

软锰矿两矿法选择性浸出^①

袁明亮 梅贤功 庄剑鸣 陈 苕 蒋汉瀛*

(中南工业大学矿物系,* 冶化所,长沙 410083)

摘要 采用黄铁矿-软锰矿酸浸工艺直接浸出软锰矿,浸出过程中 Fe、Si、Al 等杂质残留在矿石内,形成残留物层。通过控制浸出的动力学条件,可以实现锰的选择性浸出,降低浸出液中的杂质含量。扫描电镜和电子能谱试验表明,锰的浸出过程应以未反应收缩核模型描述。

关键词 软锰矿 浸出 动力学

软锰矿(MnO₂)的浸出是锰矿湿法处理的重要组成部分,其浸出反应机理复杂,需添加还原剂以使 Mn²⁺ 进入浸出液。同时,在锰矿石浸出过程中,矿石中所含的杂质成份大部分随 Mn²⁺ 一起进入锰浸出液,加重了后步净化过程的负担。文献对软锰矿的浸出过程做过大量的研究,但存在着还原试剂来源不广泛,浸出过程成本高等缺点^[1-3]。一般的研究对浸出过程 Fe、Al 等杂质的行为未作探讨^[1-4],只认为 Fe、Al、Ca 和 Mg 等杂质成份均溶于酸,因此大部分文献^[4,5]是采用收缩核模型来描述锰的浸出过程。由于黄铁矿来源广泛、价格低、浸出过程消耗少,因此本文采用黄铁矿作浸锰还原剂,并对浸出过程的杂质行为进行了研究,以确定软锰矿浸出过程的最佳工艺条件,并选用正确的动力学模型描述浸锰过程。

1 原料及试验方法

试验所用软锰矿取自贵州某锰矿,其化学成份为: Mn 28.70%、Fe 18.92%、Ca 0.08%、Mg 0.46%、Al 3.32%、SiO₂ 6.57%、Zn 0.35%,矿石主要物相组成为: MnO₂ 45.1%、Fe₂O₃ 和褐铁矿 29.8%、Al₂O₃ 6.41%、MgO 0.73%、CaO 0.11%。试验用硫酸为 98% 的化

学纯试剂,黄铁矿纯度为 91.6%。软锰矿的粒度组成见附表。全部试验在一个 3 L 的玻璃皿中进行,以 WMZK-02 型温度调整仪控制反应温度,每次试验用样 50 g。反应 *t* 时刻后,取样进行固液分离,液相化验 Mn 及其它成份含量,固相在 75 °C 下干燥脱水,以环氧树脂胶聚成块样,表面打磨抛光。用扫描电镜观察浸出前后原矿及浸出渣相形貌变化,以电子能谱检验浸出前后原矿和渣相的组成变化。

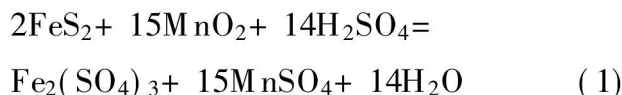
附表 软锰矿粒度组成

粒级 /mm	125~ 88	88~ 62	62~ 44	44~ 22	22~ 7.8	7.8~ 0
组成 /%	22.8	27.7	8.8	22.6	6.4	11.2

2 试验结果及讨论

2.1 两矿法浸出软锰矿基本原理

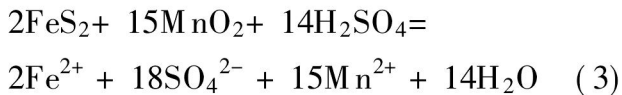
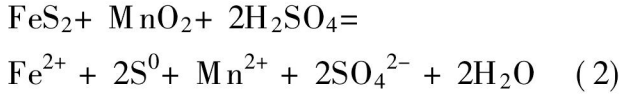
对于以黄铁矿为还原剂的两矿法浸锰机理,文献报道不尽相同^[4,6],一般是基于对黄铁矿氧化生成的不同产物进行分析。目前较常采用的反应见式(1):



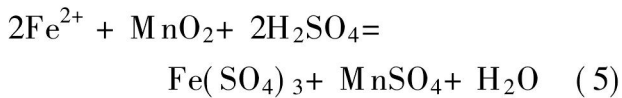
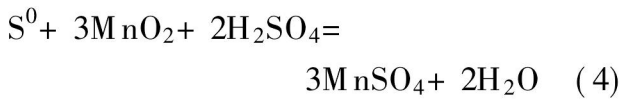
即认为 FeS₂ 在浸出过程中的产物只有 SO₄²⁻。图 1 为 25 °C 时 Fe₂S-H₂O 系和 MnO₂-H₂O 系的

① 广西科委 1994 年科技攻关项目 收稿日期: 1995- 05- 24; 修回日期: 1995- 10- 06 袁明亮,男,28 岁,博士

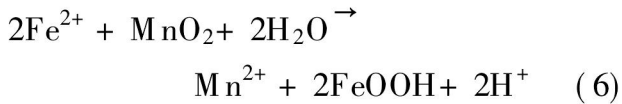
电位—pH 图。从图 1 可看到, 两矿法浸出中可能发生下列反应:



