

软锰矿无煤还原制备硫酸锰新工艺研究

邓益强¹, 乐志文²

(1. 怀化学院化学化工系, 湖南 怀化 418008; 2. 广西工学院生物与化学工程系, 广西 柳州 545006)

【摘要】 采用植物粉料作为还原剂, 实现低品位软锰矿的无煤还原, 再用硫酸浸取制备硫酸锰。探讨了软锰矿与还原剂之配料比, 浸出液 pH 值, 浸取温度, 浸取时间等因素对软锰矿中锰转化率的影响。结果表明还原剂与软锰矿配料比为 20%, 浸出液 pH 约 3.0, 浸取温度达到 95℃, 浸出时间 60min, 锰的浸出率可达 94.35%。

【关键词】 软锰矿; 还原剂; 还原浸取

【中图分类号】 TF111.13 **【文献标识码】** A

【文章编号】 1003-2673(2007)10-0038-02

软锰矿是生产硫酸锰的重要原料, 世界上约 60% 的硫酸锰是由软锰矿加工制得。软锰矿制备硫酸锰根据其工艺流程的不同, 可以分为两大类: 一是软锰矿预还原浸出法; 二是软锰矿直接酸浸法^[1-3]。

预还原浸出法即将软锰矿在还原剂存在的情况下进行还原焙烧, 使矿石中的 MnO_2 转变成 MnO , 再以浸出剂浸取。传统工艺是用煤作还原剂, 但该方法存在着能耗高、操作条件差、环境污染较严重等问题。而在实际生产中, 两矿焙烧法同样存在诸多缺点, 如硫铁矿焙烧法中使 MnO_2 转变为 $MnSO_4$, FeS_2 转变为 Fe_2O_3 , 然后用水浸取的工艺, 则需在高硫锰比下长时间焙烧, 不仅造成 FeS_2 不能充分利用, 而且渣量大, 难处理, 同时还存在烟气处理等问题^[4]。直接酸浸法中软锰矿往往难以充分利用, 同时还存在矿渣难处理和硫酸用量大等缺点^[5], 因此并未见直接酸浸法等湿法工艺在工业上得到实际应用的报道。

本试验用原料来源广, 不含毒性元素, 且价格低廉的普通植物粉料作还原剂, 取代传统的不可再生资源煤, 在合适的条件下与软锰矿直接反应, 使 MnO_2 转化为 MnO , 再用硫酸浸取制备硫酸锰。

1 试验材料

试验所用原料为湖南某地软锰矿石, 其化学组成见表 1。

表 1 软锰矿化学组成(%)

元素	Mn	Fe	Ca	Cu	Mg	S	P
含量	19.02	8.05	16.54	2.00×10^{-1}	1.58	1.70×10^{-4}	2.20×10^{-4}

植物粉料为可再生有机物, 含纤维素、半纤维素、木质素, 是具有较强还原性固体颗粒, 其主要成分如表 2 所列。

表 2 植物粉料试样组成分析(%)

组分	H ₂ O	挥发物质	灰分	C	H	O	N
含量	5.62	74.01	7.40	44.25	5.92	0.41	38.98

2 试验方法

将锰矿石试样磨至小于 77 μm 与还原剂按一定比例均匀混合后置于自制圆筒形反应器中, 在微量引发剂作用下直接反

应, 反应完毕后将产物隔绝空气冷却, 用 30% 的硫酸浸出, 除杂后浓缩结晶即可得硫酸锰产品。

3 结果与讨论

3.1 正交实验

软锰矿无煤还原制备硫酸锰的最佳工艺条件实验中, 以锰浸出率为目标函数, 还原剂与软锰矿配料比(A), 浸取液最终 pH 值(B), 浸取温度(C), 浸取时间(D)为影响因素, 因素水平见表 3。

表 3 试验因子及水平

因子	1 水平	2 水平	3 水平
A	0.1	0.2	0.3
B	1	3	5
C	35	65	95
D	30	45	60

表 4 试验结果及讨论

试验号	A	B	C	D	浸出率(η/%)
1	1	1	1	1	48.90
2	1	2	2	2	56.67
3	1	3	3	3	80.48
4	2	1	2	3	61.50
5	2	2	3	1	81.79
6	2	3	1	2	54.17
7	3	1	3	2	93.45
8	3	2	1	3	64.33
9	3	3	2	1	52.32
M ₁	62.02	67.95	55.80	61.10	
M ₂	65.82	67.60	56.83	68.10	
M ₃	70.03	62.32	85.24	68.77	
R	8.01	5.63	29.44	7.77	

