

甲醛还原浸出低品位软锰矿

卢友志¹, 韦冬萍¹, 马华菊², 黄润均², 陈东莲², 袁爱群^{1*}, 徐江成¹

(1. 广西民族大学化学化工学院, 广西南宁 530006;

2. 桂林理工大学南宁分校, 广西南宁 530001)

摘要:以甲醛为还原剂,在硫酸溶液中还原浸出低品位软锰矿,基于反应条件对锰的浸出率的影响,利用响应曲面法对工艺进行优化。结果表明,影响锰的浸出率的主次顺序依次为甲醛体积、反应温度、浸出时间、硫酸浓度。影响铁的浸出率的主次顺序依次为反应温度、硫酸浓度和浸出时间。当液固体积质量比为 8 mL/g,搅拌速率为 200 r/min,硫酸浓度为 2.75 mol/L,甲醛溶液的用量为 2.4 mL,浸出温度为 86℃,浸出时间为 2.22 h 时,锰铁铝的浸出率分别为 94%、77.78% 和 18.57%。

关键词:甲醛;低品位软锰矿;响应曲面法

中图分类号:TF803.2

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2015)07-0062-04

Reductive leaching of manganese from low-grade pyrolusite ore using methyl aldehyde as reductant

LU You-zhi¹, WEI Dong-ping¹, MA Hua-ju², HUANG Run-jun², CHEN Dong-lian²,
YUAN Ai-qun^{1*}, XU Jiang-cheng¹

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Guangxi University for Nationalities, Nanning 530006, China;

2. Guilin University of Technology at Nanning, Nanning 530001, China)

Abstract: Low grade pyrolusite is leached in sulfuric acid using methyl aldehyde as reductant. The response surface methodology is employed to optimize the reaction parameters by studying the effects of different conditions on the extraction ratio of Mn. The result shows that the main influence factors on the Mn leaching rate in sequence are the volume of methyl aldehyde, reaction temperature, leaching time and the concentration of sulfuric acid. The influencing factors on the Fe leaching rate in sequence are reaction temperature, concentration of sulfuric acid and leaching time. The leaching rates of Mn, Fe and Al can reach 94%, 77.78% and 18.57%, respectively, under the following conditions: 8 mL/g of liquid-solid ratio, 200r/min of stirring speed, 2.75 mol/L of H₂SO₄, 2.4 mL of methyl aldehyde solution, 86℃ of leaching temperature and 2.22 hours of leaching time.

Key words: methyl aldehyde; low grade pyrolusite; response surface methodology

金属锰广泛地应用于化工、能源、医药等领域,我国的锰消费量正在逐年增长,但国内的金属锰不能满足需求,原因是我国的锰矿主要以中低品位的软锰矿和碳酸锰矿为主^[1]。由于湿法还原低品位软锰矿具有生产周期短,环境污染少等优点,因此国内低品位软锰矿的冶炼主要采用湿法还原。已经报道的无机还原剂有铁屑^[2]、硫酸亚铁^[3]、二氧化硫^[4]、双氧水^[5]等,有机还原剂有甲烷^[6]、葡萄糖^[7]、蔗糖^[8]、柠檬酸^[9]、甲酸^[10]等,生物质如蔗糖^[11]、废茶叶^[12]、废糖蜜^[13]、燕麦秸秆^[14]、黄原胶废水^[15]等。生物质本身是一种复杂的混合物,大多含有多种糖类、纤维素等,因此可用来还原锰矿,并且来源广泛,价格低廉,但还原浸出之后浸出液中的有机物种类多、数量大,严重影响硫酸锰溶液的电解,很难工业化利用。无机物则存在浸出率低、

污染严重等问题。有机物大多也存在氧化产物复杂,干扰电解硫酸锰溶液的情况。甲酸作为还原剂时,工艺流程简单,产物无污染,浸出率也能满足生产需要,但反应用量较大,间接造成成本增加。而甲醛的还原性比甲酸强,且价格更低,因此,笔者针对甲醛还原浸出低品位软锰矿的工艺进行探讨。

