

文章编号:1004-4736(2008)01-0020-03

低品位锰矿制备硫酸锰的研究

陈蓉,陈启明,陈金芳*,李飞阔

(武汉工程大学化工与制药学院,绿色化工过程省部共建教育部重点实验室,
湖北省新型反应器与绿色化学工艺重点实验室,湖北 武汉 430074)

摘要:以铁矿精选后的尾矿-硫精砂为还原剂,用硫酸直接浸出锰含量为15%左右的低品位锰矿,可得到较好技术指标的硫酸锰产品,锰的浸出率在97%以上,锰回收率可达92.39%,实验得出当锰矿粉、硫铁矿和硫酸三者的质量比为1:0.2:0.46,浸出时间为10 h时,锰浸出效果较佳,且副产品酸性白土的产率为51%~72%.

关键词:低品位;锰矿;硫酸锰;酸性白土

中图分类号:TQ137.112 **文献标识码:**A

0 引言

硫酸锰是一种重要的化工原料,80%的其它锰盐都是以硫酸锰为基础原料制得.同时硫酸锰也是重要的饲料添加剂和肥料添加剂^[1].我国锰矿资源丰富,分布广泛,但是高品位的锰矿日趋枯竭,大量中低品位的锰矿还有待开采利用^[2].为充分利用我国低品位锰矿,本课题组开展用硫酸浸出低品位锰矿制备硫酸锰的工艺研究,为该品位锰矿的开发利用进行了有益探索.

1 实验部分

1.1 实验原料及仪器设备

锰矿:湖北某地的低品位锰矿,其主要成分为Mn 15.26%,SiO₂ 51.35%,Fe 3.16%,Mg 0.14%,Ca 0.50%,Na 0.03%,Al 3.70%.

硫铁矿:铁矿精选后的尾矿-硫精砂,FeS₂含量约为80%.

硫酸:分析纯,含量95%~98%,开封东大化工(集团)有限公司试剂厂.

双氧水:分析纯,含量≥30%,武汉市亚泰化工试剂有限公司.

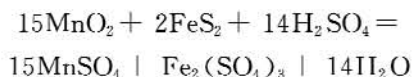
碳酸钙(优质双飞粉):含量≥99.8%,广西桂林兴安县矿粉厂严关分厂.

FW100型高速万能粉碎机:天津市泰斯特仪器有限公司.

SHB D(III)型循环水式多用真空泵:上海东玺制冷仪器有限公司.

1.2 反应原理

实验原料中的锰是以四价锰的形式存在,不能被硫酸直接浸出,用还原剂硫铁矿将Mn⁴⁺还原成Mn²⁺.再与H₂SO₄生成MnSO₄.浸出过程总的反应为^[3,4]:



1.3 工艺流程

实验中参考了吴晓春^[5]的工艺流程,浓硫酸配水加锰矿粉和硫精矿浸出反应→过滤→氧化→精滤→加碳酸钙中和→精滤→浓缩→结晶→干燥.根据实际情况对流程也作了必要的改进:将浸出液中的两种不同固体物质进行先分离,再抽滤,得到不同成分的滤饼,使实验在得到目标产物的同时,得到了具有较大经济效益的副产品——酸性白土.

1.4 实验过程

考虑到工业过程的特点,将实验过程主要分为浸出、净化除杂和浓缩结晶三个部分.

1.4.1 浸出 取一定量锰矿粉放于烧杯,将一定浓度的硫酸加入烧杯中,升温至95℃左右加入硫铁矿粉,维持95℃以上搅拌反应一段时间.反应后的溶液静置12 h,体系分为三层,上层为黄绿色溶液;中间层为灰白色或灰黄色物质,为锰矿粉中未参与反应的成分(主要为SiO₂);未反应完的硫铁矿因密度较大而沉降在烧杯底部.先用注射器吸出上中层液体抽滤,再将底层未反应完的硫铁矿抽滤,采取加水洗滤饼的方法来尽量减少Mn²⁺的损失.

收稿日期:2007-09-06

作者简介:陈蓉(1982-)女,湖北荆州人,硕士研究生.研究方向:化工工艺.*通讯联系人.

指导老师:陈启明,副教授,硕士研究生导师.研究方向:精细化工.

