

高硅氧化锰矿还原焙烧-酸浸工艺研究^①

肖胜鹏¹, 田宇航¹, 李飞², 刘志雄^{1,2}, 刘清霞¹, 陈爽¹

(1. 吉首大学 物理与机电工程学院, 湖南 吉首 416000; 2. 矿物清洁生产与绿色功能材料开发湖南省重点实验室, 吉首大学, 湖南 吉首 416000)

摘要: 依据锰矿的赋存形态, 采用还原焙烧-酸浸法处理高硅复杂氧化锰矿, 考察了焙烧温度、焙烧时间、煤与矿质量比、浸出温度、浸出时间、初始硫酸浓度、液固比等因素对锰浸出率的影响。结果表明, 在焙烧温度 880 °C、焙烧时间 1.5 h、煤与矿质量比 18%、浸出温度 55 °C、浸出时间 2 h、初始硫酸浓度 1.80 mol/L、液固比 5 mL/g 条件下, 锰浸出率达 95.83%。

关键词: 氧化锰矿; 高硅; 还原焙烧; 酸浸

中图分类号: TF111

文献标识码: A

doi: 10.3969/j.issn.0253-6099.2024.03.026

文章编号: 0253-6099(2024)03-0120-04

Reduction Roasting and Acid Leaching of High-Silicon Manganese Oxide Ore

XIAO Shengpeng¹, TIAN Yuhang¹, LI Fei², LIU Zhixiong^{1,2}, LIU Qingxia¹, CHEN Shuang¹

(1. College of Physics and Electromechanical Engineering, Jishou University, Jishou 416000, Hunan, China; 2. Hunan Province Key Laboratory of Mineral Cleaner Production and Green Functional Materials, Jishou University, Jishou 416000, Hunan, China)

Abstract: According to the existence of manganese, an experiment was carried out by adopting a processing technique consisting of reduction roasting and acid leaching to treat high-silicon manganese oxide ore. The effects of roasting temperature, roasting time, mass ratio of coal to ore, leaching temperature and time, initial sulfuric acid concentration, and liquid-solid ratio on the manganese leaching rate were all investigated. The results show that the leaching rate of manganese can reach 95.83% under the conditions including roasting temperature of 880 °C, roasting time of 1.5 h, a mass ratio of 18% for coal to ore, leaching temperature of 55 °C, leaching time of 2 h, initial sulfuric acid concentration of 1.80 mol/L, as well as liquid-solid ratio of 5 mL/g.

Key words: manganese oxide ore; high silica; reduction roasting; acid leaching

锰主要应用于钢铁工业, 作为合金添加剂、脱氧和脱硫剂等^[1-3]。我国是世界最大的电解金属锰生产国、消费国及出口国。长期以来, 我国主要以碳酸锰矿石为主要原料生产电解金属锰。国内碳酸锰矿储量日渐减少, 所用碳酸锰矿品位从 18%~20% 降至 13%~15%; 另一方面, 储藏量相对丰富的含锰 20%~30% 氧化锰矿却未能充分开发利用^[4-6]。因此, 高效充分利用氧化锰矿资源对锰行业发展具有重要意义。目前, 氧化锰矿的研究与应用以软锰矿为主, 软锰矿浸出提锰工艺主要有还原焙烧-酸浸及直接还原酸浸。还原焙烧-酸浸工艺是从软锰矿提取锰较成熟的技术^[7-8], 还

原剂主要有气体还原剂和固体还原剂^[9-15]。还原焙烧工艺参数对锰浸出率影响大, 因此, 探究还原焙烧与酸浸的耦合关系对氧化锰矿的浸出具有重要意义。本文以煤粉为还原剂, 针对某高硅复杂氧化锰矿进行还原焙烧及酸浸实验, 以期有效开发利用高硅氧化锰矿。

1 实验原料与方法

1.1 试验原料、试剂及仪器

实验用锰矿为广西某氧化锰矿, 经破碎、球磨至 -74 μm 粒级占 84.63%, 对其进行了化学成分分析和 XRD 分析, 结果分别见表 1 和图 1。

① 收稿日期: 2023-12-05

基金项目: 湖南省自然科学基金(2020JJ4507, 2020JJ5456); 矿物清洁生产与绿色功能材料开发湖南省重点实验室开放基金(KWC202001)

