

doi:10.3969/j.issn.1673-9833.2018.06.014

电解浸出软锰矿的研究

扶强, 满瑞林, 王帅, 钟宏

(中南大学 锰资源高效清洁利用湖南省重点实验室, 湖南 长沙 410083)

摘要: 采用电解法浸出软锰矿, 考察硫酸铁用量、硫酸用量、浸出时间、电流密度、液固比、反应温度和搅拌速率对锰浸出率的影响。结果表明, 在铁锰物质的量之比为 1:2, 硫酸物质的量浓度为 0.1 mol/L, 浸出时间为 2 h, 电流密度为 400 A/m², 液固比为 7:1, 反应温度为 80 °C, 搅拌速率为 300 r/min 的优化工艺条件下, 锰的浸出率达 95% 以上。

关键词: 电解; 还原浸出; 软锰矿; 硫酸铁

中图分类号: TF11

文献标志码: A

文章编号: 1673-9833(2018)06-0085-05

Study on Electrolytic Leaching of Pyrolusite

FU Qiang, MAN Ruilin, WANG Shuai, ZHONG Hong

(Hunan Provincial Key Laboratory of Efficient and Clean Utilization of Manganese Resources,
Central South University, Changsha 410083, Hunan)

Abstract: By using the method of electrolysis, an extraction of pyrolusite can be achieved, followed by an investigation of the effects of the amount of ferric sulfate, amount of sulfuric acid, leaching time, current density, ratio of liquid and solid, temperature and stirring rate on the leaching rate. With the mole ratio of ferrous sulfate to pyrolusite being 1:2, the concentration of sulfuric acid being 0.1mol/L, the leaching time being 2 h, the current density being 400 A/m², the liquid-solid ratio being 7:1, the temperature being 80 °C, and the stirring rate being 300 r/min, the leaching rate of manganese reaches above 95% under these optimum conditions.

Keywords: electrolysis; reduction leaching; pyrolusite; ferric sulfate

0 前言

锰作为一种重要的元素, 在钢铁冶炼、化肥、着色剂和药品等行业有着广泛的应用, 常见的锰产品包括电解锰、硫酸锰、二氧化锰等。其中电解锰是重要的锰产品之一^[1]。其原料锰矿主要包括软锰矿(氧化锰矿)和菱锰矿(碳酸锰矿)两大类, 其中碳酸锰可

采用硫酸直接浸出, 即先通过净化除杂, 然后进行电解后得相应产品; 而氧化锰矿需先将四价锰还原为二价锰才能用酸浸出^[2-3]。由于近些年的大量开采, 国内碳酸锰矿资源日渐枯竭, 锰含量大于 20% 的碳酸锰矿石已经十分稀少, 但国内锰含量在 20%~25% 品位的氧化锰矿储量丰富^[1], 如能采用 20%~25% 低品位氧化锰矿替代碳酸锰矿, 则可为电解锰生产扩大原

收稿日期: 2018-03-09

基金项目: 国家科技支撑计划基金资助项目(2015BAB17B01), 国家水体污染控制与治理科技基金资助重大专项子课题(2013ZX07504-001-04-02)

作者简介: 扶强(1991-), 男, 河南信阳人, 中南大学硕士生, 主要研究方向为化学工程与技术,
E-mail: fred_qiang@foxmail.com

通信作者: 满瑞林(1955-), 男, 湖南永州人, 中南大学教授, 博士, 主要从事化学工程与技术方面的教学与研究,
E-mail: realman@csu.edu.cn

料来源,同时可为低品位氧化锰矿资源利用寻找新途径。目前,软锰矿还原方法包括火法和湿法两大类。火法还原一般用煤和还原矿进行还原焙烧,使矿石中的高价锰转变成 MnO ,但对于低品位氧化锰矿,存在成本高、效果差等问题;湿法还原,常用的还原剂为生物质、亚铁离子和 SO_2 等^[4-8],但存在加入的还原剂对后续过程有较大影响以及存在环境污染等问题。因此,寻找一种清洁、高效的还原软锰矿的方法是解决这一难题的重要途径。