1.4.2 净化除杂 浸出液中主要含有 Mn^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+} , SO_4^{2-} 。按苏世花^[6]的方法,先加入一定量锰矿粉(用量为浸出反应投入的锰矿粉质量的 20%),使浸出液中的 Fe^{2+} 完全氧化成 Fe^{3+} ,并用铁氰化钾试剂检验,再加入中和剂碳酸钙调节溶液 pH 值范围从 4.1 到 5.2 之间,此时溶液中的 Fe^{3+} 可以 $Fe(OH)_3$ 的形式沉淀除去,同时溶液中含有的 Ca^{2+} 和 Al^{3+} 在此也基本一起被沉淀除去。将中和后的溶液抽滤,可得到浅粉色滤液,主要成分为硫酸锰。

1.4.3 浓缩结晶 硫酸锰结晶主要是利用硫酸锰溶解度随着温度升高而下降的原理^[7],将净化后的硫酸锰溶液在 80~90℃ 温度范围内浓缩结晶,结晶后进行热过滤,使硫酸锰晶体与溶液分

离^[8]。由于硫酸锰在高温时会失去结晶水,故将得到的硫酸锰晶体自然风干或低温烘干得到硫酸锰的产品($MnSO_4 \cdot H_2O$)。

2 结果与讨论

为保证浸出过程中锰矿中的 MnO_2 尽量反应完全,使硫酸过量,按锰矿粉和硫酸矿粉质量比为 1:0.2 进行投料比较合适。用铁氰化钾试剂可以检验 Fe^{2+} 的存在,实验得出氧化时间达 1.5 h 时 Fe^{2+} 可以完全转化为 Fe^{3+} 。固定锰矿粉为 100 g,硫酸矿粉为 20 g,反应体系的液固比(质量)为 3.5:1,浸出反应温度和氧化温度均取 95℃ 以上,氧化时间为 1.5 h,分别改变硫酸用量和浸出时间进行单因素实验,实验结果见表 1。

表 1 实验结果表

Table 1 Result of experiment

序号	项目										
	滤饼 1/g	滤饼 2/g	滤饼 3/g	滤饼 4/g	CaCO ₃ 用量/g	终点 pH 值	产品质量/g	产率/%	收率/%	硫酸用量/ml	浸出时间/h
1	17.19	72.22	19.41	5.766	3.527 9	4.6	19.900 0	29.04	61.94	15	6
2	23.64	60.30	19.32	16.29	6.789 3	4.8	28.830 3	35.46	75.61	20	6
3	15.25	65.62	19.16	37.95	15.657 5	4.8	27.827 7	37.50	79.98	25	6
4	23.08	51.78	21.45	67.10	33.340 0	4.6	32.921 1	39.15	83.49	30	6
5	17.35	51.71	17.30	67.39	31.891 1	5.1	32.960 3	39.59	84.42	32.5	6
6	18.11	51.76	18.02	67.83	32.786 3	4.8	33.020 5	39.65	84.55	35	6
7	19.00	63.47	19.26	45.22	19.820 0	4.6	24.313 0	33.06	70.50	25	3
8	20.65	62.05	17.77	39.71	16.700 0	4.8	28.681 6	35.17	75.01	25	4
9	20.98	64.21	18.38	28.54	13.967 7	4.8	32.821 6	40.24	85.82	25	8
10	16.19	63.48	17.91	36.11	15.288 5	4.8	36.108 0	42.97	91.70	25	10
11	20.65	62.51	19.30	29.63	14.000 0	4.1	36.491 2	43.65	93.08	25	12

注:滤饼 1——浸出反应剩余的硫酸矿;滤饼 2——锰矿粉中未参与浸出反应的部分,主要成分是 SiO_2 ;滤饼 3——氧化反应剩余的锰矿;滤饼 4——中和除杂产生的滤饼,包括 $CaSO_4$ 、 $Fe(OH)_3$ 、 $Al(OH)_3$ 。

2.1 硫酸用量的确定

实验中的硫酸用量既不能不足,也不宜过多。若硫酸用量不足,浸出反应不完全,相应锰浸出率低。若硫酸量过多,不仅使成本增加,而且会增加后续实验的工作量,因为酸量越多,相应中和净化过程中的所需的 $CaCO_3$ 用量也越多,产生的滤饼量也相应增加^[9]。要使滤饼带走的 Mn^{2+} 尽可能少,需要用水洗滤饼,进而使浓缩结晶所需的时间更长、能耗更大。固定浸出时间为 6 h,改变硫酸用量进行实验,由表 1 中第 1,2,3,4,5,6 六组实验结果得到图 1。

图 1 表明硫酸用量超过 30 mL,增加酸量锰回收率提高不大,由表 1 中前 6 组中滤饼 4 的量可以看出硫酸用量由 25 mL 增加 30 mL 时, $CaCO_3$ 用量和产生滤饼 4 的质量增幅很大,使成本和能耗均大大增加。故硫酸用量选择为 25 mL 比较合适。

