

文章编号:1673-9981(2008)01-0055-04

# 植物粉料焙烧软锰矿制备硫酸锰的新工艺研究

邓益强

(怀化学院化学化工系, 湖南 怀化 418008)

**摘要:** 用植物粉料作还原剂, 将软锰矿还原焙烧后, 再用硫酸浸取制备硫酸锰. 对软锰矿与还原剂的配料比、还原时间、浸取液 pH、浸取温度和浸取时间等因素对软锰矿中  $MnO_2$  转化率的影响进行了研究. 结果表明: 当还原剂与软锰矿配料比为 1:4, 浸取液 pH=3.0, 浸取温度 95℃, 浸取时间 60 min 时,  $MnO_2$  转化率可达 94.35%.

**关键词:** 软锰矿; 植物粉料; 还原浸取;  $MnO_2$  转化率

中图分类号: TF111.13

文献标识码: A

软锰矿是生产硫酸锰的重要原料, 约 60% 的硫酸锰是由软锰矿石加工制得. 根据软锰矿制备硫酸锰工艺的不同, 可分为软锰矿预还原浸出法和软锰矿直接酸浸法<sup>[1-3]</sup>.

预还原浸出法是在还原剂存在的情况下将软锰矿石进行还原焙烧, 使矿石中的  $MnO_2$  转变成  $MnO$ , 再用浸出剂浸取. 传统工艺用煤作还原剂, 该法存在能耗高、操作条件差及环境污染较严重等问题<sup>[4-5]</sup>. 直接酸浸法存在软锰矿石难以充分利用、矿渣难处理及硫酸用量大等缺点<sup>[6-7]</sup>, 所以直接酸浸法在工业中未得到实际应用.

本文采用预还原浸出法, 用价格低廉的普通植物粉料作还原剂, 取代不可再生资源煤, 在合适的条件下与软锰矿石直接反应, 使  $MnO_2$  转化为  $MnO$ , 再用硫酸浸取制备硫酸锰.

## 1 试验

### 1.1 原料

试验所用的原料为湖南某地软锰矿石, 其化学组成列于表 1.

表 1 软锰矿石的化学组成

Table 1 Chemical compositions of pyrolusit

元素	Mn	Fe	Ca	Cu	Mg	S	P
含量 w/%	19.02	8.05	16.54	$2.00 \times 10^{-3}$	1.58	$1.70 \times 10^{-4}$	$2.20 \times 10^{-4}$

植物粉料为可再生有机物, 含纤维素、半纤维素和木质素, 是具有较强还原性的固体颗粒, 其主要成分列于表 2.

表 2 植物粉料的主要成分

Table 2 Main contents in foliage powder

组分	H <sub>2</sub> O	挥发物质	灰分	C	H	O	N
含量 w/%	5.62	74.01	7.40	44.25	5.92	0.41	38.98

收稿日期: 2007-09-28

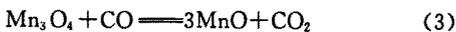
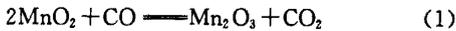
作者简介: 邓益强(1977-), 男, 湖南双峰人, 讲师, 硕士.

## 1.2 方法

将软锰矿石试样与还原剂按一定比例混合均匀,其中软锰矿石的粒度为 $74\ \mu\text{m}$ ,植物粉料还原剂的粒度为 $350\ \mu\text{m}$ ,然后将混合后的物料置于自制的圆筒形反应器中,在微量引发剂作用下直接反应,待反应完毕后将产物隔绝空气冷却,用质量分数为30%硫酸浸出,经除杂后浓缩结晶即可得硫酸锰产品。

## 1.3 机理

在一定温度和合适的还原气氛下,锰氧化物与铁氧化物的还原过程相似,是从高价氧化物到低价氧化物依次进行<sup>[6]</sup>,即  $\text{MnO}_2 \rightarrow \text{Mn}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Mn}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{MnO} \rightarrow \text{Mn}$ 。



本试验以植物粉料为还原剂,在引燃剂作用下,其首先与空气中的氧反应:



该反应发生时,释放出大量的热,使反应体系温度逐步升高,产生的还原性气体CO,可使反应(1)~(3)进行。由于该反应体系没有外部加热,是靠自身反应产生热量,因此温度仅能维持在约 $600\ ^\circ\text{C}$ ,致使反应(4)无法进行。

硫酸浸取时发生的主要反应为:



## 2 结果与讨论

### 2.1 还原试验

#### 2.1.1 还原剂配比对 $\text{MnO}_2$ 转化率的影响

取100 g软锰矿石,再取10,15,20,25和30 g的植物粉料,分别在反应器中反应60 min,测定反应产物中MnO的含量,并计算出 $\text{MnO}_2$ 转化率。图1为还原剂用量对 $\text{MnO}_2$ 转化率的影响曲线。

从图1可见,还原剂的用量直接影响 $\text{MnO}_2$ 的还原效果。当还原剂用量为20 g时,反应物料中93.0%的 $\text{MnO}_2$ 转化为了MnO,还原反应已进行得相当充分。当还原剂用量继续增大时, $\text{MnO}_2$ 转化率略有增加,但增幅不大。考虑到植物粉料的廉价且

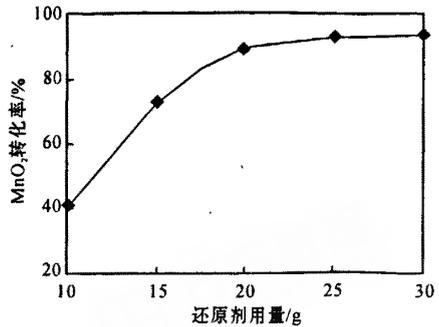


图1 还原剂用量对  $\text{MnO}_2$  转化率的影响

Fig. 1 Effect of reductant amount on the reduction rate

适当过量不会对后续工序带来不利影响,所以选取还原剂的适宜用量为25 g,即还原剂与软锰矿石的配比为1:4。

#### 2.1.2 软锰矿石粒度对 $\text{MnO}_2$ 转化率的影响

当还原剂粒度为 $50\sim 350\ \mu\text{m}$ 时,对 $\text{MnO}_2$ 还原效果的影响比较弱。在固定还原剂粒度小于 $350\ \mu\text{m}$ ,还原剂与软锰矿配比为1:4,反应时间为60 min的条件下,进行了软锰矿石粒度对 $\text{MnO}_2$ 转化率影响的试验,试验结果如图2所示。

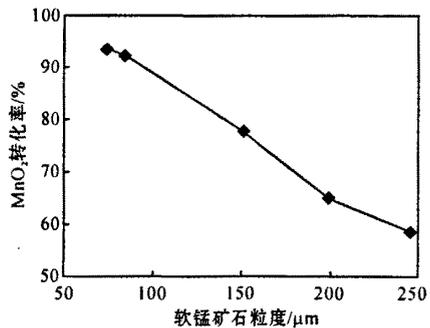


图2 软锰矿石粒度对  $\text{MnO}_2$  转化率的影响

Fig. 2 Effect of pyrolusite fineness on the reduction rate

从图2可见,软锰矿石粒度对 $\text{MnO}_2$ 转化率影响很大。矿石粒度越小, $\text{MnO}_2$ 的转化率越高。考虑到颗粒过细增加生产成本,故选择适宜的矿石粒度为 $74\ \mu\text{m}$ 。

#### 2.1.3 还原时间与物料表面温度的关系

取植物粉料60 g和软锰矿石100 g,一起放入反应器中进行反应。图3为还原反应过程中混合物料表面温度与反应时间的关系曲线。

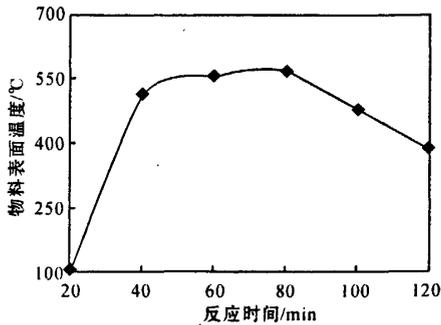


图3 反应时间与物料表面温度的关系

Fig. 3 Relationship between the reaction time and temperature

从图3可见,随着反应的进行,物料表面温度不断升高,当反应进行到40 min时,温度达500℃以上,此温度可持续至80 min.若再延长反应时间,物料表面温度开始下降.说明软锰矿石与还原剂的氧化还原反应已进行完毕,不再有反应热放出.所以,选择适宜的还原反应时间为60 min.

