

利用低品位软锰矿制备硫酸锰的工艺进展

崔益顺, 杨静, 赵勇

(四川理工学院材料与化学工程学院, 四川 自贡 643000)

摘要:介绍了目前利用低品位软锰矿制备硫酸锰的工艺现状以及目前正在开发的工艺,并且简述了它们的优缺点。对低品位软锰矿资源的开发利用具有一定的指导意义。

关键词:软锰矿;硫酸锰;工艺现状

中图分类号:TQ137.1+2

文献标识码:B

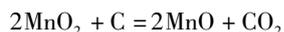
引言

硫酸锰是最基础的锰盐,是生产电解锰、高锰酸钾和其它金属锰盐的原料。生产硫酸锰的主要原料是软锰矿(MnO_2)和菱锰矿($MnCO_3$),而世界上约60%的硫酸锰是由软锰矿加工制得。而在富锰矿已经越来越少的今天如何合理开发含锰量较低的软锰矿已经显得越来越重要。软锰矿含锰主要成分为 MnO_2 ,硫酸不能把它直接浸出,必须把它还原成一氧化锰(MnO)才能和硫酸反应生成硫酸锰,按还原方法可以分为高温还原法和低温还原法,现分述如下:

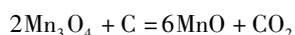
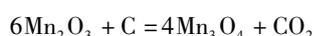
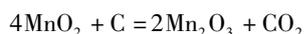
1 高温还原法

1.1 软锰矿和煤高温焙烧还原法

软锰矿还原焙烧的基本过程为:在700℃到1000℃下,二氧化锰与还原剂C反应,将四价锰还原成二价锰,其化学反应式为:



研究表明: MnO_2 的焙烧还原反应过程是分步进行的,相继经历了产生中间产物 Mn_2O_3 和 Mn_3O_4 的阶段,最后还原成 MnO ^[1-2]:



然后将反应产物通过酸浸,将含锰矿浆中和调节pH,除杂,最后结晶就可以得到合乎规格的硫酸锰产品。

该方法目前工业化较多,因为其反应速度快,还原产率较高,原料来源广泛,易工业化,但是该方法设备投资较大、耗能高、焙烧过程产生的烟气对环境有污染,能耗较高。

1.2 软锰矿和硫铁矿高温焙烧还原法

软锰矿(MnO_2)与黄铁矿(FeS_2)共同焙烧属于多相反应,其主要反应为:



将软锰矿和黄铁矿焙烧后,然后将焙烧产物水浸,除杂,结晶就可以得到硫酸锰产品。湖南有色金属研究院的朱贤徐,王志坚,刘平等^[3-5]对软锰矿和黄铁矿共同焙烧制备硫酸锰的原理及工艺条件进行了研究,并得出结论:在一定的工艺条件下,以黄铁矿作还原剂,与Mn含量为18%左右的低品位软锰矿直接焙烧1小时,焙砂经球磨水浸后得到硫酸锰。过程中锰的转化率达到90%以上,锰的总回收率在85%以上。采用软锰矿和黄铁矿共同焙烧制备硫酸锰及其下游产品,流程简单,技术可行,操作方便;工艺具有原料来源广、生产成本低、投资少、绿色环保、容易工业化的特点。

2 低温还原法

低温还原法就是通过一些还原剂在80℃到90℃左右把软锰矿中的四价锰还原成二价锰,再用酸浸出,然后净化溶液除去与锰一起溶解的杂质Fe、Al、Si、P、Cu、Ca、Ni及重金属等,再通过沉淀或结晶等方法制取所需硫酸锰的工艺,该工艺提出研究已有接近一百年的历史,由于该法较高温还原法有设备投资小,反应条件

收稿日期:2011-03-03

基金项目:四川省教育厅科研基金资助项目(09ZC112)