1 原料和方法

实验所用的矿粉取自广西下雷地区锰矿,过 100 目筛,经化学分析,其中二氧化锰、铁和三氧化二铝的质量分数分别为 25.25%、9.82% 和 8.23%。甲醛(质量分数为 37%)、硫酸、磷酸、硝酸、高氯酸等均为分析纯。

取 10.0 g 矿粉和一定体积、一定浓度的硫酸,加入置于水浴中的三口烧瓶中,加热到所需温度后,

收稿日期:2015-01-13

基金项目:广西高校锰深加工科技创新平台项目(GJXQ2013);广西民族大学研究生教育创新计划(gxun-chx2014092)

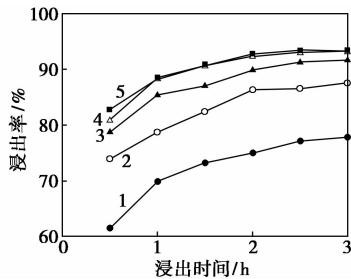
作者简介:卢友志(1988-),男,硕士生,主要从事锰系产品的开发研究,luyzmail@163.com;袁爱群(1967-),女,博士,教授,主要研究方向为材料化学,通讯联系人,aiquyuan1999@sina.com。

加入甲醛水溶液反应一段时间,控制搅拌速率和液固体积质量比,反应结束后过滤,对滤液取样分析。浸出液中锰的浓度用高氯酸-硫酸亚铁铵滴定分析。响应面法中,铁和铝的浓度滤液取样用6300型 ICP 检测。

2 反应条件对锰的浸出率的影响

2.1 浸出时间和硫酸浓度对锰的浸出率的影响

不同浸出时间硫酸浓度对浸出率的影响如图1所示。



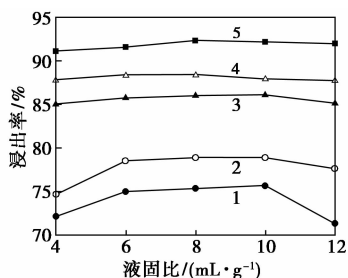
1—1.11 mol/L;2—1.66 mol/L;3—2.21 mol/L;
4—2.76 mol/L;5—3.31 mol/L

图1 不同浸出时间硫酸浓度对浸出率的影响

从图1可以看出,随着浸出时间和硫酸浓度的增加,锰的浸出率增大。在浸出时间达到1 h时,浸出率已经很高。硫酸浓度增加到2.76 mol/L后,继续增加硫酸浓度,浸出率增加不明显。

2.2 液固比和浸出温度的影响

不同液固比和浸出温度对浸出率的影响如图2所示。



1—50°C;2—60°C;3—70°C;4—80°C;5—90°C

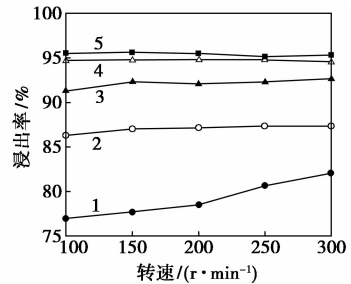
图2 不同液固比浸出温度对浸出率的影响

由图2可以看出,温度较低时,浸出率随液固比的增加先保持增加趋势,随后开始降低。这是由于液固比小时,溶液黏度大,不利于反应物之间的混合,液固比太大时相对降低了甲醛的浓度,也不利于反应的进行。随着浸出温度的升高,液固比的变化对浸出率的影响逐渐减小,原因是浸出温度升高到

一定温度时,浸出温度对浸出率的影响大于液固比,掩盖了液固比对浸出率的影响。

2.3 搅拌速率和甲醛用量的影响

不同搅拌速率下,甲醛用量对浸出率的影响如图3所示。



1—1 mL;2—1.5 mL;3—2 mL;4—2.5 mL;5—3 mL

图3 不同搅拌速率甲醛用量对浸出率的影响

根据表面更新模型和膜模型理论,增大搅拌速率能延长矿物与液体单元的接触时间,促进矿物的浸出,提高浸出率^[16]。由图3可知,当甲醛水溶液的用量为1 mL时,浸出率明显增加。随着甲醛水溶液用量的增加,浸出率增加的趋势放缓,用量为2.5 mL后,浸出率几乎保持不变,表明甲醛水溶液的用量对浸出率的影响在一定范围内比搅拌速率大。