作者简介: 肖胜鹏(1999—), 男, 湖南衡阳人, 硕士研究生, 主要研究方向为资源综合利用及功能材料合成。E-mail: 1755399508@qq.com

通信作者: 刘志雄(1973—), 男, 湖南新化人, 博士, 教授, 硕士研究生导师, 主要研究方向为功能材料合成及矿物加工。E-mail: liuzhixi@sina.com

表1 氧化锰矿化学成分(质量分数) %

MnO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	CaO	MgO
42.47	21.16	16.83	12.19	0.94	0.29	0.43

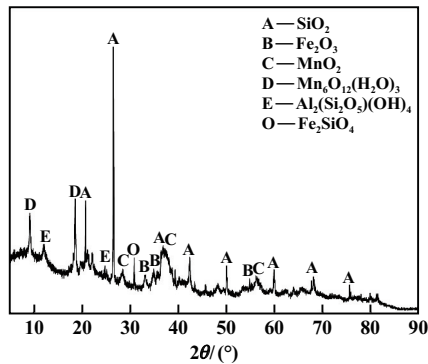


图1 氧化锰矿 XRD 图谱

从表1可知,氧化锰矿中主要含锰、硅、铁及铝等元素,同时含有少量钠、钾、钙及镁等,是高硅氧化锰矿。图1表明,氧化锰中主要含锰矿物为软锰矿(MnO_2)和水合氧化锰($\text{Mn}_6\text{O}_{12}(\text{H}_2\text{O})_3$),其他矿物主要为石英(SiO_2)、赤铁矿(Fe_2O_3)及高岭土($\text{Al}_2(\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{OH})_4$)。

实验用无烟煤粉来自广西某煤矿,粒度-2 mm。煤工业分析结果为:平均发热量 40.37 MJ/kg,挥发分 6.24%,固定碳 90.12%,灰分 0.85%,全硫 2.45%,水分 4.42%。

实验用硫酸、硝酸、盐酸、磷酸、硝酸铵等均为分析纯试剂。实验用水为去离子水。

实验用仪器设备包括电子天平、电热鼓风干燥箱、恒温水浴锅、循环水真空泵、马弗炉等。

1.2 实验方法

还原焙烧:称取一定氧化锰矿与无烟煤按一定质量比混合均匀,然后放入带盖的镍坩埚,将镍坩埚置入马弗炉中升温至预定温度,焙烧预定时间后,取出镍坩埚置于水中直接水冷,冷却至室温后回收焙烧的粉末产物备用。

酸浸:量取适量稀硫酸溶液,加入圆底烧瓶,以 500 r/min 速度搅拌并加热,待温度升至预设值,按预定液固比加入还原焙烧氧化锰矿,浸出预定时间后,固液抽滤分离。分别对滤液和滤渣进行化学分析,并计算锰浸出率。