电化学还原浸出法在湿法冶金中已有应用^[9-10],其具有反应条件较为温和、反应效率较高、对环境影响较小等优点。本文拟借用矿浆电解思路,利用铁离子为中间体,通过电解反应实现软锰矿的还原浸出,以期低品位氧化锰矿用于电解锰生产提供一条新途径。

1 实验方法

1.1 实验材料

实验所用的 $Fe_2(SO_4)_3$ 、硫酸、硝酸、磷酸、硝酸铵、硫酸亚铁铵、重铬酸钾等都为分析纯试剂,市售。软锰矿由广西某锰业公司提供,且经过干燥、研磨、过100目筛得到的样品,其组分分析结果如表1所示,XRD(X-ray diffraction)分析结果如图1所示。通过将XRD分析与标准卡片比对,发现其结果与标准卡片42-1316吻合,对应的锰的氧化物为斜方型二氧化锰。其他主要物质为 SiO_2 (标准卡片46-1045)和 $CaCO_3$ (标准卡片41-1475)。

表1 软锰矿的分析结果

Table 1 Analysis results of pyrolusite

元素	Mn	Si	Fe	Ca	Al	K	Mg	O
质量分数/%	24.11	19.73	7.41	2.94	2.53	0.91	0.62	37.5

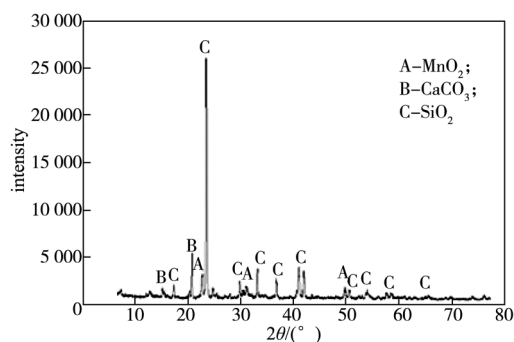


图1 软锰矿的XRD分析结果

Fig. 1 XRD analysis results of pyrolusite

溶液中二价锰离子浓度检测采用GBT 1506—2016中的硫酸亚铁铵滴定法。

1.2 实验装置

电解实验装置和原理见图2。电解槽材料为有机玻璃,且用阴离子膜将电解槽分隔成阴极区和阳极区,阴离子膜只允许阴离子自由通过。阴极区大小为 $60\text{ mm} \times 60\text{ mm} \times 60\text{ mm}$,阳极区为 $60\text{ mm} \times 20\text{ mm} \times 60\text{ mm}$ 。阳极和阴极均为光谱级石墨电极,规格为直径为7 mm的柱状电极。所用水浴锅为予华仪器有限公司DF-101S集热式恒温加热磁力搅拌器。

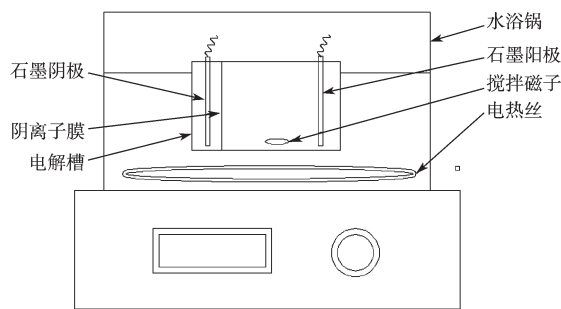


图2 电解实验装置示意图

Fig. 2 Electrolysis experimental devices

1.3 实验步骤

向电解槽阴极区和阳极区加入一定浓度的硫酸溶液,并在阴极区加入 $Fe_2(SO_4)_3$ 、软锰矿,然后将电解槽置于水浴锅中,在阴极区置入搅拌磁子开始搅拌,升温到一定温度后恒温,开始电解,一段时间后在阴极区取样检测锰离子浓度。

电解初始条件如下:软锰矿为20 g, $Fe_2(SO_4)_3$ 为9 g,电解液体积为200 mL,硫酸物质的量浓度为0.1 mol/L,电流密度为 300 A/m^2 ,反应时间为3 h,搅拌速率为300 r/min,电解温度为 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 。实验中变化相应的条件,确定最佳的工艺参数。

