氧化锰与原矿中的二氧化锰相比, 其晶型发生了变化, 晶体活性得到了提高, 产品的放电性能也得到根本的改善。本文即着重研究焙烧产物的歧化过程, 以确定合适的歧化工艺条件。

2 NMD 焙烧产物歧化的作用机理研究

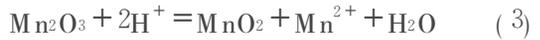
NMD 焙烧产物以酸进行处理转化, 包括酸浸出和歧化两个过程。首先是焙烧物中的 Mn_2O_3 被酸溶出产生 Mn^{3+} , 其反应为^[1]:



溶出的 Mn^{3+} 不能稳定存在, 迅速歧化成 MnO_2 , 反应如下:

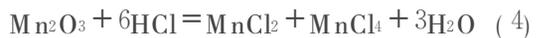


两个过程的总反应为:

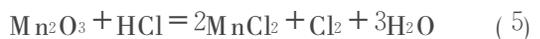


产品 ANMD 的活性取决于酸处理过程的酸介质类型和酸浓度。

(1) 若用 HCl 作为浸出剂浸出 Mn_2O_3 , 介质中 HCl 发生了如下歧化反应:

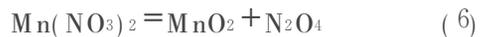


形成的 Mn^{4+} 存在于稳定溶液中; 另外, Mn_2O_3 与 HCl 还会起氧化还原反应:



使 Mn^{3+} 还原成了 Mn^{2+} , 同时有 Cl_2 放出, 增加了酸用量。所以, 使用 HCl 浸出歧化 NMD 焙烧产物, 势必造成产率和产品中的 MnO_2 含量降低。

(2) 用 HNO_3 作为浸出剂, 由于 NO_3^- 的氧化性, HNO_3 溶液处理 NMD 焙烧产物按反应(2)生成的 Mn^{2+} 可能发生如下氧化反应:

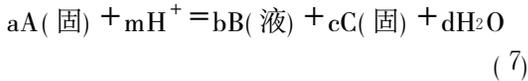


使 Mn_2O_3 转化成 MnO_2 的转化率远大于 100%。但是 HNO_3 的价格昂贵, 用它作为浸出剂在经济上不合算。而且 HNO_3 易挥发, 不易操作。

(3) 用 H_2SO_4 处理 NMD 焙烧产物, 是适宜的试剂。 H_2SO_4 沸点较高(330°C), 价格也比较便宜, 设备腐蚀问题容易解决, 处理焙烧物制得的产品放电性能较好。因此, 从 NMD

制备ANMD,试验采用 H_2SO_4 作处理NMD焙烧产物的酸介质。

对于反应(3)所示的歧化过程,一般可用下列通式表示:



该反应的平衡常数为:

$$K = \frac{a_B^b \cdot a_{H_2O}^d}{a_A^a \cdot a_{H^+}^m}$$

$$\lg K = \lg a_B^b + m \text{pH}$$

$$\text{pH} = 1/m \lg K - 1/m (\lg a_B^b) \quad (8)$$

令 $\text{pH} = 1/m \lg K$,代入(8),得

$$\text{pH} = \text{pH} - 1/m (\lg a_B^b) \quad (9)$$

即对焙烧产物的歧化反应而言,反应进行的程度仅由溶液的pH值决定,所以硫酸用量是影响本次试验中酸浸出的主要原因之一。

3 试验方法

试验用矿样为天然氧化锰矿的焙烧产品, -100目大于93%,其主要的化学成分为: Mn_2O_3 64.4%, Fe 7.47%, SiO_2 10.03%, H_2SO_4 的理论用量根据反应(3)计算得到,按过量系数1.1-1.2计算 H_2SO_4 的实际用量;液固比为3:1。

以量筒量取一定量的 H_2SO_4 并以300ml水稀释,放于烧杯中加热。当温度升到一定值时将100gNMD焙烧物加入,开动搅拌器。按固定的时间间隔取出一定量的浸出液过滤,化验滤液中 Mn^{2+} 的含量。浸出率按下式计算:

$$\text{浸出率} = \frac{\text{滤液 } Mn^{2+} \text{ 含量 (g/L)} \times \text{体积 (L)}}{\text{NMD 焙烧产物中 } MnO \text{ 含量} \times 100g} \times 100\% \quad (10)$$

4 试验结果及讨论

根据前人的研究,锰矿浸出的最佳温度为90-95 $^{\circ}C$ 。这一结论已被大量试验所证明和被研究者所接受。本次试验不对温度影响进行研究,确定为90 $^{\circ}C$ 下的恒温浸出。本次试验只讨论时间和酸用量的影响。