2 实验结果与讨论

2.1 还原焙烧-酸浸工艺研究

2.1.1 煤与矿质量比和焙烧时间对锰浸出的影响

焙烧温度 880 °C、液固比 5 mL/g、初始硫酸浓度

为 1.80 mol/L、浸出时间 4.0 h、浸出温度 95 °C 条件下,考察了不同焙烧时间下煤与矿质量比对锰浸出率的影响,结果见图 2。

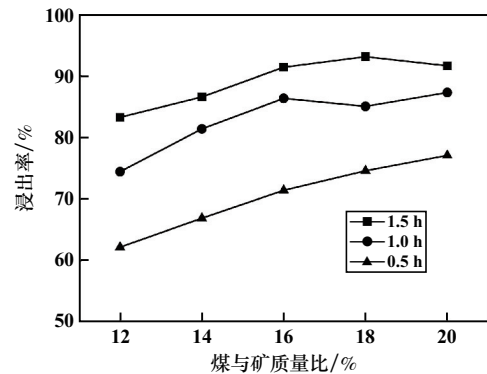


图2 煤与矿质量比和焙烧时间对锰浸出率的影响

从图2可知,在还原时间 0.5 h 时,锰浸出率随着煤与矿质量比增大而增大,但锰浸出率较低,表明焙烧时间较短, MnO_2 没有充分还原为氧化锰,锰的还原产物可能以 Mn_2O_3 、 Mn_3O_4 为主^[16-17]。相同配比时,锰浸出率随着焙烧时间延长而增大;焙烧时间 1.5 h 时,锰浸出率在煤与矿质量比为 18% 时达到最大,此后煤与矿质量比增大,浸出率有所降低。因此选择煤与矿质量比 18% 和焙烧时间 1.5 h 进行后续实验。

2.1.2 焙烧温度对锰浸出率的影响

焙烧时间 1.5 h、煤与矿质量比 18%,其他条件不变,焙烧温度对锰浸出率的影响见图 3。

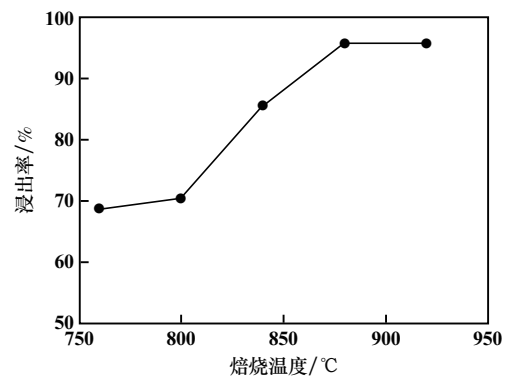


图3 焙烧温度对锰浸出率的影响

从图3可知,随着焙烧温度从 760 °C 升至 880 °C,锰浸出率从 68.76% 提升至 95.68%,表明提高焙烧温度有利于二氧化锰的还原;此后继续增大焙烧温度,锰浸出率基本没有变化。因此,焙烧温度确定为 880 °C。

2.1.3 液固比对锰浸出率的影响

焙烧温度 880 °C,其他条件不变,液固比对锰浸出率的影响见图 4。

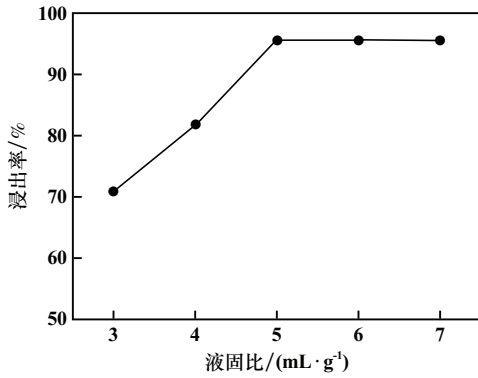


图4 液固比对锰浸出率的影响

从图4可知,锰浸出率随着液固比增大呈现出先增大而后持平的趋势。液固比较小时,矿浆浓度大,单位质量还原产物与浸出剂接触机会少,不利于浸出物扩散,锰浸出率较低;液固比达到5 mL/g后,锰浸出率基本不变。因此,确定液固比为5 mL/g。

2.1.4 初始硫酸浓度对锰浸出率的影响

液固比5 mL/g,其他条件不变,初始硫酸浓度对锰浸出率的影响见图5。

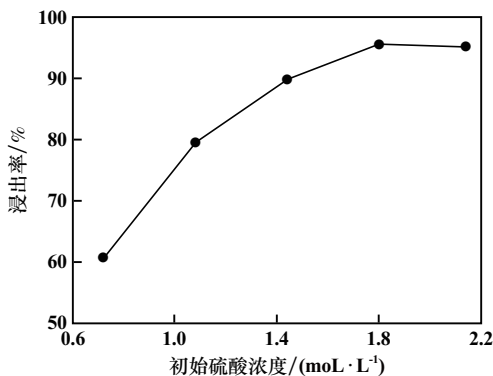


图5 初始硫酸浓度对锰浸出率的影响

从图5可知,锰浸出率随着初始硫酸浓度增大呈现先逐渐增大后趋于平缓的规律。硫酸初始浓度从0.72 mol/L增大到1.80 mol/L时,锰浸出率从60.65%提高到95.68%,之后,随着初始硫酸浓度增大,锰出率基本不变。初始硫酸浓度增大,浸出剂向矿物缝隙渗透的推动力增大,促进了锰的浸出,直至达到平衡。因此,确定初始硫酸浓度为1.80 mol/L。