作者简介:崔益顺(1969-),女,四川威远人,教授,硕士,主要从事化工工艺方面的研究。

温和,转化率高等特点,故近年来很多学者在该工艺上做了很多探索。

2.1 焙烧酸浸法

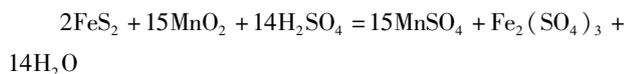
该方法就是先将软锰矿在一定的温度下焙烧然后再用还原剂和硫酸浸取的工艺。物料经过高温焙烧后可以增强矿物质反应活性,使比较致密的矿石产生裂纹,从而与酸的反应表面积增大,反应可以更快进行;同时除去一些可以挥发性基团,可以为后面的浸取工艺节省硫酸用量。靳晓珠^[6]等采用混合铵盐焙烧法处理低品位锰矿:用氯化铵及硫酸铵在一定温度下可将矿物中的锰转化成可溶性锰盐,并使焙烧过程中产生的氨气和CO₂气体通入浸取液中。将锰沉淀后得到锰精矿,而滤液经过蒸发、浓缩结晶后重复利用,锰的回收率达90%以上,该方法实现了在生产过程中原料的循环利用,无废水、废气排放;采用热水浸取法,很大程度上降低了杂质的浸出。杨仲平^[7]随后的报道中做了中试研究,中试研究采用的配料比为碳酸锰矿:氯化铵:硫酸铵=20:10:5,采用半连续的操作方式,每次投料转动,等到确定的出料时间,再开始出料并加料;焙烧产生的尾气通过真空吸入到吸收桶中与浸出液反应,当吸收桶内料液pH值达到9,在离心过滤机上过滤,将得到的滤饼干燥后即为锰精矿产品,滤液进一步蒸发结晶得到混合铵盐,可复用。对中试得到的锰精矿的质量分析表明,产品达到了中华人民共和国黑色金属行业标准YB/T319-1997中规定的A类一级品的要求。

2.2 无机矿物质还原法

在最开始的低温还原法研究中,主要集中在无机物还原剂上,目前报道较多的有硫铁矿,二氧化硫废气,硫酸亚铁等。

(1) 两矿法

在上世纪采用硫铁矿低温还原软锰矿由于其原料易得,生产技术简单,成本低就得到了广泛关注,其工艺是用一定比例的硫酸与硫铁矿和软锰矿在一定温度下反应一定时间,然后过滤得到滤液,往滤液中加入一定量的中和试剂和除重金属试剂,除去铁等,然后结晶就得到硫酸锰产品。其浸出原理:



贺周初^[8]等报道了直接利用锰含量低于30%的低品位软锰矿制备硫酸锰的工艺:将一定量的水注入反应器,开启搅拌,按一定比例准确加入软锰矿、硫酸,升温,然后慢慢加入硫铁矿粉。加热升温至95℃左右,保温4h,反应完毕后加入除铁剂,然后除杂得到98%的硫酸锰。由于该方法浸出的时间很长,在实验室的较理想的情况下反应时间都在4h到10h之间^[9-10],使得工业化

难度增大,因此研制高效催化剂,以提高反应速度和转化率是该工艺的研究重点。黄自力等^[10]在浸出时采用某种催化剂,在温度为80℃-90℃条件下可使反应时间缩短为2h,这样大大提高了浸取设备的效率。

(2) 用SO₂还原锰矿

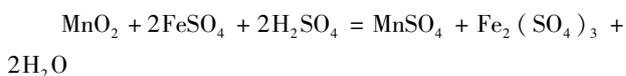
此工艺提出的背景是在如何处理火电厂的SO₂废气时提出的,其工艺是将SO₂气体通入磨碎后的锰矿的悬浮液中,其反应原理:



李军旗^[11]将SO₂气体通入磨碎后的锰矿的悬浮液中反应时间为2h,反应温度80℃,反应物经过滤、浓缩得到硫酸锰,但产品经检验含铁较高。

(3) 用硫酸亚铁,硫酸还原法

该工艺的研究背景是用轧钢厂酸洗废液浸取贫锰矿,该工艺是将磨碎的软锰矿加入到轧钢厂酸洗废液中,在一定温度下反应一定时间。其反应原理:



王德全等^[12]先将称好的硫酸亚铁放入烧杯,用蒸馏水溶解并控制一定溶液体积向溶液内滴入一定量的浓硫酸,将烧杯放到带自动控温的磁力搅拌器上搅拌加热,待溶液达到反应温度后将称好的矿样缓慢加入溶液中,待反应达到预定时间后立即过滤,滤渣用蒸馏水洗涤3次后干燥,最后浸出液和浸出渣分别取样分析。在物料粒度为105μm,搅拌速度为250r/min、液固比为8:1、硫酸亚铁加入量为理论量的1.1倍、硫酸初始浓度为180g/L、反应温度为70℃、浸出时间为2h的实验条件下锰的浸出率可达98%以上。该工艺过程简单还原剂来源充足,钛白粉厂的副产品及钢件酸洗废液均能提供大量便宜的硫酸亚铁,所以成本较低,且工艺简单,反应条件温和。

2.3 有机物还原法

由于大多数无机矿物质还原时间较长,工业化存在设备利用率低的问题,所以很多学者在继续寻找催化剂,而另一部分学者开始选择了新的还原剂,他们采用醇类、酚类及芳胺类、草酸、蔗糖、葡萄糖等有机物作还原剂。栗海锋^[13]用废糖蜜作还原剂在硫酸介质中直接浸出低品位软锰矿,H₂SO₄浓度2.35mol/L、废糖蜜75g/L、反应时间2h、反应温度90℃的条件下,Mn浸出率达到96.7%。栗海锋^[14]采用芦丁为还原剂,在酸性介质中直接浸出低品位软锰矿,通过实验发现影响锰浸出率的主要因素依次为反应温度、硫酸浓度、浸出时间和芦丁浓度;硫酸初始浓度2.35mol/L、芦丁初始浓度0.041mol/L、反应温度90℃、浸出时间90min时,锰浸

