

软锰矿有机还原制备硫酸锰的试验

张田, 王海峰, 王家伟, 赵平原

(贵州大学 材料与冶金学院, 贵州省电池用锰材料工程技术研究中心,
贵州 铜仁 554300)

摘要: 试验通过单因素试验和正交试验, 研究利用 2,3,4,5,6- 五羟基己醛还原浸出软锰矿, 考察了硫酸用量、反应时间、反应温度和 2,3,4,5,6- 五羟基己醛用量对锰浸出率的影响。结果表明: 在硫酸用量 45 mL、反应温度 95℃、2,3,4,5,6- 五羟基己醛用量 20 g 和反应时间 6 h 的条件下, 锰的浸出率在 97% 左右, 对提高浸出、降低成本都有极大的工业应用前景。

关键词: 软锰矿; 还原酸浸; 2,3,4,5,6- 五羟基己醛;

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2018.03.0016

中图分类号: TD989 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532 (2018) 03-0077-04

硫酸锰作为基础锰盐化工产品, 应用领域十分广泛, 主要包括陶瓷、食品、催化剂以及医药等行业^[1], 也是生产电解锰的中间原料, 因此合理的利用开发软锰矿有着十分重要的意义。我国自改革开放以来, 工业生产中主要用硫酸浸出碳酸锰得到硫酸锰溶液^[2]。目前浸出软锰矿的方法主要分为焙烧还原浸出法和直接还原浸出法^[1-3], 但传统焙烧还原浸出方法存在成本高、锰转化率低、污染严重等问题^[4], 已经无法适应当今社会的需求。为避免上述缺点, 利用具有还原性的醛基类有机物作还原剂还原软锰矿^[5-6]。有机还原酸浸软锰矿因其具有还原性强、能耗低、工艺流程简单、不会引入杂质等优点, 成为研究的热点^[7-9]。因此, 本文以具有还原性的醛基类有机物作还原剂还原浸出软锰矿, 从提高浸出率、降低成本的角度进行试验分析, 寻求适合工业化生产的最佳工艺路线。

1 试验部分

1.1 原材料

试验用矿样是来自某企业的高品位澳籽矿,

呈黑色颗粒状, 锰品位为 48.5%, 主要杂质元素为 Fe, 约为 2.8%, 其余杂质元素含量都较低。矿样的化学元素分析结果见表 1。

表 1 软锰矿矿样元素分析结果 / %
Table 1 Element analysis results of pyrolusite

Mn	Fe	Al	Mg	重金属
48.50	2.81	0.60	0.15	微量

甲酸、甲醛、乙醛、乙二醛、2,3,4,5,6- 五羟基。均为试剂。

由 X 射线分析结果可知, 该矿样含有的物相比较单一, 主要有 MnO_2 、 $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 、 SiO_2 和 FeS_2 , 矿中的 Mn 主要是以 MnO_2 的形式存在。

1.2 试验方法

试验前将原矿用小型球磨机 ($\Phi 600 \text{ mm} \times 600 \text{ mm}$) 磨碎至粒度为 $0.104 \text{ mm} > 90\%$, 通过对比锰浸出率和经济成本优选还原剂, 对硫酸用量、反应时间、反应温度和还原剂用量进行单因素试验, 浸出结束用循环水真空泵 (SHZ-D(III)) 抽滤, 经恒温鼓风干燥箱烘干后采用硫酸亚铁铵滴定法分析滤饼中残留锰含量, 计算锰的浸出率。

收稿日期: 2017-08-30; 改回日期: 2017-10-03

作者简介: 张田 (1993-), 女, 硕士研究生在读, 主要研究方向为冶金新工艺与新理论研究。

2 结果与讨论

2.1 还原剂优选试验

试验条件：软锰矿 50 g，硫酸用量 30 mL，液固比 4:1，温度 80℃，粒径 0.104 mm>90%，时间 5 h，还原剂用量按反应式理论用量的 1.2 倍计算。优选试验结果和工业级还原剂价格见表 2。

表 2 还原剂的优选试验结果和价格

Table 2 Preferred results and price list of the reducing agent

还原剂	还原剂用量/g	浸出渣重/g	渣中锰含量/g	锰浸出率/g	价格(元)
—	—	45.88	51.7846	2.0257	—
甲酸	27.71	26.17	46.1251	50.2229	4800
甲醛	41.86	23.58	46.5931	54.6942	2100
乙醛	19.44	22.49	42.2688	60.7989	7200
乙二醛	30.74	19.87	42.7539	64.9682	8200
2,3,4,5,6-五羟基己醛	8.75	20.79	42.0675	63.9347	1800