2.1.5 浸出时间对锰浸出率的影响

初始硫酸浓度1.80 mol/L,其他条件不变,浸出时间对锰浸出率的影响见图6。

从图6可知,锰浸出率随着浸出时间延长而增大,浸出时间2.0 h时,锰浸出率达到95.68%,继续延长浸出时间,锰浸出率基本不变。因此,确定浸出时间为2.0 h。

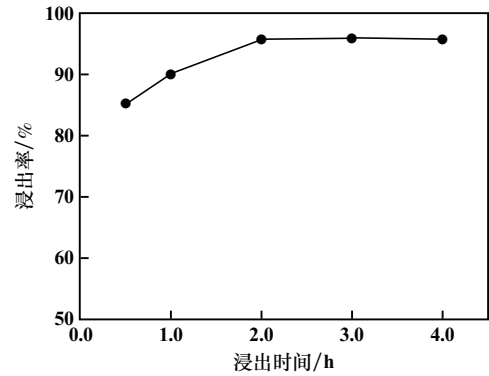


图6 浸出时间对锰浸出率的影响

2.1.6 浸出温度对锰浸出率的影响

浸出时间2.0 h,其他条件不变,浸出温度对锰浸出率影响见图7。

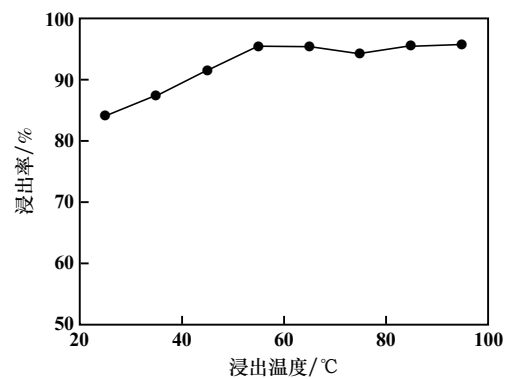


图7 浸出温度对锰浸出率的影响

从图7可知,浸出温度较低时,锰浸出率随着浸出温度增大而增大,浸出温度超过55 °C后,继续升温,锰浸出率基本不变。因此,确定浸出温度为55 °C。

2.1.7 还原焙烧-酸浸优化条件实验

通过上述单因素实验获得的软锰矿较佳浸出条件为:煤与矿质量比18%、焙烧温度880 °C、液固比5 mL/g、初始硫酸浓度1.80 mol/L、浸出时间2.0 h和浸出温度55 °C,此条件下进行了3组重复实验,锰浸出率分别为96.46%、95.63%、95.39%,平均浸出率达95.83%。

2.2 优化条件下还原焙烧矿及浸渣分析

焙烧时间1.5 h、煤与矿质量比18%时,不同温度(800 °C、880 °C、920 °C)下还原焙烧矿及优化条件下浸出渣的XRD图如图8所示。

由图8可以看出,焙烧温度800 °C时,氧化锰矿中的锰主要转变为 Mn_3O_4 ,这可能是因为焙烧温度较低,还原焙烧产生的 CO_2 无法与碳快速反应生成CO,从而影响了锰氧化物的转变。焙烧温度880 °C时,分子热运动加快,有利于气体在矿物中扩散, CO_2 与煤反应生成CO的速率加快^[18],焙烧产物中MnO含量逐渐增