## 2.2 浸取试验

### 2.2.1 浸取温度对 $\text{MnO}_2$ 转化率的影响

在还原剂与软锰矿配比为1:4、软锰矿石粒度小于74  $\mu\text{m}$ 的条件下,还原反应进行60 min后,迅速用水喷淋使反应物冷却,并将矿浆浓度调至30%.在浸取温度分别为15,30,45,60,75和90℃的条件下用质量分数30%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  浸取.在浸取过程中浸取液  $\text{pH}=3$ ,浸取时间60 min.浸取试验完毕后分别测定浸取液中  $\text{Mn}^{2+}$  的含量,并计算出  $\text{MnO}_2$  转化率.图4为浸取温度对  $\text{MnO}_2$  转化率影响的曲线.

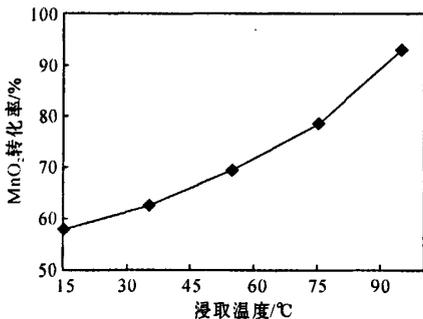
图4 浸取温度对  $\text{MnO}_2$  转化率的影响

Fig. 4 Effect of temperature on the reduction rate

从图4可知,浸取温度越高,  $\text{MnO}_2$  转化率越高.但随着浸取温度的升高,引入的杂质也随之增加.综合考虑,选择适宜的浸取温度为95℃.

### 2.2.2 浸取液 $\text{pH}$ 对 $\text{MnO}_2$ 转化率的影响

在浸取温度95℃下用质量分数30%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  浸取调制好的矿浆,控制浸取液  $\text{pH}$  分别为1,2,3,4和5,其它试验条件同2.2.1.试验完毕后分别测定浸取液中  $\text{Mn}^{2+}$  的含量,并计算出  $\text{MnO}_2$  转化率.图5为浸取液  $\text{pH}$  对  $\text{MnO}_2$  转化率影响的曲线.

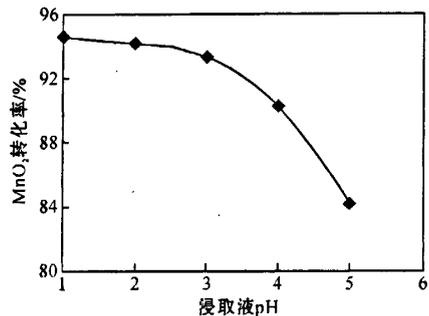
图5 浸取液  $\text{pH}$  对  $\text{MnO}_2$  转化率的影响

Fig. 5 Effect of pH on the reduction rate

从图5可知,当浸取液的  $\text{pH}=1$  时,  $\text{MnO}_2$  转化率最高.浸取液  $\text{pH}$  越小,引入的杂质越多,将增大后续工序除杂的难度.由于在浸取液  $\text{pH}=3$  时的  $\text{MnO}_2$  转化率与浸取液  $\text{pH}=1$  时的相差不大,而引入的杂质却大大减少.因此,选择浸取液  $\text{pH}=3$  较适宜.

### 2.2.3 浸取时间对 $\text{MnO}_2$ 转化率的影响

在浸取温度95℃下,将调制好的矿浆用质量分数30%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  分别浸取30,45,60,75和90 min,其它试验条件同2.2.1.试验完毕后分别测定浸取液中  $\text{Mn}^{2+}$  的含量,并计算出  $\text{MnO}_2$  转化率.图6为浸取时间对  $\text{MnO}_2$  转化率影响的曲线.