4.1 时间的影响

按前述方法对酸用量和反应时间的影响进行了试验,以浸出时间对锰浸出率绘图,见图1。

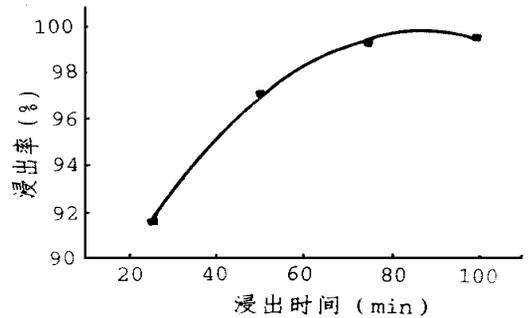


图1 时间对歧化的影响

(酸用量 29.2ml)

在焙烧产物的歧化过程中,希望二价锰浸出率越高越好,浸出率高,表明歧化反应进行得完全,最终得到的活性氧化锰产率也高。试验结果显示,当酸用量为29.2ml时,随着反应时间的增加,锰浸出率增加较快,在100min时浸出率已达99.6%。

4.2 酸用量的影响

对 H_2SO_4 用量分别为29.2ml时的歧化结果分别计算其浸出率,得如图2所示的曲线。

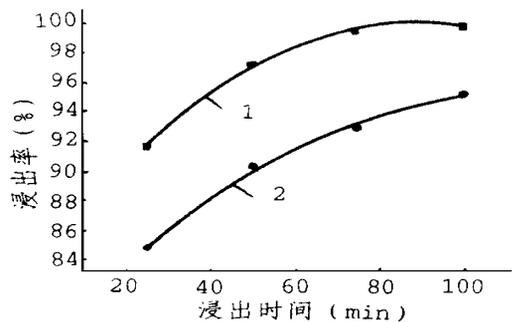


图2 酸用量对歧化的影响

1. 酸用量 29.2ml, 2. 酸用量 27ml

硫酸用量是影响浸出歧化速度的主要因素之一。由于歧化过程是间歇式反应,硫酸浓度随时间的延长而降低,所以,浸出速度主要取决于硫酸的初始浓度,浸出率随硫酸用量的增加而增大。当酸用量为29.2ml时,浸出

率已达 99.6%。因此,试验确定硫酸用量为 29.2ml 左右。

4.3 歧化产物 X 射线衍射分析

对浸出歧化产物进行 X 射线衍射分析,结果见图 3。

由图可见,经浸出歧化后,焙烧样中的三氧化二锰物相已基本得以转化,部分锰以二价锰离子形式进入溶液,而滞留在固体矿物

中的锰基本上转变成了 MnO_2 , 并且大部分转化为活性较好的 $\gamma-MnO_2$ 。同时,浸出过程对脱除有害杂质提高产品纯度也有较大作用,经过浸出加工后,原料中的铝、钙、镁及重金属等易溶于酸的组分已基本被脱除,这也有益于进一步提高产品的放电性能,然而,酸类介质对硅、铁的作用不大,浸出后 SiO_2 和部分 Fe_2O_3 仍残留在产品中。

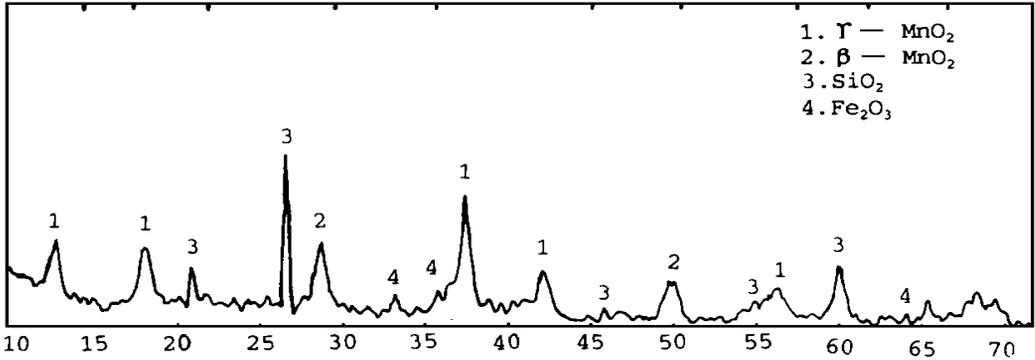


图 3 浸出歧化产物的 X 射线图

4.4 浸出动力学模型及产品视比重

由 X 射线的物相分析图可以看出,产物中 SiO_2 、 Fe 相仍然存在,说明大部分 SiO_2 和 Fe 未进入溶液,残留在渣相中。滤液经化验含有大量的 Mn^{2+} 和少量的 Fe 。可以认为,天然二氧化锰矿在浸出过程中,大部分 Mn 及小量 Fe 进入溶液,部分 Fe 和几乎所有的 Si 残留在颗粒表面。

