

低品位锰矿制锰工艺条件探究

◆ 郭丽媛

(云南红河技师学院 云南省红河州 661600)

摘要: 本文介绍了用含大量纤维的工业废料作为还原剂直接浸出低品位锰矿(锰含量接近 20.87%)制取硫酸锰的方法,并对其最佳工艺条件进行探索研究。在查阅文献的基础上,确定了工业废料、浸出时间、硫酸用量对锰浸出的影响作为本次试验的研究对象。通过正交试验,概述了工业废料、浸出时间、硫酸用量等因素对锰离子浸出的影响,从而确定锰浸出的最佳工艺条件。实验证明,工业废料还是一种比较好的还原剂,在选取的最优方案条件下,锰的浸出率可达 79.5%。本实验为工业废料作为浸锰的还原剂提供了初步的方案,为工业废料的资源利用提供了又一途径,对保障我国固体废物资源化利用与环境的可持续发展具有重大的意义,为低品位锰矿及含锰尾矿的利用开辟了新的途径;工业废料的资源化不仅可以解决废料排放、堆积问题,保护环境;同时该工艺具有耗能少、成本低等特点,如果该工艺能广泛应用于工业上,就能使生态工业成为现实,产生较好的经济效益和社会效益。

关键词: 低品位锰矿;工业废料;浓硫酸;直接浸出;硫酸锰

在化学元素周期表上,锰(Manganese)是原子序数为 25 的金属元素。它位于第四周期第七副族,元素符号为 Mn。在现代工业中,锰及其化合物的用途相当广泛。世界上约有 95% 的锰用于冶金工业,其余的 5% 左右则用于其他工业,它们是化工和医药方面的重要原材料。我国锰矿资源占世界第三位,虽然我国锰矿资源相对丰富,但是我国锰矿石的平均品位约 22%,质量普遍较差,符合国际商品级富矿石(Mn >=48%)的矿床完全缺乏。据 1992 年资料统计,我国富锰矿石(氧化矿 Mn >=30%,碳酸锰矿 Mn >=25%)储量很少,保有储量 3974.4 万吨,占全国总储量的 6.71%。^[1]因此,如何合理开发利用低品位锰矿资源是化工界所广泛关注的问题。

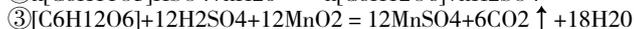
目前国内生产硫酸锰的厂家大多数采用高温焙烧法生产硫酸锰,该法流程长,劳动强度大,环境污染严重,能量高,锰利用率低。所以人们越来越重视软锰矿直接浸出技术。本文就是根据我国锰矿资源的实际,用工业废料在浓硫酸作用下还原低品位软锰矿制取硫酸锰溶液的工艺条件进行初步探究。这一生产工艺既解决了工业废料及其他生产方法带来的环境污染这一大难题,而且使用工业废料做还原剂降低了生产成本。如果这一方法能广泛应用于工业上的话,其带来的经济效益是无法估量的。因此,本文将在一定实验的基础上找出锰矿浸出的最佳工艺条件。

一、软锰矿制备硫酸锰的常用工艺方法及本探究工艺方法

现今主要的制备方法有:两矿还原浸取法、用 SO₂ 对锰矿进行硫酸盐化处理、预还原浸出法、直接酸浸法、硫酸亚铁还原浸出法、有机物还原浸出法、压力釜结晶法、细菌冶金法。软锰矿制备硫酸锰的过程中,普通还原剂具有价格高,来源不广,或者是能耗高,产生大量废弃物,污染环境等缺点。为了改善这一缺陷,本实验研究采用工业废料直接酸浸软锰矿生产硫酸锰这一方法,并对其最佳工艺条件进行研究。工业废料的优点:解决了工业废料的排放、堆积问题,保护环境;工业废料价格低,反应不需加热,能耗低,生产成本低;对低品位锰矿的浸出率高,所以该方法既可以降低生产成本,又可以充分利用工业废料,减少处理工业废料的过程与投资,实现工业上的可持续发展。

二、反应原理

由于本实验采用的工业废料里含有大量的粗纤维,所以就以纤维素的反应原理作为工业废料的反应原理。纤维素在适当的酸浓度、温度下发生水解,水解后变成具有还原能力的还原糖,还原糖作为还原剂还原锰粉中的 MnO₂,把 Mn⁴⁺还原成 Mn²⁺。首先要将工业废料与锰粉充分搅拌均匀后再加水溶解搅拌均匀,之后再分批加入一定量的浓硫酸进行反应,边加硫酸边搅拌。纤维素的反应原理如下:



其中①、②反应为纤维素的水解糖化反应,硫酸仅起催化作用。反应式③是纤维素水解后成还原糖与软锰矿的反应,由于浓硫酸能溶解单糖及葡萄糖,并使其转变为相应的具有降低还原能力的聚葡萄糖酐的逆化过程,所以在实验过程中要充分搅拌,以免局部被浓硫酸碳化,同时硫酸用量过多也会导致还原剂的焦化。

三、锰矿中全锰的测定方法

1、方法提要:试样经酸溶解后,在磷酸介质中,将溶液加热至 220~240℃,用固体硝酸铵定量地将锰氧化至三价,以 N-苯代邻氨基苯甲酸作指示剂,用硫酸亚铁铵标准溶液滴定,借此测得锰的含量。(测定范围:8~60%)

全锰的百分量按下式计算:

$$\text{Mn}(\%) = V \cdot N \cdot 0.05494 \cdot 100 / W$$

式中:V——滴定消耗硫酸亚铁铵标准溶液的体积(毫升);

N——硫酸亚铁铵标准溶液的当量浓度;

0.05494——锰的毫克当量;

W——称样量(克)。

2、测锰含量允许误差如下表 3.1。

表 3.1 测锰含量允许误差表[7]

含锰量(%)	允许差(%)
<20.00	0.10
20.01~40.00	0.15
>40.00	0.20

四、浸出液中锰含量测定(硝酸铵容量法)

操作方法和全锰含量的测定大致相同,只是在分析步骤中把 0.2000 克风干试样改为 10 毫升的浸出液体(实验试样)。但其计算公式为:

$$C = (M \times V \times 54.94) / 10$$

上式中 C: 锰离子浓度

M: 硫酸亚铁铵的浓度

V: 消耗的硫酸亚铁铵的体积

五、除杂方法

1、中和除铁

软锰矿生产硫酸锰的质量好坏,决定于除杂工序。工业上一般采用石灰水直接中和法除铁,但是会引入钙离子,所以在本次实验中我们采用(1+1)氨水直接中和法提高溶液的 pH 值除铁。

该氧化过程的温度控制在 120℃ 以上,氧化时间 0.5~1.0 小时。在氧化过程中, pH 值小于 1 效果最好,此时酸解反应还在进行,当 pH 值大于 2 时,三价铁离子才开始水解,前一浸出过程中剩余的酸以及水解生成的酸继续与软锰矿粉反应时还会生成二价铁离子,因此,作氧化剂的矿粉分两次加入较好,大部分锰粉在 pH 值为 1 的时候加入,使在前面浸出过程中生成的二价铁离子大部分被氧化成三价铁离子,同时又能与溶液中过量的硫酸生成硫酸锰。由于该氧化反应是吸热反应,所以此过程还需加热来促使反应的进行。

检测铁除干净与否,可以取 MnSO₄ 溶液若干,加入(4+3) HNO₃ 溶液若干,后加入 18% 的硫酸氢钾溶液若干,最后加入正丁醇若干,观察待测溶液,如果待测溶液无色,则铁离子含量合格。

2、除重金属

在反应过程中,Pb、Cd、Ni、Cu 等金属杂质进入锰的浸出液,对产品质量有很大影响,需要除去。一般去除这些重金属都使用可溶性硫化物,如硫化氨,但是易产生絮状无定型沉淀,不易过滤;硫化物的量也不好掌握,多则使锰损失,少又除杂不彻底。所以本试验采用配合沉淀剂 SDD^[2](二乙胺硫代甲酸钠)将剩余的 Pb 等重金属离子除去。判断重金属离子是否,可取净化溶液,检查是否存在 Ni²⁺ 或者 Zn²⁺, Ni²⁺ 的检查方法是:取几滴溶液(pH=5~7),加入丁二酮肟,生成红色沉淀,则有 Ni²⁺, 重金属没有除干净。

六、实验工艺条件的确定

(1) 由于该反应是放热反应,会放出大量的热,且该反应是使用 98% 的浓硫酸参加反应,浓硫酸遇水时也放出大量的热,所以本实验可以在常温下进行,不需进行加热。

(2) 由于该反应不可能百分之百的完全反应,所以反应一段时间后还可以看到烧杯底部还存在着少量的锰渣。为了提高锰的浸出率,当反应完成后需要加入一定量的水进行浸锰。浸出的目的是使锰矿中锰在液体溶剂中溶解。在加水浸锰这一过程中,影响锰的浸出率的其他因素有液固比、浸锰时间。本实验只考虑浸出时间对浸出率的影响,所以待反应完之后,统一加水至 400ml。