1.4 实验原理

软锰矿中锰的主要成分为 MnO_2 ,矿物中还含有石英、铁的氧化物以及钙、铝、钾、镁等元素。本实验选用铁离子^[11]为中间体,电解的反应机理如图3所示。

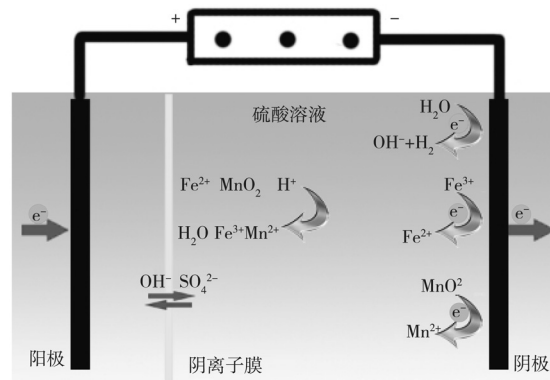
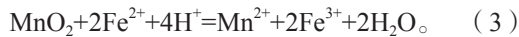
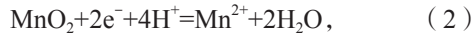


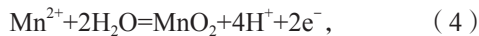
图3 电解反应原理

Fig. 3 Principle of electrolysis reaction

电解过程中,阳极发生氧化反应,阴极发生还原反应。在阴极区加入硫酸铁,根据反应式(1)(2)^[12]发现,反应式(1)的标准电势为-0.771 V,高于反应(2)的标准电势(-1.109 8 V),说明 Fe^{3+} 比 MnO_2 更容易从阴极得到电子; Fe^{3+} 溶于溶液能更好地与阴极进行电子交换。二价铁离子与 MnO_2 反应如反应(3),如此循环,软锰矿得到还原。电解过程中阴极区还会发生析氢反应。



考虑到溶液中被还原的 Mn^{2+} 和 Fe^{2+} 会在阳极上发生如式(4)(5)所示的氧化反应,实验采用阴离子膜分隔阳极区与阴极区,阴离子膜只允许阴离子通过, Mn^{2+} 和 Fe^{2+} 只会存在于阴极区。阳极区只会发生析氧反应。



2 实验结果与讨论

2.1 溶液中铁含量对锰浸出率的影响

矿浆电解的阴极区铁离子可以通过阴极还原反应得到重复利用,但铁离子的浓度同样是影响锰浸出率高低的重要因素之一。固定其他实验条件,改变溶液中的铁(包含软锰矿中的铁)与 MnO_2 (软锰矿中所含)物质的量之比;调节铁锰物质的量之比分别为3:10,4:10,1:2,6:10,8:10,1:1,得到软锰矿的浸出率如图4所示。

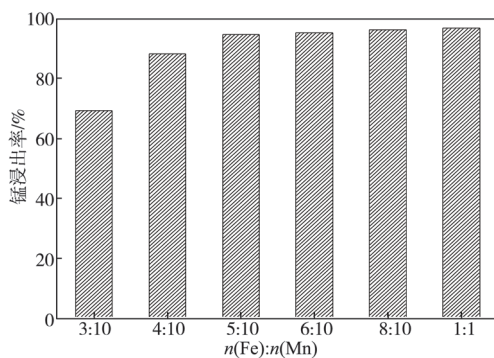


图4 铁锰物质的量之比对锰浸出率的影响
Fig. 4 Influence of iron and manganese ratio on the leaching rate

由图4可以看出,当铁锰物质的量之比为1:2时,锰的浸出率约为95%,继续增加硫酸亚铁的用量,浸出率变化减慢,当铁锰物质的量之比为1:1时,浸出率可达96%,考虑到铁离子对后续电解锰生产的影响,确认铁锰物质的量之比为1:2是比较合适的反

应量。

2.2 硫酸浓度对锰浸出率的影响

硫酸在矿浆电解中既起导电作用又是反应物之一,其浓度也是影响锰浸出率的重要因素之一。在固定铁锰物质的量之比为1:2及其它条件不变的情况下,改变硫酸物质的量浓度,分别为0.5,0.4,0.3,0.2,0.1,0.05,0.025 mol/L,同时考察电解后锰的浸出率与溶液的pH值,所得结果如图5所示。