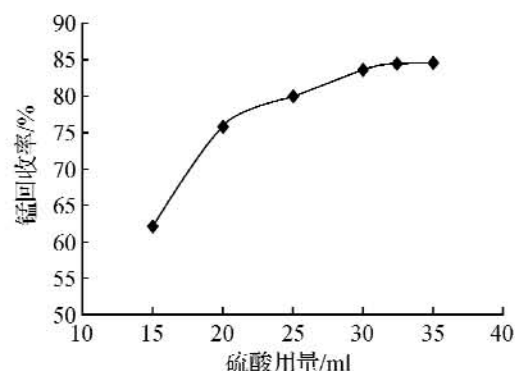


图 1 硫酸用量对锰回收率的影响

Fig. 1 The effects of the amount of sulfuric acid on the recovery rate of Mn

2.2 浸出反应时间的确定

固定硫酸用量为 25 mL,改变浸出时间进行实验。由表 1 中第 3,7,8,9,10,11 六组实验结果得到图 2。

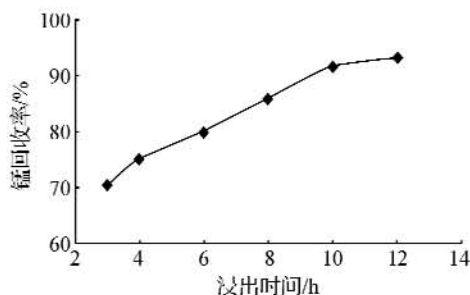


图 2 浸出时间对锰回收率的影响

Fig. 2 The effects of the leaching interval on the recovery rate of Mn

图 2 表明锰回收率在 3~10 h 段随浸出时间的延长而显著增加,超过 10 h 后增幅不大。一般中、高品位锰矿的浸出反应时间为 4~6 h 就能得到很高的锰回收率,由于实验所用锰矿品位很低,故需要更长浸出时间才能得到较高的锰回收率,但时间过长既使反应所需的能耗增加,也使整个周期延长,扩大到工业化中可行性不大。故浸出时间取 10 h 比较合适。

2.3 副产品的回收利用

酸性白土的化学组成质量分数分别为 SiO_2 : 0.50~0.70; Al_2O_3 : 0.10~0.16; Fe_2O_3 : 0.02~0.04; MgO : 0.01~0.06 等。酸性白土的化学组成随所用原料粘土和活化条件不同而有很大差别,但一般认为吸附能力和化学组成关系不大。主要用于润滑油及动植物油脂的脱色精制,石油馏分的脱色或脱水及溶剂的精制等。

实验用锰矿粉中 SiO_2 占主要成分,其质量分数高达 0.513 5。由于 SiO_2 不参加浸出反应,100 g 锰矿经过浸出反应理论上可得到 51.35 g SiO_2 ,由表 2 得到滤饼 2 (主要成分是 SiO_2) 的干重为 51.71 g~72.22 g,大于 51.35 g,可能是由于锰矿粉中还含有除 SiO_2 外不参与浸出反应或未反应完全的固体物质,也可能是因为锰矿自身成分分布不均匀,故滤饼 2 的干重不可能完全相同。对第 10 组实验中产生的滤饼 2 做能谱分析,分析得到滤饼 2 含 SiO_2 质量分数为 0.756 8, Al_2O_3 质量分数为 0.135 1,还含有少量 Mg、K、Ca、Fe 的氧化物。滤饼 2 成分与酸性白土组成基本相同,可作为副产品进行有效利用。若能将实验扩大到工业生产中,产生的副产品的具体脱色效果还有待进一步研究。

3 经济估算

国内现阶段工业级硫酸锰的市场价格约为 3 000 元/吨,由于生产中锰回收率为 92% 以上,则处理 1 吨锰矿可产出 $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 0.428 吨。从

表 2 可以估算每吨锰矿生产硫酸锰的成本为 600.4 元,此项只考虑到原料成本,但工业生产中还需考虑到水、电、能源的消耗,设备折旧费等因素。故只能粗略估算出税前盈利为 683.6 元,从经济效益上看此工艺可行^[10]。

表 2 处理每吨锰矿原料成本估算表

Table 2 the table of the estimation of the cost dealing with per ton manganese sulfate

名称	规格	单价 (元/吨)	数量 (吨/吨软锰矿)	金额 (元)
锰矿	Mn 15.26%	140	1	140
硫铁矿	FeS_2 80%	140	0.2	28
浓硫酸	98%	800	0.46	368
碳酸钙		230	0.28	64.4
其它				
合计				600.4

4 结 语

在实验基础上得出较合适的工艺条件为:锰矿粉用量为 100 g,硫铁矿用量为 20 g,硫酸用量为 25 mL,液固比(质量)为 3.5:1,浸出温度为 95℃ 以上,浸出时间为 10 h,氧化锰矿粉用量为 20 g,氧化温度为 95℃,氧化时间为 1.5 h,中和至 pH 值为 4.1~4.8。经过能谱分析可以得出,锰浸出率达 97% 以上,一次重结晶后产品硫酸锰的含量大于 99%。