3 响应面法优化试验

3.1 响应面试验的设计与结果

基于2.1~2.3部分的讨论结果,综合考虑生产成本及节能减排,固定反应的液固体积质量比为8 mL/g,搅拌速率为200 r/min,硫酸浓度在2.76 mol/L,甲醛溶液的用量控制在2.5 mL内。按照Design-Expert软件设计响应面试验的不同因素及其水平,如表1所示。

表1 不同因素值及编码

因素	水平		
	-1	0	+1
硫酸浓度/(mol·L ⁻¹)	1.76	2.21	2.76
甲醛体积/mL	1.5	2	2.5
反应温度/°C	70	80	90
浸出时间/h	1	2	3

根据试验方案,以锰铁铝的浸出率为响应值进行试验,结果如表2所示。从表2可以看出,锰铁铝的响应值分别为71.8~93.37、45.32~81.21、12.62~21.23。

表 2 试验方案和结果

序号	硫酸浓度/ (mol·L ⁻¹)	甲醛用 量/mL	温度/反应时		浸出率/%		
			°C	间/h	Mn	Fe	Al
1	2.21	1.5	80	3	84.17	67.21	17.21
2	2.21	2	70	3	84.17	61.35	16.06
3	2.21	2.5	80	1	84.17	58.80	16.06
4	2.21	1.5	70	2	72.15	51.68	13.78
5	2.21	2	80	2	83.47	60.84	16.06
6	2.21	1.5	80	1	74.70	58.55	15.49
7	2.76	2	70	2	84.88	59.83	16.06
8	2.21	2	80	2	86.37	64.41	16.64
9	2.21	2	80	2	84.17	58.30	15.49
10	1.76	2	70	2	79.93	45.82	13.77
11	2.21	2.5	70	2	83.48	52.95	14.92
12	2.76	2	90	2	91.96	78.67	19.51
13	2.21	2	80	2	83.48	61.35	21.23
14	1.76	2	80	3	84.74	63.14	16.64
15	2.21	2	90	1	85.52	65.94	16.64
16	2.21	2	80	2	85.73	62.88	16.64
17	2.21	1.5	90	2	84.88	76.37	12.62
18	1.76	1.5	80	2	79.22	56.01	14.92
19	2.76	2	80	3	89.83	74.08	13.20
20	2.21	2.5	90	2	91.96	78.41	20.08
21	2.76	1.5	80	2	85.24	72.30	17.79
22	2.21	2	90	3	84.88	81.21	19.51
23	1.76	2	80	1	71.80	46.59	13.20
24	1.76	2	90	2	86.37	68.74	17.79
25	2.76	2	80	1	85.24	62.37	15.49
26	2.21	2.5	80	3	93.37	70.26	17.80
27	1.76	2.5	80	2	87.00	56.26	14.92
28	2.76	2.5	80	2	93.37	72.05	17.79
29	2.21	2	70	1	77.81	45.32	13.20

对 3 种金属的浸出率进行方差分析,分析结果如表 3 所示。从表 3 中可以看出,模型的 P 值小于 0.000 1,说明模型显著。B(甲醛体积)的 P 值小于 0.000 1,表明对锰的浸出率的影响极为显著。A(硫酸浓度)、C(反应温度)、D(浸出时间)的 P 值均小于 0.005,表明此 3 种因素对锰的浸出率产生显著影响。铁的浸出率方差分析结果表明模型同样显著, P 值也小于 0.000 1。A(硫酸浓度)、C(反应温度)、D(浸出时间)对铁的浸出率影响显著,B(甲醛体积)对铁的浸出率影响不显著。这是由于下雷地