由表 4 可知, 各因素对锰浸出率的影响排序依次为 CADB, 即浸取温度, 配料比, 浸取时间, 浸出液 pH 值。

3.2 单因素实验

3.2.1 还原剂与软锰矿配比对转化率的影响

取粒度小于 77 μm 的锰矿石 100g, 粒度小于 376 μm 植物粉料为锰矿石质量的 10%、15%、20%、25% 和 30%, 在反应器中反应 60min, 并测定反应产物中 MnO 的含量并计算转化

率。图 1 所示为还原剂量对转化率的影响。

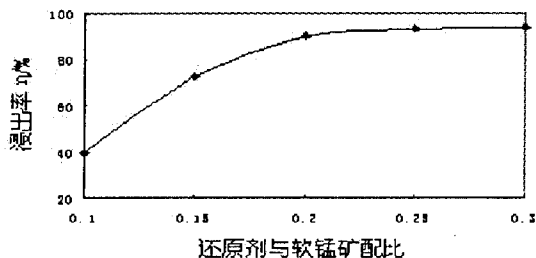


图 1 还原剂量对转化率的影响

由图 1 可知,还原剂的含量直接影响还原效果。在实验条件下。当还原剂含量为 20%时,还原已进行得相当充分,反应物料中 93.0% MnO_2 转化为 MnO 。当还原剂继续增多时,还原效果略有增加。考虑到植物粉料的廉价且适当过量不会后续工艺带来不利影响,因此取还原剂的含量为 25%为宜。

3.2.2 浸取温度对转化率的影响

软锰矿还原实验按上述反应条件进行,反应 60min 后,反应物迅速用水喷淋并冷却,将矿浆浓度调成 30%,用 30%稀 H_2SO_4 分别于 15,30,45,60,75,90℃浸取,控制过程溶液 pH 值为 3 左右,浸取时间为 60min。实验完毕后分别测定溶液中 Mn^{2+} 的含量,并计算转化率。图 2 所示为浸取温度对锰转化率的影响。

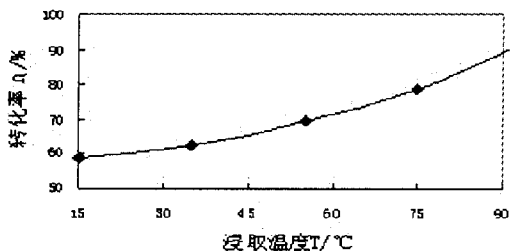


图 2 浸取温度对转化率的影响

从图 2 可知,浸取温度越高,其转化率越高,但同时增加了引入的杂质,温度为 95℃时效果最好。

3.2.3 浸取液 pH 值对转化率的影响

用 30%稀 H_2SO_4 于 95℃浸取调制好的矿浆溶液,并分别控制过程溶液 pH 值为 1,2,3,4,5,其它实验条件同 3.2.2。实验完毕后分别测定溶液中 Mn^{2+} 的含量,并计算转化率。图 3 所示为浸取液 pH 值对锰转化率的影响。

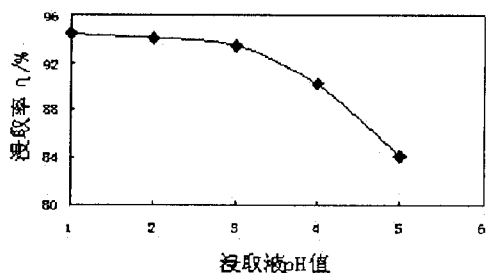


图 3 浸取液 pH 值对转化率的影响

从图 3 可知,浸取液 pH 值为 1 时浸出率最高,但试验表明 pH 越小,引入杂质越多,将增大后续工序除杂的难度,pH

为 3 时,其浸出率与 pH 为 1 时相差不大,却大大减少了引入的杂质,故选取 pH 为 3 时较好。

3.2.4 浸取时间对转化率的影响

用 30%稀 H_2SO_4 于 95℃下分别浸取调制好的矿浆溶液 30,45,60,75,90min,其它实验条件同 3.2.2。实验完毕后分别测定溶液中 Mn^{2+} 的含量,并计算转化率。图 4 所示为浸取时间对转化率的影响。