由表 2 可知，直接酸浸时锰的浸出率很低，软锰矿中的锰几乎没有溶出。因此，选择合适的还原剂将软锰矿中的高价锰还原成酸溶性的二价锰，实现软锰矿的浸出至关重要。2,3,4,5,6-五羟基己醛来源广泛且工业价格最低，而乙二醛的工业价格是 2,3,4,5,6-五羟基己醛的 4.5 倍，且 2,3,4,5,6-五羟基己醛作还原剂时锰的浸出率和乙二醛作还原剂时相差不大，但乙二醛的用量是 2,3,4,5,6-五羟基己醛的 3.5 倍。因此，综合考虑浸出率和还原剂成本，选 2,3,4,5,6-五羟基己醛作还原剂最为合适。

2.2 硫酸用量对锰浸出率的影响

在软锰矿 50 g，2,3,4,5,6-五羟基己醛 10 g，液固比 4:1，温度 85℃，粒径 0.104 mm>90%，时间 5 h 的条件下，进行硫酸用量试验，结果见图 1。

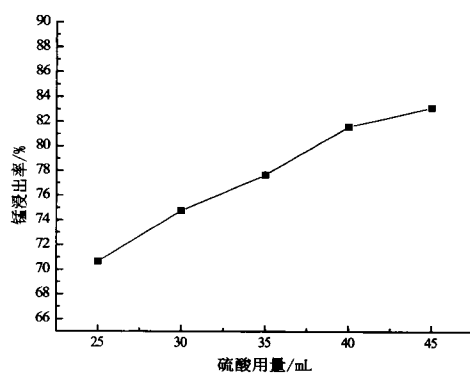


图 1 硫酸用量对锰浸出率的影响

Fig. 1 Effect of sulfuric acid dosage on leaching rate of manganese

由图 1 可以看出，随着硫酸用量的增加，锰的浸出率持续升高。当硫酸用量从 25 mL 增加到 40 mL 时，浸出率的提高速率较快。由电位与 pH 值的关系式 " $\Phi=1.2292-0.11832\text{pH}$ " 可知，软锰矿中的四价锰转化为二价锰的电位越高，则软锰矿就越容易被还原。从动力学角度分析，增加反应物硫酸的浓度，有利于提高软锰矿中锰的浸出率。当超过 40 mL 后，锰的浸出率趋于平缓，而杂质离子浸出量增加，增加后续净化负担。综合考虑，确定硫酸用量为 40 mL。

2.3 反应温度对锰浸出率的影响

在软锰矿 50 g，还原剂 12.5 g，硫酸用量 40 mL，液固比 4:1，粒径 0.104 mm>90%，时间 5 h 的条件下，进行反应温度试验，结果见图 2。2,3,4,5,6-五羟基己醛还原软锰矿的热力学参数随温度的变化情况见表 3。

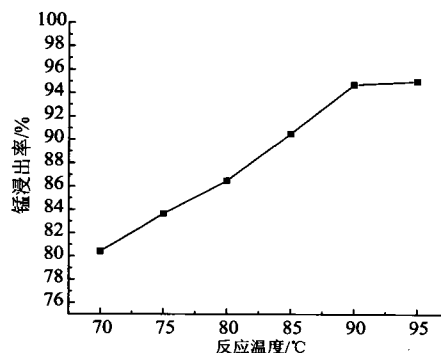


图 2 反应温度对锰浸出率的影响

Fig. 2 Effect of reaction temperature on the leaching rate of manganese

表 3 2,3,4,5,6-五羟基己醛还原酸浸软锰矿的热力学参数

Table 3 Thermodynamic parameters of the reduction leaching of pyrolusite with glucose

T/℃	$\Delta H/\text{kJ}$	$\Delta S/\text{J} \cdot \text{K}$	$\Delta G/\text{kJ} \cdot \text{mol}$	K	Log (K)
25	-3007.56	1154.452	-3351.764	1.000E+308	308
35	-3005.13	1162.471	-3363.349	1.000E+308	308
45	-3002.81	1169.885	-3375.011	1.000E+308	308
55	-3000.59	1176.755	-3386.745	1.000E+308	308
65	-2998.47	1183.139	-3398.545	1.000E+308	308
75	-2996.42	1189.092	-3410.406	1.000E+308	308
80	-2995.43	1191.925	-3416.356	1.000E+308	308