本实验采用品位很低的贫锰矿为原料制备硫酸锰,此工艺原料来源广,工艺及设备简单,操作稳定,并较好地解决了副产品酸性白土的回收利用问题,具有广泛的实用性、显著的经济效益和社会效益,是一种值得推广应用的硫酸锰的生产工艺^[11]。该方法缺点是,浸出反应温度需要控制在 95℃ 以上,时间需要 8 小时以上才能得到较理想的锰回收率,除了能耗增大外,还由于产生大量蒸汽,给操作带来不便^[12]。

参考文献:

- [1] 张小云,田学达.纤维素还原低含量软锰矿制备硫酸锰[J].精细化工,2006,23(2):195-197.
- [2] 张泾生,周光华.我国锰矿资源及选矿进展评述[J].中国锰业,2006,24(1):1-5.
- [3] 黄佩芳,马集成,滕英才.硫铁矿和锰矿浓硫酸熟化法生产硫酸锰[J].广西大学学报(自然科学版),2002,27(1):39-41.
- [4] 杨新科.制备硫酸锰最佳工艺条件的研究[J].中国锰业,2001,19(3):15-16.
- [5] 吴晓春.用软锰矿制取硫酸锰试验[J].中国锰业,2005,23(2):32-34.

(下转第 25 页)

- 研组,华东化工学院无机化学教研组,译.北京:人民教育出版社,1982:248-249.
- [5] Stark J G, Wallace H G, 化学数据手册[M].杨厚昌,译.北京:石油工业出版社,1980:11-13.
- [6] 刘昆元,俞汝勤.聚类分析法研究广义酸碱的分类[J].化学通报,1988,(3):43-46.
- [7] 刘昆元,李郁章.《化学计量学导论》评价[J].化学通报,1992,(5):24.
- [8] 陈念贻,陈钦佩,陈瑞亮,等.模式识别方法在化学化工中的应用[M].北京:科学出版社,2002:187-189.

A method of scaling acidity and alkalinity of oxides with ion parameters

ZHOU Rong-hua, WU Qi-xun

(Qinghai University for Nationalities of Chemistry, Qinghai Xining 810007, China)

Abstract: Based on the relationship between acidity and alkalinity of oxides and ion parameters, some ion parameters, such as elemental ionization power I , effective nuclear electricity Z^* and ionic radius R . Were selected to scale acidity and alkalinity of oxides, and the ionic parameter function, $A = I + 1.24 Z^* / R - 38.87$, was established. Though calculation the A values were obtained, which can measure the relative strength of acidity and alkalinity of oxides, and the results coincide with the actual situations. As a new method, it can predict and measure the relative strength of acidity and alkalinity of oxides, and acid and alkali of the oxide can be defined.

Key words: oxide; ion parameter function; acidity and alkalinity

本文编辑:陈晓革



(上接第22页)

- [6] 苏世花,陈樟儿,陈建贤,等.软锰矿—黄铁矿直接酸浸生产硫酸锰的工艺研究[J].三明高等专科学校学报,2001,18(4):10-14.
- [7] 谭立群.硫酸锰厂新工艺的设计[J].中国锰业,2000,18(4):34-35.
- [8] 王长兴.软锰矿直接酸浸生产硫酸锰的工艺[J].无机盐工业,1997,(2):23-25.
- [9] 曹柏林,黄斌.用贫软锰矿制备硫酸锰[J].湖南有色金属,2000,16(3):18-20.
- [10] 周登凤,李军旗,杨志彬,等.硫酸锰深度净化的研究[J].贵州工业大学学报(自然科学版),2006,35(1):4-6.
- [11] 贺周初,彭爱国,郑贤福,等.两矿法浸出低品位软锰矿的工艺研究[J].中国锰业,2004,22(2):35-37.
- [12] 刘建本,陈上,鲁广.硫酸锰的生产技术及发展方向[J].无机盐工业,2005,37(9):5-7.

A study on preparation of manganese sulfate with low grade manganese ore

CHEN Rong, CHEN Qi-ming, CHEN Jin-fang, LI Fei-kuo

(School of Chemical Engineering and Pharmacy, Wuhan Institute of Technology; Key Laboratory for Green Chemical Process of Ministry of Education, Hubei Key Lab of Novel Reactor and Green Chemical Technology, Wuhan 430074, China)

Abstract: With the pyrite as reducer, the method that utilize sulfuric acid to directly leaching low grade manganese ore which Mn content approximately 15% can prepare preferably techno-eligible manganese sulfate, the leaching ratio of Mn is above 97%, and the recovery rate of Mn is up to 92.34%. The results from experiment show that when the quality ratio of manganese ore, pyrite and sulfuric acid is 1 : 0.2 : 0.46 and the leaching interval is ten hours, the effect of leaching Mn is optimum, the productive rate of by-product acidic white soil is 51%~72%.

Key words: low grade; manganese ore; manganese sulfate; acidic white soil

本文编辑:陈晓革