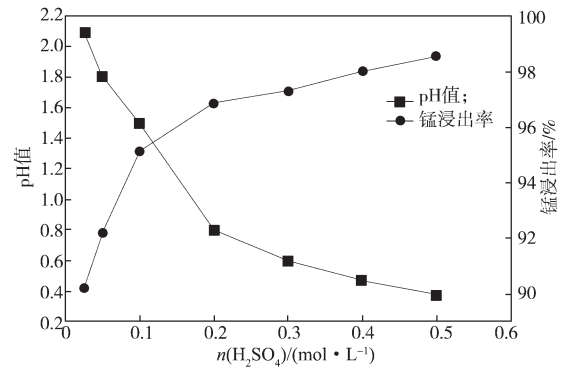


图5 硫酸浓度对锰浸出率的影响及电解后电解液pH值
Fig. 5 Influence of sulphuric acid concentration on the leaching rate and pH of electrolytes after electrolysis

由图5可以看出,随着酸碱度的提高,锰的浸出率能够显著增大,从90.0%增加到98.5%。但过高的酸碱度会增加后续除铁的难度。当硫酸物质的量浓度约为0.1 mol/L时,浸出率可达95%以上,最终溶液的pH值为1.5左右,易于后续电解锰过程pH值的调节。因此,确认硫酸物质的量浓度为0.1 mol/L为比较合适的反应量。

2.3 电解时间对锰浸出率的影响

保持其他条件不变,调节硫酸物质的量浓度为0.1 mol/L,在不同的铁锰物质的量之比的条件下每隔0.5 h测定锰的浸出率,得到如图6所示结果。

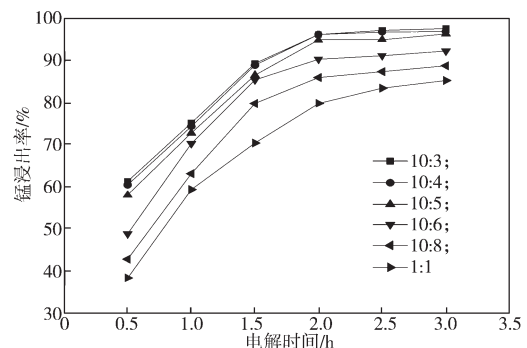


图6 电解时间对锰浸出率的影响

Fig. 6 Influence of Electrolysis time on the leaching rate

由图6可以看出,随着电解时间的增加,锰浸出率呈上升趋势,在2 h之前锰浸出率变化较快;在2 h之后浸出率增长的得比较缓慢。因此确认浸出时间为

2 h 是比较合适的反应条件, 该反应时间既能保证锰浸出率, 又能减少能耗。

2.4 电流密度对锰浸出率的影响

硫酸物质的量浓度为 0.1 mol/L, 铁锰物质的量之比为 1:2, 其他条件不变, 改变电流密度, 电解反应 2 h 后测定锰浸出率, 所得结果如图 7 所示。由图 7 可以看出, 当电流密度由 100 A/m² 增加到 400 A/m² 时, 锰的浸出率从 62.5% 增加到最大值 95.0%。再继续增加电流密度, 锰的浸出率缓慢下降, 应该是阴极上的二价锰离子得到电子被还原, 从而使溶液中的锰离子浓度降低, 影响了锰浸出率。实验中也观测到, 电流密度较大时阴极上有金属锰的沉积。因此电流密度选 400 A/m² 比较合适, 既能保证锰元素能完全浸出, 又可以减少锰离子损失。

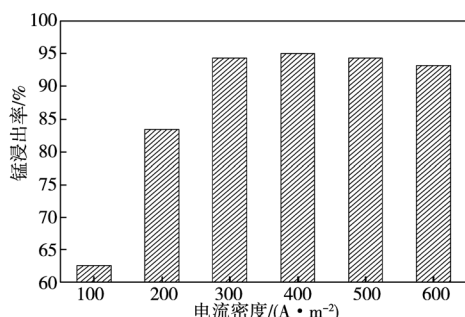


图 7 电流密度对锰浸出率的影响

Fig. 7 Influence of current density on the leaching rate

2.5 液固比对锰浸出率的影响

硫酸物质的量浓度为 0.1 mol/L, 电解时间为 2 h, 温度为 80 ℃, 改变软锰矿的加入量, 同时调整铁锰物质的量之比为 1:2, 在液固比 (阴极区电解液与软锰矿的质量比) 为 10:1, 9:1, 8:1, 7:1, 6:1, 5:1 的条件下测定锰的浸出率, 所得结果如图 8 所示。