由表 3 可知，该反应为放热反应。随着温度的升高，反应的 ΔG 值减小，且，平衡常数 K 值非常大，这说明该反应能自发进行，达到平衡时反应进行的很彻底。因此升高温度，锰的浸出率也随之不断提高。当温度达到 90℃ 后，反应达到

平衡,浸出率基本不变,且温度的提高会增加能耗,因此确定反应温度为 90℃ 较为适宜。

2.4 反应时间对锰浸出率的影响

在软锰矿 50 g, 2,3,4,5,6- 五羟基己醛 12.5 g, 硫酸用量 40 mL, 温度 90℃, 液固比 4:1, 粒径 0.104 mm>90% 进行反应时间试验, 结果见图 3。

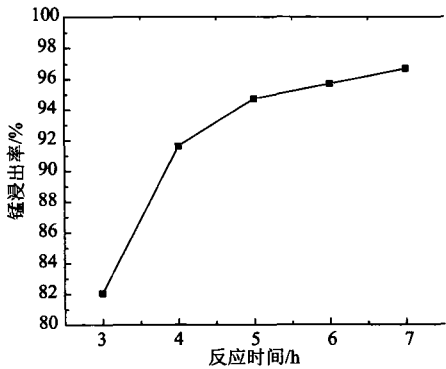


图3 反应时间对锰浸出率的影响

Fig. 3 Effect of reaction time on the leaching rate of manganese

由图 3 看出, 反应时间对锰浸出率的影响效果较为明显, 随着反应时间的延长, 锰的浸出率不断提高。当反应 5 h 时, 浸出率可高达 94.7334%。从动力学角度考虑, 反应时间越长, 固液相接触时间越久, 反应进行得越充分, 则锰的浸出率也就越大。但继续延长对浸出率影响较小, 反应已趋于平衡。因此, 综合考虑时间成本及锰的浸出率, 选反应时间为 5 h 较为合适。

2.5 2,3,4,5,6- 五羟基己醛用量对锰浸出率的影响

试验条件: 软锰矿 50 g, 硫酸用量 40 mL, 液固比 4:1, 温度 85℃, 粒径 0.104 mm>90%, 时间 5 h。2,3,4,5,6- 五羟基己醛用量分别为: 8 g、10 g、12.5 g、15 g、17.5 g 和 20 g 时锰的浸出率见图 4。

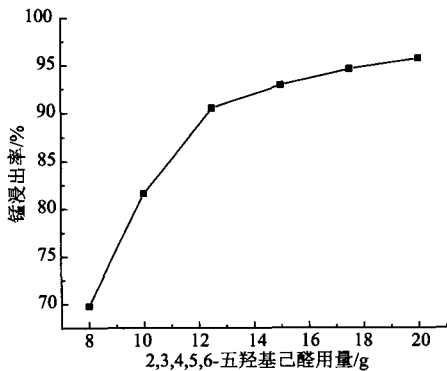


图4 反应时间对锰浸出率的影响

Fig. 4 Effect of reaction time on the leaching rate of manganese

由图 4 可以看出, 随着还原剂 2,3,4,5,6- 五羟基己醛用量的增加, 锰的浸出率上升幅度很大。当还原剂用量增加到 20 g 后, 浸出率趋于平缓。当还原剂浓度高时, 软锰矿浸出主要受化学反应控制为主的复合反应控制。因此提高反应物的浓度, 促进反应向正方向移动, 增大锰的浸出率。因此, 考虑选还原剂用量为 20g 较为适宜。

2.6 正交试验

试验分别对硫酸用量、反应温度、2,3,4,5,6- 五羟基己醛用量和反应时间这四个因素考察分析锰的浸出率。本试验选用 L9 (34) 的正交表进行一个四因素三水平的正交试验, 试验条件及结果见表 4。

表4 L9 (34) 正交试验

Table 4 L9(34) orthogonal test table

序号	硫酸用量/mL	反应温度/℃	还原剂用量/g	反应时间/h	浸出率/%
1	35	85	15	4	76.0283
2	35	90	17.5	5	88.7520
3	35	95	20	6	97.2821
4	40	85	17.5	6	90.7785
5	40	90	20	4	96.7911
6	40	95	15	5	82.5212
7	45	85	17.5	5	95.0195
8	45	90	15	6	83.8769
9	45	95	17.5	4	96.9550
K1	87.6875	87.2754	80.8088	90.2581	
K2	90.0303	89.8067	92.4952	88.7642	
K3	92.2838	92.9194	96.6976	90.9792	
R	4.5963	5.6440	15.8888	2.2150	