(3) 该反应浸出过程中影响锰的浸出率的主要因素有:浓硫

酸的用量、反应温度、浸出时间、浸出温度、液固比及工业废料的用量。由于本反应不采用外热,由自身反应放热,所以不考虑反应的温度对浸出率的影响。考虑到以后工业生产的成本,所以本实验选择的浸出温度是常温。因此本实验主要研究的工艺条件是浓硫酸的用量、浸出时间、工业废料的用量。

(4) 浸出时间:反应完全后加水浸锰一段时间可以达到较高的浸出率,本实验所用的浸出时间分别为:1天、2天、3天。

(5) 硫酸用量:硫酸用量对浸出率影响很大,酸量增多,锰浸出率提高;但是随着酸量的过多会导致还原剂的焦化,且在下一工序除铁净化需要消耗较多的中和剂。本实验所取的浓硫酸的用量分别为:45ml、50ml、55ml。

(6) 工业废料的用量:工业废料的用量是提高锰的浸出率的关键。工业废料的用量增多,锰的浸出率提高,但到一定的量后,继续增加工业废料的用量,锰的浸出率提高不明显。本实验所取工业废料的用量分别为:40g、50g、60g。

因此本实验可采用三因素三水平正交实验,及通过正交实验结果分析考察各因素的最优位级,选择出最佳工艺条件。

七、实验操作部分:

1、实验工艺流程简述:

先将已称量好的工业废料和低品位锰矿粉倒入 1000ml 的大烧杯中,并用玻璃棒搅拌均匀,后加入适量水再进行搅拌。然后分批加入实验所要求的量的浓硫酸,边搅拌边加入浓硫酸,待反应完全,没有气泡冒出时,加入水至 400ml 进行浸锰。[9]浸锰一段时间后,测试浸出液的 PH 值,并将其调节到 1。再加入适量锰粉,然后边搅拌边加热至沸腾,并保持一个小时,使二价铁离子充分被氧化为三价铁离子。之后加入配置好的 1:1 氨水调节其 PH 值至 5~6,使 $Fe(OH)_3$ 沉淀完全。静置一段时间后加入 SDD 试剂除去重金属离子。取上层清液检测铁离子和重金属是否除尽。确认铁与重金属除干净后,放置一段时间使沉淀完全再循环水多用真空泵将溶液进行抽滤,将抽滤所得溶液定容到 500ml,然后用硝酸铵容量法进行 Mn^{2+} 含量的测定。

2、正交试验设计

为了方便正交实验进行,锰矿粉的量固定为 50g,浸锰温度为常温。设定工业废料的量(g)、浓硫酸的量(体积)、浸出时间(天)三个变量因子,各取三个水平。^[1]

表 7.1 因素位级表

编号	工业废料的量(g)	浓硫酸体积(ml)	浸出时间(天)
1	A ₁	B ₁	C ₁
2	A ₂	B ₂	C ₂
3	A ₃	B ₃	C ₃

表 7.2 正交试验设计表

编号	工业废料的量(g)	浓硫酸体积(ml)	浸出时间(天)
1	50	45	1
2	50	50	2
3	50	55	3
4	55	45	2
5	55	50	3
6	55	55	1
7	60	45	3
8	60	50	1
9	60	55	2

3、实验步骤:

(1) 称取 50g 锰粉倒入 1000 ml 的烧杯中,后加入 40g 的工业废料,用玻璃棒搅拌混合均匀,再加入适量水继续搅拌均匀;然后加入 40ml 浓硫酸,边搅拌边加入浓硫酸,待反应完全,没有气泡冒出时,加入水至 400ml 进行浸锰,浸锰时间为一天。将该烧杯标记为 A。然后按照正交试验表和上述实验步骤接着做余下 8 组实验,并将其标记为 B、C、D、E、F、G、H、I。

(2) 将达到浸锰时间的锰矿溶液用真空抽滤机进行抽滤。测试浸出液的 PH 值,并将其调节到 1。再加入适量锰粉,然后边搅拌边加热至沸腾,并保持一个小时,使二价铁离子充分被氧化为三价铁离子。之后加入配置好的 1:1 氨水调节其 PH 值至 5~6,使 $Fe(OH)_3$ 沉淀完全。静置一段时间后加入 SDD 试剂除去重金属离子。用真空过滤机进行过滤。

(3) 取上层清液,加入 (4+3) HNO_3 溶液若干,后加入 18% 的硫酸氢钾溶液若干,最后加入正丁醇若干,观察待测溶液,如果待测溶液无色,则铁离子含量合格。再取净化溶液,检查是否存在 Ni^{2+} 或者 Zn^{2+} , Ni^{+} 的检查方法是:取几滴溶液(pH=5~7),加入丁二酮肟,生成红色沉淀,则有 Ni^{2+} , 重金属没有除干净。将除干净铁离子与重金属的溶液定容到 500ml。