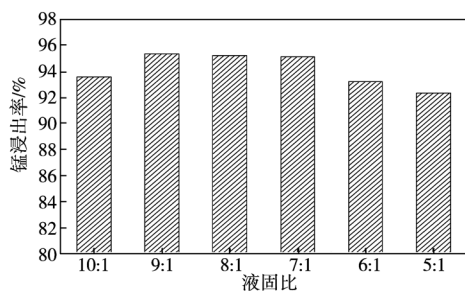


图 8 液固比对锰浸出率的影响

Fig. 8 Influence of liquid-solid ratio on the leaching rate

由图 8 可以看出, 液固比为 9:1, 8:1, 7:1 时, 锰浸出率相近, 约为 95%, 液固比再增大或者减小, 锰浸出率都会减小。液固比太大会导致溶液中软锰矿的粒子浓度偏低, 不利于亚铁离子还原软锰矿的反应; 液固比太小, 可能会造成溶液中的固体物质太多, 溶液导电性变差, 离子的迁移速率减慢, 影响铁离子

在阴极上被还原。综合考虑, 确立液固比选为 7:1 比较合理。

2.6 反应温度对锰浸出率的影响

在硫酸物质的量浓度为 0.1 mol/L, 铁锰物质的量之比为 1:2, 液固比为 7:1, 电流密度为 400 A/m² 的条件下, 改变温度 (50~90 ℃), 测定锰的浸出率, 结果如图 9 所示。随着反应温度从 50 ℃ 增加到 90 ℃, 锰的浸出率从 63% 增加到了 95% 以上; 在 70 ℃ 之后, 浸出率随温度的变化明显放缓; 在 80~90 ℃, 锰的浸出率变化很小。而且浸出温度在 80 ℃ 时, 锰的浸出率已可达 95%, 综合考虑到能耗的因素, 确认反应温度选为 80 ℃ 比较合理。

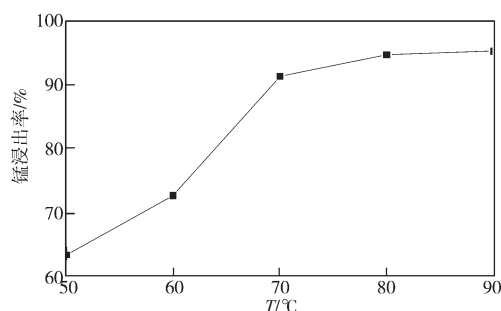


图 9 反应温度对锰浸出率的影响

Fig. 9 Influence of temperature on the leaching rate

2.7 搅拌速率对锰浸出率的影响

在反应温度为 80 ℃, 液固比为 7:1, 铁锰物质的量之比为 1:2, 电流密度为 400 A/m², 硫酸物质的量浓度为 0.1 mol/L 的条件下, 改变搅拌速率 (100~500 r/min), 电解反应 2 h 后, 测定锰的浸出率, 所得结果如图 10 所示。

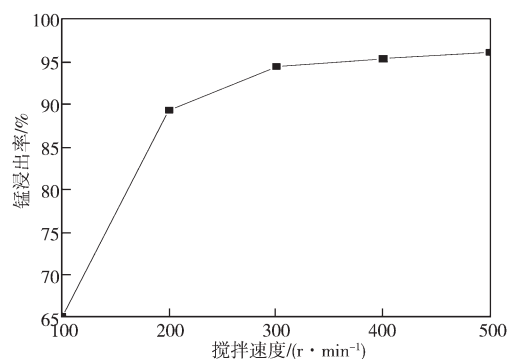


图 10 搅拌速率对锰浸出率的影响

Fig. 10 Influence of stirring speed on the leaching rate

由图 10 可知, 随着搅拌速率的增大, 锰的浸出率从 65% 增加到 95% 以上。当搅拌速率增加到 200 r/min 以后, 搅拌速率对锰的浸出率的影响明显减小; 当搅拌速率增加到 300 r/min 以后, 锰的浸出率几乎不再变化, 且 300 r/min 时锰的浸出率已经可达 95%。因此, 确认搅拌速率选择 300 r/min 为较适浸