由表 4 可知, 影响锰浸出率的顺序为 2,3,4,5,6- 五羟基己醛用量 > 反应温度 > 硫酸用量 > 反应时间。根据正交结果可知, 最佳工艺条件为 A3B3C3D3, 即硫酸用量 45 mL、反应温度 95℃、2,3,4,5,6- 五羟基己醛用量 20 g 和反应时间 6 h。在此条件下, 锰的浸出率在 97% 左右。浸出渣元素分析结果见表 5。

表5 浸出渣元素分析结果

Table 5 Element analysis results of leaching residue

元素	C	O	Mg	Al	Si	S	Ca	Mn	Fe
Wt/%	3.62	47.99	0.12	10.13	17.79	2.11	0.88	7.83	9.53
At/%	6.40	63.60	0.11	7.96	13.43	1.40	0.47	3.02	3.62

浸出渣的物相组成比较复杂,其主要物相有 SiO_2 、 MnO_2 、 BaSO_4 、 $\text{FeO}(\text{OH})$ 、 $\text{Na}_{0.55}\text{Mn}_2\text{O} \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ 和 MgO 。原矿中大部分的锰都进入浸出液中,未能溶出的锰一部分继续以软锰矿的形式留在渣中,另一部分与杂质钠形成物相 $\text{Na}_{0.55}\text{Mn}_2\text{O} \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ 而留在渣中,浸出效果良好。

3 结 论

影响软锰矿浸出的因素主要有 2,3,4,5,6- 五羟基己醛用量、反应温度、硫酸用量和反应时间,其中有机还原剂的用量影响最大。从提高浸出率和降低成本的角度,用 2,3,4,5,6- 五羟基己醛还原酸浸软锰矿不仅不会引入杂质,而且还原性强、廉价易得、工艺流程简单,极具有工业应用价值,是一种极具应用前景的方法。

参考文献:

[1] 余丽秀,张然,宋广毅,等. 生物质还原浸锰液净化制备硫酸锰工艺研究 [J]. 矿冶工程,2011 (3):73-75.

[2] 周灵灵. 软锰矿醛基类有机物还原酸浸的试验研究 [D]. 贵阳: 贵州大学,2016.

[3] Wensheng Zhang, Chu Yong Cheng. Manganese metallurgy review. Part I: Leaching of ores/secondary materials and recovery of electrolytic/chemical manganese dioxide[J]. Hydrometallurgy, 2007, 893:.

[4] 张汉泉,余永富,陆小苏,丁长桂,赵雷. 软锰矿悬浮还原焙烧试验研究 [J]. 矿冶工程,2010 (4): 40-43.

[5] 李进中,钟宏. 氧化锰矿还原浸出工艺技术研究进展 [J]. 中国锰业,2011 (4): 1-7.

[6] 李同庆. 低品位软锰矿还原工艺技术与研究进展 [J]. 中国锰业,2008 (2): 4-14.

[7] F.W.Y Momade, Zs.G Momade. Reductive leaching of manganese oxide ore in aqueous methanol-sulphuric acid medium[J]. Hydrometallurgy, 1999, 511.

[8] 刘建本,陈上,鲁广. 硫酸锰的生产技术及发展方向 [J]. 无机盐工业,2005 (9): 5-7.

Yahui Zhang, Qi Liu, Chuanyao Sun. Sulfuric acid leaching of ocean manganese nodules using aromatic amines as reducing agents[J]. Minerals Engineering, 2001, 145-148.

Experiment of Preparation of Manganese Sulfate by Organic Reduction Using Pyrolusite

Zhang Tian, Wang Haifeng, Wang Jiawei, Zhao Pingyuan

(College of Materials and Metallurgy, Guizhou University, Engineering Technology and Research Center of Manganese Material for Battery, Guiyang, Guizhou, China)

Abstract: The leaching of pyrolusite with organic reducing agent by single factor and orthogonal test were studied. The effects of sulfuric acid dosage, reaction time, reaction temperature and organic reducing agent dosage on leaching rate of manganese were investigated. The results showed that the rate of manganese can reach over 98% when sulfuric acid dosage is 45 mL, reaction time is 6 h, reaction temperature is 95℃ and organic reducing agent dosage is 20 g, which indicates that the approach has great prospect for industrial applications on improving the leaching rate and reducing costs.

Keywords: Pyrolusite; Reducing acid leaching; 2,3,4,5,6-five hydroxyl hexanal;