区的氧化锰矿铁和铝主要集中在锰矿表层,且铁主要是以赤铁矿和针铁矿的形式存在,硫酸浓度的增加有利于铁的金属氧化物直接与其反应^[17]。铝的浸出率模型不显著。对浸出率进行多元线性回归,可得锰和铁的线性回归方程:

$$y(\text{Mn}) = 84.64 + 3.45A + 4.42B + 3.6C + 0.088AB + 0.16AC - 2.09AD - 1.06BC - 0.071BD - 1.75CD + 0.92A^2 + 0.19B^2 - 0.53C^2 - 1.47D^2$$

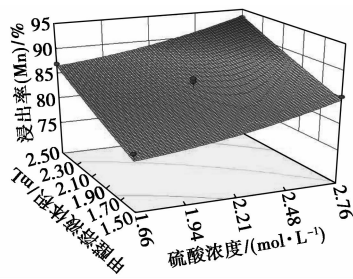
$$y(\text{Fe}) = 61.56 + 6.89A + 0.55B + 11.03C + 6.64D - 0.12AB - 1.02AC - 1.21AD + 0.19BC + 0.7BD - 0.19CD + 0.21A^2 + 2.08B^2 + 1.51C^2 + 0.078D^2$$

均方的大小表明 4 种影响锰的浸出率因素的主次顺序依次为甲醛体积、反应温度、浸出时间、硫酸浓度;影响铁的浸出率因素的主次顺序依次为反应温度、硫酸浓度和浸出时间。

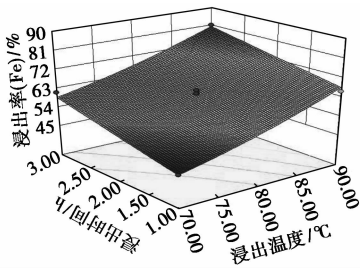
表 3 试验结果的方差分析

项目	平方和	自由度	均方	F 值	P 值
模型	739.09	14	52.79	9.13	<0.0001
A	143.18	1	143.18	24.75	0.0002
B	233.91	1	233.91	40.44	<0.0001
C	155.13	1	155.13	26.82	0.0001
D	143.61	1	143.61	25.35	0.0002
AB	0.031	1	0.031	5.406E-003	0.9424
AC	0.10	1	0.10	0.018	0.8966
AD	17.42	1	17.42	3.01	0.1046
BC	4.50	1	4.50	0.78	0.3925
BD	0.02	1	0.02	3.460E-003	0.9539
CD	12.27	1	12.27	2.12	0.1674
A ²	5.55	1	5.55	0.96	0.3440
B ²	0.24	1	0.24	0.041	0.8426
C ²	1.79	1	1.79	0.31	0.5867
D ²	14.04	1	14.04	2.43	0.1415

部分交叉因素对锰和铁浸出率的影响如图 4 所示。从图 4 中可以看出,随着硫酸浓度和甲醛用量的增加,锰的浸出率缓慢增加,响应面呈小角度斜平面上升。随着浸出温度的升高和浸出时间的延长,铁的浸出率也逐渐增长。从其他各因素对锰的浸出率的影响来看,浸出时间和其他各因素的影响表现为先增长后趋于平面,响应面呈半拱形。硫酸浓度、甲醛用量和浸出温度 3 因素之间均呈现直线型缓慢增加。对铁的浸出来看,浸出温度对浸出率的影响最大,和其他因素的响应面较陡,其他 3 因素相互之间对浸出率产生的影响较小,响应曲面较平缓。



(a) 硫酸浓度-甲醛溶液体积



(b) 浸出温度-浸出时间

图4 各因素交互作用对浸出率影响的响应面图

3.2 试验优化与验证

运用 Design-Expert 软件对工艺条件进行优化,以锰的浸出率最大作为优化目标,优化的结果为:硫酸浓度为 2.75 mol/L,甲醛溶液的体积 2.38 mL,浸出温度为 86°C,浸出时间为 2.21 h,锰铁铝的浸出率分别为 94.04%、77.96% 和 18.82%。按照该反应条件进行 3 组平行试验,为操作方便,取甲醛溶液的体积为 2.4 mL,浸出时间为 2.22 h 即 133 min,结果表明,锰铁铝的平均浸出率为 94%、77.78% 和 18.57%,与预测值接近,表明模型具有可行性。