大, MnO 特征峰增强。

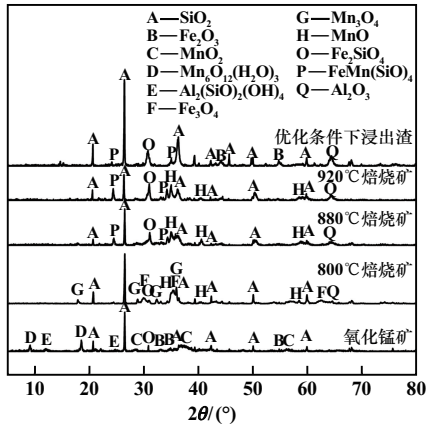
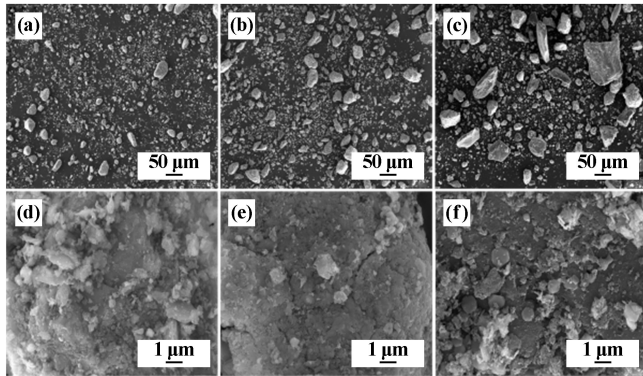


图8 氧化锰矿、不同温度焙烧矿及优化条件下浸出渣 XRD 图

对比氧化锰矿、不同温度下焙烧氧化锰矿及其浸出渣 XRD 结果可知,煤粉高温焙烧后 $Al_2(Si_2O_5)(OH)_4$ 相转变成 Al-Si 尖晶石的结构^[19],焙烧产物中出现了 Al_2O_3 相。焙烧温度由 800 °C 增至 920 °C, SiO_2 特征峰强度随着温度增加而减弱, Fe_2SiO_4 相特征峰强度随着温度提升而增强。同时,优化条件下的焙烧产物及浸出渣中出现了 $FeMn(SiO)_4$ 相,说明焙烧过程中二氧化硅与锰、铁等发生反应形成了较稳定的化合物,影响了锰的浸出。

氧化锰矿以及优化条件下焙烧氧化锰矿及其浸出渣微观形貌见图 9。



(a) 氧化锰矿; (b) 焙烧矿; (c) 浸出渣; (d)~(f) 对应的放大图

图9 氧化锰矿、焙烧矿及浸出渣 SEM 图

由图 9(a)~(c) 可以得知,氧化锰矿经还原焙烧后大粒径颗粒明显增多,焙烧过程中矿物颗粒表面原子在高温下具有较高活性,易于扩散到相邻表面发生反应聚合在一起。由图 9(d)~(f) 可以发现,焙烧矿颗粒表面相较于氧化锰矿基本无絮状物质,且存在较多缝隙,表面也较为粗糙,而在浸出后颗粒表面相较于焙烧矿出现了较为光滑的界面,表明锰矿焙烧过程中

存在高岭土的转变以及颗粒间的聚合,导致 Al-Si 尖晶石光滑的表面被部分掩盖,直到锰被浸出后才得以暴露出来,这与图 8 结果相符。

3 结 论

1) 氧化锰矿较佳的还原焙烧-酸浸条件为:煤与矿质量比 18%、焙烧温度 880 °C、液固比 5 mL/g、初始硫酸浓度 1.80 mol/L、浸出时间 2.0 h 和浸出温度 55 °C,此条件下锰平均浸出率达 95.83%。

2) 氧化锰矿在高温焙烧时,锰、铁氧化物与二氧化硅生成铁锰硅酸盐,导致锰浸出率下降。

3) 还原焙烧-酸浸工艺可用于处理高硅复杂氧化锰矿,该工艺可为类似高硅复杂氧化锰矿的利用提供技术参考。

参考文献:

- [1] 梅光贵,张文山,曾湘波,等. 中国锰业技术[M]. 长沙:中南大学出版社, 2011.
- [2] ZHANG L, SHU H, WANG Y S, et al. Study on dry desulfurization performance of MnOx hydrothermally loaded halloysite desulfurizer[J]. Environmental Technology & Innovation, 2022,26:102308.
- [3] Clarke C, Upson S. A global portrait of the manganese industry—A socioeconomic perspective[J]. Neuro Toxicology, 2017,58:173-179.
- [4] 王自国,吴 昊,朱利岗. 中央企业锰矿战略布局思考[J]. 中国矿业, 2022,31(增刊1):1-4.
- [5] 任 辉,刘 敏,王自国,等. 我国锰矿资源及产业链安全保障问题研究[J]. 中国工程科学, 2022,24(3):20-28.
- [6] 黄 屹,陈广义,田郁溟,等. 中国锰业存在的主要问题及对策建议[J]. 地质与勘探, 2021,57(2):294-304.
- [7] 卢友志,黄润均,王军正. 低品位软锰矿无机还原浸出研究进展[J]. 湿法冶金, 2019,38(6):427-431.
- [8] Sinha M K, Purcell W. Reducing agents in the leaching of manganese ores: A comprehensive review[J]. Hydrometallurgy, 2019,187:168-186.
- [9] CHEN G, LING Y Q, LI Q N, et al. Investigation on microwave carbothermal reduction behavior of low-grade pyrolusite [J]. Journal of Materials Research and Technology, 2020,9(4):7862-7869.
- [10] 邹廷信,聂 程,毛拥军. 某进口软锰矿还原焙烧-浸出实验研究[J]. 矿冶工程, 2022,42(3):115-117.
- [11] Borra C R, Saida S, Kar M K, et al. The effect of mechanochemical activation on carbothermal reduction of pyrolusite ore [J]. Mining, Metallurgy & Exploration, 2023,40(1):121-129.
- [12] YE Q X, CHEN J, CHEN G, et al. Effect of microwave heating on the microstructures and kinetics of carbothermal reduction of pyrolusite ore [J]. Advanced Powder Technology, 2018,29(8):1871-1878.
- [13] 莫燕娇,李玉婷,甘永兰,等. 天然气还原焙烧软锰矿制备一氧化锰的研究[J]. 企业科技与发展, 2022(3):52-54.

(下转第 129 页)

著增加能耗。添加盐酸作增强剂时总 Cr 去除率达到 44.2%, 高于柠檬酸作增强剂时的 36.8%, 说明盐酸对土壤中铬的迁移作用和去除效率强于柠檬酸。

3) 在初始电压为 40.0 V、电流强度 0.3 A、电解液采用 0.01 mol/L KCl、阴极电解液循环添加 0.1 mol/L HCl 控制阴极 pH 值避免偏极效应的条件下, 不间断电动修复 7 d 后, 土壤中 Mn 含量降低了 76.7%; 相较于空白电动修复 E₁ 组, E₅ 组总 Cr 去除率提升了 3.9 倍。该法大幅提升了总 Cr 去除率, 对重金属污染土壤的修复具有指导意义。

参考文献:

[1] XIAO J Z, QI L, HAO P, et al. Remediation of heavy metal-contaminated soils with soil washing: a review[J]. Sustainability, 2022, 14(2): 13058.

[2] Gavrilescu M. Enhancing phytoremediation of soils polluted with heavy metals[J]. Current Opinion in Biotechnology, 2022, 74: 21-31.

[3] BIAN X, CUI J, TANG B, et al. Chelant-induced phytoextraction of heavy metals from contaminated soils: a review[J]. Polish Journal of Environmental Studies, 2018, 27(6): 2417-2424.

[4] 张金矿, 黄业豪, 孙景敏, 等. 重金属污染土壤浮选修复方法概述[J]. 矿冶工程, 2021, 41(1): 67-71.

[5] 肖文魁. 土壤重金属污染现状及修复技术的应用[J]. 现代农业科技, 2021(18): 182-184.

[6] 张之浩, 李威. 活性炭联合植物修复对水中铬的去除效果研究[J]. 矿冶工程, 2021, 41(4): 113-116.

[7] 程木峰, 孙博. 重金属污染土壤修复技术及其修复实践研究[J]. 资源节约与环保, 2023(3): 49-52.

[8] 鲍广灵, 刘富平. 土壤重金属污染修复技术及应用分析[J]. 山西化工, 2023, 43(3): 221-222.