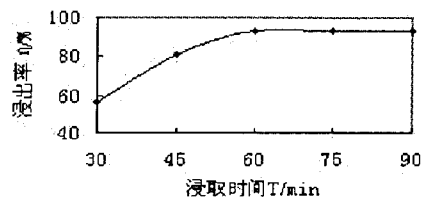
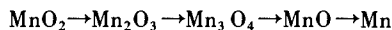


图 4 浸取时间对转化率的影响

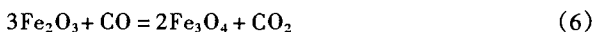
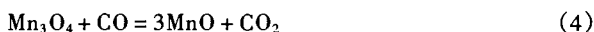
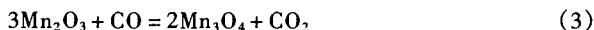
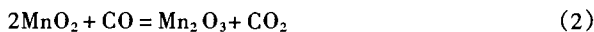
从图 4 可知,适当延长浸取时间,能提高其浸出率,但达到 60min 后,其影响不大。

4 机理探讨

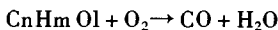
本实验关键在于使用植物粉料作为还原剂,使软锰矿中 MnO_2 转化为 MnO 。在一定温度和合适的还原气氛下,锰氧化物与铁氧化物的还原过程相似,从高价氧化物到低价氧化物依次进行^[4]:



传统工艺以煤或焦炭作还原剂,C 和 CO 起还原作用,主要反应如下:



植物粉料在引燃剂作用下,首先可与空气反应:



上述反应发生后,释放出大量热量,使体系温度逐步升高,产生的还原性气体 CO (传统工艺用煤或焦炭燃烧产生还原性气体 CO),可导致反应(2)、(3)、(4)、(6)进行。由于反应体系没有外部加热,温度是靠自身反应热产生,因此温度仅能维持在 600℃左右,反应(5)、(7)、(8)不可能进行。

5 结论

(1)用植物粉料作还原剂,在合适的条件下可与软锰矿直接反应,使 MnO_2 转化为 MnO ,再用硫酸浸取制备硫酸锰,该工艺锰的转化率可达 93.45%,能耗低及无大气污染,适用于低品位软锰矿资源的综合利用,具有推广意义。

(2)影响转化效果的主要因素有还原剂配比,影响 Mn 浸出效果的 H_2SO_4 用量,浸取温度和时间。

(下转第 129 页)

人商业化生产利用阶段。用氨处理秸秆起始于 20 世纪 70 年代中期,首先在挪威等国应用,然后欧洲许多国家普遍应用,20 世纪 80 年代后传播到第三世界各国。

我国有各类草原 43 亿亩,约占国土面积的 41.41% (中国草地资源,1996)。我国草原不论是产量还是质量都远远不能满足畜牧业的需要,广大牧区、半农半牧区仍然处于靠天长草,靠天养畜的落后状态。在我国牛羊肉总量中,羊肉的 80%、牛肉的 90% 以上来自农区,因此发展草食家畜是我国畜牧业的重中之重。自 1992 年国家开始实施秸秆养牛示范县基地建设以来,在短短 5 年中秸秆养牛取得了很大进展。到 1997 年 5 月,全国已建立国家级示范区 13 个,国家级示范县 208 个,各省还建立了 184 个省级示范县,在全国范围已初步形成了中原、东北和华南三大肉牛带,取得了很好的经济效益和社会效益。国务院办公厅于 1996 年 10 月 5 日转发了农业部《关于 1996-2000 年全国秸秆养畜过腹还田项目发展纲要》,要求各级政府把发展秸秆养畜作为实现农业可持续发展的一件大事来抓。为了提高秸秆营养价值,人们进行了大胆的实践与研究,如秸秆的物理处理、秸秆的化学处理、秸秆的生物处理、秸秆的营养补充等为我国秸秆资源的开发利用和草食畜牧业的发展奠定了良好的技术基础。