从图6可知,适当延长浸取时间,能提高  $\text{MnO}_2$  转化率,但浸取时间达到60 min后,  $\text{MnO}_2$  浸取率的增幅不大.故选取浸取时间为60 min.

在还原剂与软锰矿石的配比为1:4,浸取液  $\text{pH}=3$ ,浸取温度95℃,浸取时间60 min的条件下,软锰矿石中  $\text{MnO}_2$  转化率可达94.35%.

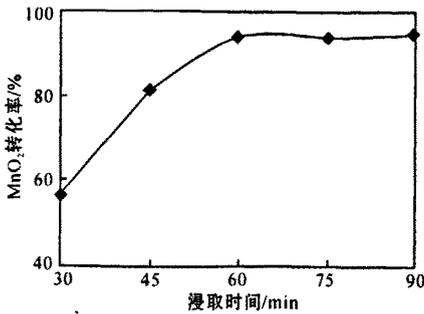


图6 浸取时间对  $\text{MnO}_2$  转化率的影响

Fig. 6 Effect of leaching time on the reduction rate

### 3 结论

(1)用植物粉料作还原剂,在合适的条件下与软锰矿直接反应,使  $\text{MnO}_2$  转化为  $\text{MnO}$ ,再用硫酸浸取制备硫酸锰,该工艺能耗低、无大气污染。

(2)影响  $\text{MnO}_2$  转化效果的主要因素有软锰矿与还原剂的配料比、浸出液 pH、浸取温度和浸取时间等。当还原剂与软锰矿石配比为 1:4,浸取液 pH=3,浸取温度 95 °C,浸取时间 60 min 时,软锰

矿中  $\text{MnO}_2$  转化率可达 94.35%。

#### 参考文献:

- [1] 化学工业出版社组织编写. 中国化工产品大全(上卷)[M]. 北京:化学工业出版社,1994:190.
- [2] 谭柱中. 世界锰矿石深加工技术的发展[J]. 中国锰业, 1997,15(4):30-34.
- [3] 天津化工研究院. 无机盐工业手册(上册)[M]. 北京:化学工业出版社,1996:974-983.
- [4] RAJKO Z V, KARARINA P C. Manganese leaching in the  $\text{FeS}_2$ - $\text{MnO}_2$ - $\text{O}_2$ - $\text{H}_2\text{O}$  system at high temperature in an autoclave[J]. Hydrometallurgy, 2000 (1):79-92.
- [5] 邹梯. 硫酸锰生产过程中几个问题的探讨[J]. 湖南化工, 1989 (2):42-43.
- [6] ABBRUZZESE C. Percolation leaching of manganese ore by aqueous sulfur dioxide[J]. Hydrometallurgy, 1990 (1):85-97.
- [7] RECEP Z, MUFIDE B K. Recovery of  $\text{MnSO}_4$  from low-grade pyrolusite ores, and of  $\text{MnSO}_4$  and silver from manganese-silver ores[J]. Separation Science and Technology, 1996,30(3):477-486.
- [8] 任世觉. 工业矿产资源开发利用手册[M]. 武汉:武汉工业大学出版社,1993:18-37.

## A new technique on deoxidize pyrolusite and preparing manganese sulfate

DENG Yi-qiang

(Chemistry and Chemical Engineering Department, Huaihua College, Huaihua 418008, China)

**Abstract:** Deoxidize pyrolusite was conducted with a plant powder then leached with sulphuric acid. Effects of reductant amount, pyrolusite fineness, leaching pH, leaching temperature and time on the reduction rate were investigated. The results showed that the conversion rate of manganese reached 94.35% under the conditions of the ratio of reducer and pyrolusite at 25%, lixivium's pH at 3.0, temperature at 95°C and time of 60 min.

**Key words:** pyrolusite; reducer; reduction leaching; leaching rate