[9] 董雪. 电动联合修复技术在重金属污染土壤中的研究进展[J]. 新疆地质, 2023, 41(1): 98-102.

[10] 郭军康, 赵隽隽, 李怡凡, 等. 矿区土壤重金属污染修复技术研究进展[J]. 农业资源与环境学报, 2023, 40(2): 249-260.

[11] 张益硕, 周仲魁, 杨顺景, 等. 重金属污染土壤修复原理与技术[J]. 有色金属(冶炼部分), 2022(10): 124-134.

[12] 安定明. 矿山尾砂土壤重金属污染及形态分析[J]. 矿冶工程, 2020, 40(4): 110-113.

[13] 马振萍, 谢海东, 张浩, 等. 土壤重金属污染电动修复技术研究综述[J]. 青海环境, 2022, 32(3): 116-121.

[14] 赵鹏, 肖保华. 电动修复技术去除土壤重金属污染研究进展[J]. 地球与环境, 2022, 50(5): 776-786.

[15] Probst R F, Hicks R E. Removal of contaminants from soils by electric fields[J]. Science, 1993, 260(5107): 498-503.

[16] Saeedi M, Gharehtapeh M A. Effect of alternative electrolytes on enhanced electrokinetic remediation of hexavalent chromium in clayey soil[J]. International Journal of Environmental Research, 2013, 7(1): 39-50.

[17] 周东美, 仓龙, 邓昌芬. 络合剂和酸度控制对土壤铬电动过程的影响[J]. 中国环境科学, 2005, 25(1): 10-14.

[18] 王业耀, 孟凡生. 铬(VI)污染高岭土电动修复实验研究[J]. 生态环境, 2005, 14(6): 855-859.

[19] ZHU S, ZHANG J, DONG T. Removal of fluorine from contaminated field soil by anolyte enhanced electrokinetic remediation[J]. Environmental Earth Sciences, 2009, 59(2): 379-384.

[20] WANG Y C, HAN Z J, LI A, et al. Enhanced electrokinetic remediation of heavy metals contaminated soil by biodegradable complexing agents[J]. Environmental Pollution, 2021, 283: 117111.

[21] XU L, LUO M, LI W, et al. Reduction of hexavalent chromium by Pannonibacter phragmitetus LSSE-09 stimulated with external electron donors under alkaline conditions[J]. Journal of Hazardous Materials, 2011, 185: 1169-1176.

[22] 湘乡市环保局. 湘乡市城区地下水六价铬污染现状调查分析与控制[R]. 1993.

引用本文: 徐全, 易乐, 麻洋, 等. 铬污染土壤的电动修复研究[J]. 矿冶工程, 2024, 44(3): 124-129.

(上接第 123 页)

[14] Larssen T A, Senk D, Tangstad M. Reduction of Manganese Ores in CO-CO₂ Atmospheres[J]. Metallurgical and Materials Transactions B, 2021, 52(1): 363-381.

[15] 张汉泉, 杨帆, 许鑫, 等. 高铁氧化锰矿还原过程中铁锰氧化物同步还原动力学研究[J]. 矿冶工程, 2023, 43(1): 84-88.

[16] CHEN J, HE F, GAO L, et al. Rapid preparation of manganese monoxide by microwave-enhanced selective carbothermal reduction[J]. Frontiers in Energy Research, 2022, 10: 845303.

[17] LIU Y J, HE F P, MA D L, et al. Novel process of reduction roasting manganese ore with sulfur waste and extraction of mn by acid

leaching[J]. Metals, 2022, 12(3): 384.

[18] 王钊. 煤基还原焙烧法处理高品位氧化锰矿试验研究[J]. 矿冶工程, 2021, 41(2): 80-83.

[19] LI X B, WANG H Y, ZHOU Q S, et al. Efficient separation of alumina and silica in reduction-roasted kaolin by alkali leaching[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2019, 29(2): 416-423.

引用本文: 肖胜鹏, 田宇航, 李飞, 等. 高硅氧化锰矿还原焙烧-酸浸工艺研究[J]. 矿冶工程, 2024, 44(3): 120-123.