在我区,农作物秸秆青贮与氨化处理在 90 年代初期就已在各大奶牛场得到广泛应用并产生良好的经济效益,鞣化处理甘蔗叶也取得突破性进展。近年来,在农业部《关于 1996-2000 年全国秸秆养畜过腹还田项目发展纲要》的倡导下,在横县、来宾和玉林等地推行秸秆和人工种草圈养山羊和黄牛取得良好的经济效益。可见农作物秸秆开发利用喂草食动物的技术已基本成熟。

3 我区推进草食畜牧业的路径设想

尽管我区丘陵欠发达地区发展草食畜牧业必要并且可行,但草食畜牧业要形成产业优势,还面临农民素质、资金及管理横梗,怎样将饲养管理技术传播给农民,提高农民的技术能力,怎样调动农民的生产积极性以获取农民的自主投入和社会资金的注入,怎样通过建立农民专业合作社以规范产业管理,引导产业健康发展是本课题研究的重点。笔者认为,在我国现行的条件下,要发展产业,想依靠政府的大量投入是不可能的,我们应借助社会各方面力量,充分调动农民的生产积极性以达成目标。

3.1 利用地缘与亲缘资金资源,组建经济实体

发展畜牧产业前期投资大、风险高,单依靠农民投入促成产业发展困难重重。地方政府或基层村政府应根据地方资源情况进行项目论证,以项目招商的形式,向地缘与亲缘范围的法人和自然人广泛招商,激发他们建设家乡的热情,利用筹到的初始资金建立经济实体。为了提高示范效应,项目应首选交通便利、人们合作意识强、求富心切、有领军人物和饲养基础的村屯进行。

实体的管理者可以由投资者和地方领军人物组成。在开办初期(第 1-2 年),实体主要探索品种改良、种苗繁育、饲养管理、原料基地建设、品牌打造、连锁销售渠道建立等问题。实体在小规模饲养成功的基础上,向周边农户辐射。实体主要负责饲养管理示范、技术推广、产品标准确定和种苗、饲料供应及产品销售,农户负责日常饲养管理工作,实体与农户之间形成利益共同体,最终举办农民专业合作社。

3.2 探索村校合作培养新型农民的模式

饲养业对技术要求高,农民培训是关键环节。依托职业院校的师资力量,探索村校合作培养新型农民是有效办法。实体应与农业院校建立结对子关系,争取农业院校的技术与师资力量支持,系统培养农民草食动物饲养、作物秸秆处理、饲料生产等能力。

3.3 建立草食动物产业体系

在农村,人们常说:一张牛皮可娶三个媳妇。这说明动物的副产品的附加值远高于它的主产品价值。因此要推进草食动物产业长足发展,除了进行的必要的肉食品加工外,还要开发草食动物的皮、毛、骨头、角、下水、粪便等副产品加工利用项目,有条件的地方还可以开发旅游服务项目;建立与草食动物相关的疾病防疫防治、饲料加工、质量检验等服务体系。

参考文献

- [1] 张文举. 秸秆饲料资源开发利用的研究进展 [J]. 国外畜牧科技, 2001, 6.
- [2] 郭旭生. 提高秸秆饲料利用率和营养价值的研究进展 [J]. 饲料工业, 2002, 11, (23).
- [3] 潘宁艳等. 发展广西秸秆畜牧业的思路 and 对策 [J]. 广西农业生物科学 1999, 2.
- [4] 42-43.
- [6] Abbruzzese C. Percolation leaching of manganese ore by aqueous sulfur dioxide [J]. Hydrometallurgy, 1990, 25(1): 85-97.
- [7] Recep Ziyadanogullari, Mufide Buyu-ksarin. Recovery of MnSO₄ from Low-Grade Pyrolusite Ores, and of MnSO₄ 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.

(上接第 39 页)

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] 天津化工研究院等编. 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. Vracar, Kararina P. cerovie. Manganese leaching in the FeS₂-MnO₂-O₂-H₂O system at high temperature in an autoclave [J]. Hydrometallurgy, 2000 (55): 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):