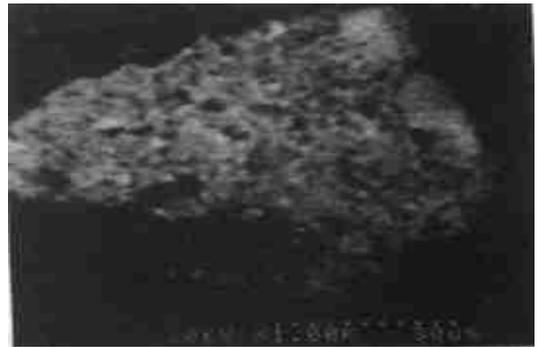


图 4 浸出歧化产物剖面 SEM 图

从焙烧产物的 $1.93g/cm^3$ 降低到 $1.42g/cm^3$, 这是电池生产厂家所不能接受的,因此必须采取其他措施以提高产品视比重。

5 结 论

分析了酸处理歧化的反应机理及影响因素,定量分析了 H_2SO_4 用量和反应时间对处理效果的影响,为后续处理做准备。经过 H_2SO_4 浸出歧化后,矿物中锰物相转变成 $\gamma-MnO_2$ 。就浸出歧化这一工艺而言,较好的工

图 4 是浸出歧化产物剖面的扫描电镜图 (SEM)。由图可知,经酸浸出歧化处理,表面酸溶物进入溶液,因而在颗粒表面(图中深色部分)形成凹状孔洞,使歧化产物呈大孔隙结构,而酸不溶物形成凸起的孔状骨架,构成了网状孔隙结构的薄壁(图中浅色部分)。

上述研究表明,焙烧产物浸出歧化过程应以未反应收缩核模型来描述,由于在酸的作用下,矿物颗粒结构中大量的锰及其他金属被溶出并进入溶液,在矿物颗粒内部形成无数微孔(从而使活性氧化锰产品视比重降低,检测结果表明,活性氧化锰产品的视比重

提高某难选钼矿回收率的途径

蒋玉仁, 周立辉, 薛玉兰, 朱建光
(中南工业大学, 湖南 长沙 410083)

摘要:陕西某难选钼矿石氧化率高、泥化严重。采用一粗二扫的浮选流程, 用煤油作捕收剂、松醇油作起泡剂, 获得含钼 7.93% 的钼粗精矿, 回收率为 82.76%。再在球磨机中加适量水玻璃作分散剂, 通过硫化钠诱导浮选, 可获得含钼 5.31% 的粗精矿, 回收率为 85.53%, 与前者相比回收率提高了 2.77%。

关键词:辉钼矿; 水玻璃; 硫化物诱导浮选

中图分类号:TD952 **文献标识码:**A **文章编号:**1000-6532(1999)06-0023-04

陕西某钼矿为中—高温热液网脉状的特大型斑岩钼矿床, 已探明的地质储量为 9.93 亿吨。矿体赋存于花岗斑岩及与其接触的安山玢岩中, 其中安山玢岩占 70% 以上。随着开采时间的延长, 易选的花岗斑岩矿越来越少, 难选的边缘低品位矿越来越多地裸露出来, 入选矿石的性质越来越不适应现有工艺流程和药剂制度。为了最大限度地回收钼资

源, 对现有工艺流程和药剂制度进行改进以提高回收率, 是当前急需研究和解决的问题。

1 矿石性质及试验方案

1.1 矿石性质

试验用矿样取自矿体的断层带附近, 基本上代表了该矿主矿体的高氧化率难选钼矿类型。镜下鉴定和电子探针的测定结果表明,

艺条件为: 酸矿比 0.54—0.55, 液固比 3:1, 反应时间 100min, 此时锰浸出率达 99% 以上。

[1] 李善伟, 等. 从低品位天然氧化锰矿焙烧物萃取 Mn 制活性二氧化锰[J]. 中国锰业, 1997, 15(4): 35—38。

[参 考 文 献]

Study on the preparation of ANMD from NMD (2) —— Leaching of the Roasted Product of NMD

YUAN Ming-liang, CHEN Ke, QIU Guan-zhou

(Central South University of Technology, Changsha, Hunan, China)

Abstract: The leaching technique of the roasted product in preparing process of active manganese dioxide (ANMD) from natural manganese ore (NMD) was discussed in this article. The proper technological condition was determined by the experiments. The crystal form of manganese dioxide was changed and the activation was improved after leaching of the roasted product.

Key words: Manganese ore; Leaching; Activating