出条件之一。

3 结论

采用二价铁离子为电解浸出还原浸出软锰矿中间体,为低品位软锰矿开发利用寻找到一新途径。课题组采用设计的电解装置,用阴离子膜分隔阴极区和阳极区,物质的量之在阴极区还原软锰矿,实验得到的优化工艺条件:如下硫酸物质的量浓度为 0.1 mol/L,铁锰物质的量之比为 1:2,液固比为 7:1,电流密度为 400 A/m²,反应时间为 2 h,反应温度为 80 ℃,搅拌速率为 300 r/min。在该条件下,软锰矿锰的浸出率高达 95% 以上。

参考文献:

- [1] 邱俊,吕宪俊,王桂芳,等.中国锰矿资源的分布及矿物学特征[J].现代矿业,2009,25(9):6-8.
QIU Jun, LÜ Xianjun, WANG Guifang, et al. Distribution and Mineralogy Characteristics of Manganese Ore in China[J]. Modern Mining, 2009, 25(9): 6-8.
- [2] DAS S C, SAHOO P K, RAO P K. Extraction of Manganese from Low-Grade Manganese Ores by FeSO₄ Leaching[J]. Hydrometallurgy, 1982, 8(1): 35-47.
- [3] ABBRUZZESE C, DUARTE M Y, PAPONETTI B, et al. Biological and Chemical Processing of Low-Grade Manganese Ores[J]. Minerals Engineering, 2015, 3(3/4): 307-318.
- [4] SAHOO P K, RAO K S. Sulphation-Roasting of Low-Grade Manganese Ores-Optimisation by Factorial Design[J]. International Journal of Mineral Processing, 1989, 25(1): 147-152.
- [5] WU Fangfang, ZHONG Hong, WANG Shuai, et al. Kinetics of Reductive Leaching of Manganese Oxide Ore Using Cellulose as Reductant[J]. Journal of Central South University, 2014, 21(5): 1763-1770.
- [6] SONG Jingjing, ZHU GUOcai, ZHANG Ping, et al. Reduction of Low-Grade Manganese Oxide Ore by Biomass Roasting[J]. Acta Metallurgica Sinica(English Letters), 2010, 23(3): 223-229.
- [7] 崔益顺,向云刚.硫酸亚铁还原硫酸浸取软锰矿动力学研究[J].无机盐工业,2015,47(1):26-29.
CUI Yishun, XIANG Yungong. Study on Sulfuric Acid Leaching Kinetics of Pyrolusite with Ferrous Sulfate as Reducing Agent[J]. Inorganic Chemicals Industry, 2015, 47(1): 26-29.
- [8] 杨裕松.软锰矿烧结烟气干法脱硫气固反应研究[D].贵州:贵州大学,2016.
YANG Yusong. Study on the Gas-Solid Reaction of Sintering Flue Gas Dry Desulfurization by Low Grade Pyrolusite[D]. Guizhou: Guizhou University, 2016.
- [9] JEMAI A B, VOROBIEV E. Enhanced Leaching from Sugar Beet Cossettes by Pulsed Electric Field[J]. Journal of Food Engineering, 2003, 59(4): 405-412
- [10] 曹占芳.辉钼矿湿法冶金新工艺及其机理研究[D].长沙:中南大学,2010.
CAO Zhanfang. The Research on Novel Hydrometallurgy for Molybdenite Concentrate and Its Mechanisms[D]. Changsha: Central South University, 2010.
- [11] VU H, JANDOVÁ J, LISÁ K, et al. Leaching of Manganese Deep Ocean Nodules in FeSO₄-H₂SO₄-H₂O Solutions[J]. Hydrometallurgy, 2005, 77(1/2): 147-153.
- [12] 赵鹏飞.低品位氧化锰矿制备电解锰过程研究[D].长沙:中南大学,2012.
ZHAO Pengfei. Study on the Process of Preparation of Electrolytic Manganese Using Low-Grade Oxidation Manganese Ore[D]. Changsha: Central South University, 2012.

(责任编辑:申剑)