(4) 用移液管移取 10ml $MnSO_4$ 溶液,加入 5ml (1+1) H_2SO_4 , 然后再加 20ml 浓 H_3PO_4 , 然后加热,并用温度计测量温度。加热 220℃~240℃后加入 5ml HNO_3 溶液(浓),待到 220℃~240℃溶液表面平静冒浓烟时移去热源,加 3g NH_4NO_3 (固体),搅动除氮。溶液冷却至 70℃~80℃时加入 50ml 水(蒸馏水),冷却至室温,用硫酸亚铁铵溶液滴定至粉红色,后加入 2 滴 0.2% N-苯代邻氨基磺酸作指示剂,继续滴定至溶液成亮黄色。

(5) a 计算锰离子浓度

$$C(Mn^{2+}) = (M \times V \times 54.94) / 10$$

上式中 M:硫酸亚铁铵的浓度

V:消耗的硫酸亚铁铵的体积

b 计算锰的浸出率

$$Mn\% = (C(Mn^{2+}) \times 0.5) / (50 \times C)$$

式中 C:锰矿粉中的锰含量

4、实验结果及结果分析:

(1) 锰矿的全锰含量测定结果如下表 7.3。

表 7.3 全锰含量的测定结果表

编号	锰试样质量(g)	硫酸亚铁铵体积(ml)	锰试样含量(%)
1	0.1992	18.82	20.81
2	0.2002	19.02	20.93
3	0.2000	18.95	20.87

由上表可知:试样锰的平均含量为 20.87%

(2) 实验结果分析:a 实验结果直接观察分析:根据极差数据可看出,主要影响因素主次排列为: $B > A > C$ (由主到次),由此可看出工业废料的用量是锰浸出率的最大影响因素,其次分别是浸锰时间、浓硫酸用量。

b 确定较优方案:由于优秀位级(导致结果之和最大的位级)组成是 $A_3B_3C_2$, 所以最佳的实验操作条件为:工业废料 60g,浓硫酸用量 55ml,浸出时间为 2 天,此时所得到的 Mn 的浸出率较高。

考察位级趋势寻求最佳方案

考察位级趋势:硫酸用量在 55 ml 时位级之和最大,且随着硫酸用量的增加,锰的浸出率成递增趋势,但是增势缓慢且考虑到过多的硫酸会使还原剂焦化,影响工业废料的还原性,增加中和试剂氨水的用量,所以本实验较理想的浓硫酸用量为 55ml。

废料用量在 60g 时位级之和最大,说明废料的用量取 60g 时可取得比较理想的位级,而且随着用量的增加,锰的浸出率成递增趋势。

浸锰时间在 2 天时取得的位级之和最大,当浸出时间延长时,锰的浸出率降低,因此本实验最佳浸出时间为 2 天。

因此,考察位级趋势得到的最优方案为: $A_3B_3C_2$

(3) 确定最佳工艺条件:以最优方案的工艺条件进行试验,验证最佳工艺条件。

在最佳工艺条件浓硫酸用量为 55ml,工业废料用量为 60g,浸出时间为 2 天时平均浸出率为 79.5%。

结论

本次实验使用工业废料作为还原剂和低品位锰矿反应生产硫酸锰,锰的浸出率可达 79.5%,从其反应现象及实验的数据结果来看,说明了工业废料作为还原剂和低品位锰矿反应生产硫酸锰的可行性。虽然该法工业上并没有广泛应用但是实验过程及数据足以证明此法的优点和可行性:该方法反应过程简单,工艺流程简单,并且操作简便;反应时,不需外热,降低了传统工艺中对于设备及热源的严格要求,降低了生产成本;使用工业废料作还原剂实现了变废为宝,对处理低品位锰矿具有积极意义,是一种绿色工艺生产硫酸锰方法,对于环境保护方面具有重要的意义。

影响锰浸出率的主要因素是:工业废料的用量、浓硫酸用量及浸锰时间。而且工业废料对锰矿浸出的影响大于浸锰时间,大于硫酸用量。本次实验只是进行了初步的探讨,其结果说明还有必要进行确实,以取得大的进展。希望本实验能为硫酸锰的生产技术提供一点参考,同时也希望能够为工业废料的处理提供一种可行的方案。

参考文献:

- [1] 姚培慧.中国锰矿志[M].北京:冶金工业出版社,1995:12~13.
- [2] 袁清静.菱锰矿制高纯度碳酸锰的研究[J].无机盐工业,1998,30(7):11~12.
- [3] 姜同川.正交实验设计,山东科学技术出版社.河北师范大学学报,1996,20(3):61~62.