出率达 94.9%。黄齐茂^[15]等报道了利用木屑中具有还原性的纤维素,在酸性条件下还原浸出软锰矿中的锰制备硫酸锰。他们将木屑和稀硫酸按一定比例加入三口烧瓶中搅拌,60℃下木屑水解,并加入软锰矿粉搅拌反应 2.5 h,锰总回收率可达 80% 以上。用有机还原剂反应条件温和且不会带入无机杂质,制得的硫酸锰纯度较高,与无机还原剂相比,有机物还原浸出软锰矿具有简单、高效的优点,但目前所用的有机还原剂价格较高。

2.4 细菌冶金法

利用细菌从锰矿石中浸出锰,国内外都有相当多的报道:50 年代美国矿业局的 Perhims 用芽孢杆菌处理低品位锰矿进行锰的浸出研究,平均浸出率为 97.5%。张一梅等^[16]报道了向软锰矿浆中加入细菌还原二氧化锰,在该工艺中通过向软锰矿浆中加入细菌,利用细菌的作用,能恢复体系中的 Fe、Mn 离子催化 SO₂ 的活性,实现催化剂再生循环。近十年来,学者开展了异养微生物浸锰的研究,有的异养菌可以产生有机酸使氧化锰转变为离子状态或金属有机络合物进入溶液,以达到浸出目的。生物法要求比较少的能源和试剂,成本低,有工业生产的可能性,但至今未见报道。

3 结束语

综上所述,低品位软锰矿的还原方法很多,但是能够大规模工业化的不多,所以需要更多的努力研究成熟的工艺。在工业生产中,具体采用何种方法需要考虑当地矿物的品质和经济效益。

参考文献:

- [1] 华一新,姚刚,徐养良,等.用差热一差重联合法研究软锰矿的碳热还原[J].昆明理工大学学报,1998,23(3):85-87.
- [2] 陈津,潘小娟,王社斌,等.锰矿粉利用技术研究[J].

- 铁合金,2007,38(5):7-12.
- [3] 朱贤徐,王志坚,刘平.两矿焙烧法制备硫酸锰的工艺研究[J].湖南有色金属,2010,26(5):22-23,38.
- [4] 杨新科.制备硫酸锰最佳工艺条件的研究[J].中国锰业,2001,19(3):15-16.
- [5] 李春,李升章.软锰矿与黄铁矿共同焙烧制备硫酸锰的研究[J].化学世界,2000(2):66-69.
- [6] 靳晓珠,杨仲平,陈祝炳,等.低品位碳酸锰矿铵盐焙烧富锰工艺研究[J].中国锰业,2006,24(1):33-34.
- [7] 杨仲平,靳晓珠,朱国才.铵盐焙烧法处理低品位锰矿的工艺研究[J].中国锰业,2006,24(3):30-32.
- [8] 贺周初,彭爱国,郑贤福,等.两矿法浸出低品位软锰矿的工艺研究[J].中国锰业,2004,22(2):35-37.
- [9] 陈蓉,陈启明,陈金芳,等.低品位锰矿制备硫酸锰的研究[J].武汉工程大学学报,2008,30(1):20-22.
- [10] 黄自力,李密,胡华,等.低品位软锰矿制备硫酸锰的工业试验研究[J].矿产保护与利用,2008(3):36-38.
- [11] 李军旗,史连军,金会心,等.软锰矿吸收 SO₂ 的实验研究[J].贵州工业,2003,32(5):4-8.
- [12] 王德全,宋庆双.用硫酸亚铁浸出低品位锰矿[J].东北大学学报,1996(17):707-708.
- [13] 粟海锋,孙英云,文衍宣,等.废糖蜜还原浸出低品位软锰矿[J].过程工程学报,2007(7):1090-1092.
- [14] 粟海锋,崔菟,文衍宣,等.芦丁还原浸出低品位软锰矿的研究[J].广西大学学报,2010(35):373-377.
- [15] 黄齐茂,王春平,徐旺生,等.木屑还原浸出低品位软锰矿制备硫酸锰工艺研究[J].无机盐工业,2010(42):49-51.
- [16] 张一梅,丁桑岚,蒋文举.低浓度软锰矿与细菌脱除 SO₂ 的研究[J].中国锰业,2007(25):21-23.

Progress of Producing Manganese Sulfate by Low-grade Pyrolusite

CUI Yi-shun, YANG Jing, ZHAO Yong

(School of Material and Chemical Engineering, Sichuan University of Science & Engineering, Zigong 643000, China)

Abstract: The present and under development processes of producing manganese sulfate by low-grade pyrolusite ore and their pros and cons is summarized in this paper. It is of some significance to exploit low-grade manganese ore.

Key words: pyrolusite; manganese sulfate; the present processes