4 结论

考察了不同反应参数对锰的浸出率的影响,运用响应面法对工艺条件进行优化。当搅拌速率为 200 r/min,液固体积质量比为 8 mL/g,硫酸浓度为 2.75 mol/L,甲醛溶液的用量为 2.4 mL,浸出温度为 86°C,浸出时间为 2.22 h 时,锰铁铝的浸出率分别为 94%、77.78% 和 18.57%。

参考文献

[1] 徐昱,王建平,吴景荣,等.我国锰资源存在的问题及可持续发展对策[J].矿业研究与开发,2013,33(3):111-115.

[2] 蔡振勇,易清风,刘汉勇,等.废铁屑还原软锰矿制备高纯硫酸锰工艺研究[J].中国锰业,2011,29(3):28-31.

[3] 彭荣华,李晓湘.用钛白副产的硫酸亚铁浸锰制备高纯二氧化锰[J].无机盐工业,2006,38(12):48-50.

[4] Sun Wei-yi, Su Shi-jun, Wang Qing-yuan, et al. Lab-scale circulation process of electrolytic manganese production with low-grade pyrolusite leaching by SO_2 [J]. Hydrometallurgy, 2013, 133: 118-125.

[5] El Hazek M N, Lasheen T A, Helal A S. Reductive leaching of manganese from low grade Sinai ore in HCl using H_2O_2 as reductant [J]. Hydrometallurgy, 2006, 84(3):187-191.

[6] Davood Moradkhani, Mahdieh Malekzadeh, Eltefat Ahmadi. Nano-structured MnO_2 synthesized via methane gas reduction of manganese ore and hydrothermal precipitation methods [J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2013, 23(1):134-139.

[7] Veglio F, Trifoni M, Toro L, et al. Leaching of manganiferous ores by glucose in a sulfuric acid solution; Kinetic modeling and related statistical analysis [J]. Ind Eng Chem Res, 2001, 40(18):3895-3901.

[8] Beolchini F, Papinii M P, Toro L, et al. Acid leaching of manganiferous ores by sucrose; Kinetic modelling and related statistical analysis [J]. Minerals Engineering, 2001, 14(5):175-184.

[9] Alok Prasad Das, Sarpras Swain, Shriyanka Panda, et al. Reductive acid leaching of low grade manganese ores [J]. Geomaterials, 2012, 2(4):70-72.

[10] 卢友志, 马少妹, 韦冬萍, 等. 甲酸-硝酸还原浸出低品位软锰矿 [J]. 有色金属(冶炼部分), 2014, (11):4-8.

[11] 周艳红, 姚华, 龙云飞, 等. 蔗醌低温还原焙烧-浸出低品位软锰矿工艺 [J]. 过程工程学报, 2013, 13(6):946-951.

[12] Tang Qing, Zhong Hong, Wang Shuai, et al. Reductive leaching of manganese oxide ores using waste tea as reductant in sulfuric acid solution [J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2014, 24(3):861-867.

[13] 粟海峰, 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(6):1089-1093.

[14] 满瑞林, 常伟, 吴奇, 等. 燕麦秸秆还原浸出低品位软锰矿及其动力学 [J]. 中国有色金属学报, 2014, 24(8):2158-2163.

[15] 熊晓兰, 周成显怡, 李庭, 等. 黄原胶废水浸出软锰矿的工艺研究 [J]. 现代化工, 2014, 34(8):91-94.

[16] 崔益顺. 蔗渣还原硫酸浸取低品位软锰矿工艺研究 [J]. 无机盐工业, 2013, 45(10):45-47.

[17] 颜代蓉, 李建威, 胡明安, 等. 广西下雷氧化锰矿床矿石特征及成因分析 [J]. 地质科技情报, 2006, 25(3):61-67. ■