反应(2)和(3)的电动势分别为 0.8 和 0.9 V。由于反应的驱动力大, 因此在实际浸出中(2)式和(3)式的反应都会发生, 即浸出中的 FeS₂ 氧化反应存在着竞争性, 其氧化产物分别为 S⁰ 及 SO₄²⁻, 氧化锰矿中的锰则被还原为 Mn²⁺ 进入溶液。文献[6]认为, (2)式和(3)式的反应产物 S⁰ 和 Fe²⁺ 还可被进一步氧化:



当反应的 pH 值在 3 以上时, Fe²⁺ 还会按(6)式沉淀生成 FeOOH:



2.2 软锰矿的选择浸出

2.2.1 反应温度的影响

图 2 为浸出温度对 Mn 及其它组份浸出率的影响。可见, 其浸出率和温度呈线性关系。温度升高, Al、Mg 浸出率也略有上升。

CaO 在浸出中生成 Ca²⁺, 由于 CaSO₄ 溶度积很低(25℃时为 2.5 × 10⁻⁵), 因此 Ca²⁺ 与 SO₄²⁻ 又生成 CaSO₄ 沉淀。但由于温度升高, CaSO₄ 的溶解度增大, 因此溶解在溶液中的 Ca²⁺ 增多。温度对 Fe 有负影响趋势, 这可能是由于反应(2)式和(3)式产生的 Fe²⁺ 会以(6)式反应生成针铁矿沉淀, 温度升高, 有利于(6)式反应向右进行。

2.2.2 反应时间的影响

由图 3 可以看到, 反应 3.5 h 后, 锰浸出率不再变化, 而此时 Fe、Al 和 Mg 的浸出率均上升, 因此, 严格控制浸出时间对降低溶液中的杂质含量是必要的。

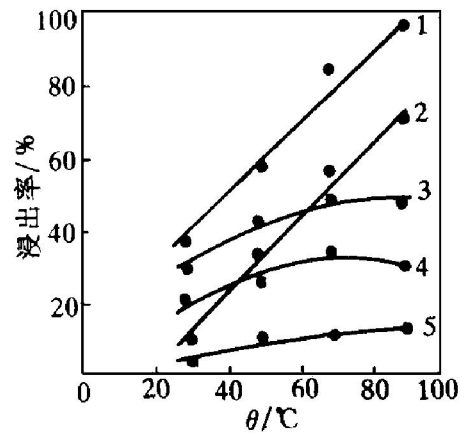


图 1 FeS₂-H₂O 系和 MnO₂-H₂O 系的 Φ—pH 图
实线—FeS₂-H₂O 系; 虚线—MnO₂-H₂O 系

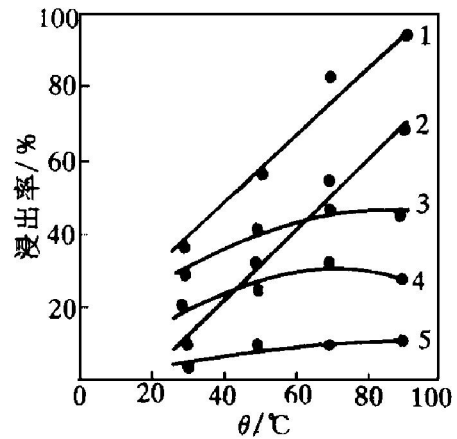


图 2 温度对浸出率的影响
(初始 pH 值—0.5, 液固比 5:1, 反应时间 4 h,
软锰矿: 黄铁矿= 1:0.15)
1—Mn; 2—Ca; 3—Mg; 4—Fe; 5—Al

2.2.3 硫酸用量的影响

一般来说, 酸用量增加, 矿石中各组份浸出率增大。图 4 为酸用量(矿浆初始 pH 值)对组份浸出率的影响。

图 4 表明, Fe、Al、Ca、Mg 的浸出率随着酸用量的增加而提高, 而锰的浸出率在一定的酸用量条件下随酸量的增加而降低。

由于 FeS₂ 在浸出率中的氧化反应存在着竞争性, 因此在低 pH 值条件下, FeS₂ 的氧化产物为 S⁰ 和 SO₄²⁻, 酸用量越大(即矿浆初始 pH

值越低), 低 pH 段维持的时间越长(见图 5)。由图 1 可见, FeS_2 的竞争反应持续时间越长, 浸出反应生成的 S^0 越多。虽然(4)式的热力学分析认为, S^0 可能被进一步氧化为 SO_4^{2-} , 但由于 S^0 的高度疏水性和非导电性, 其再氧化极为缓慢, 在实际浸出中甚至是难以发生的。大量 S^0 的生成, 一方面消耗了大量的 FeS_2 , 使实际浸出所需的 FeS_2 用量比理论量有所提高; 另一方面, 生成于矿粉表面的 S^0 阻碍了反应向颗粒内部的进一步进行。初始酸用量减小, 生成 S^0 的区域的区域段减少, 从 $\text{pH} = 0$ 之后, FeS_2 的

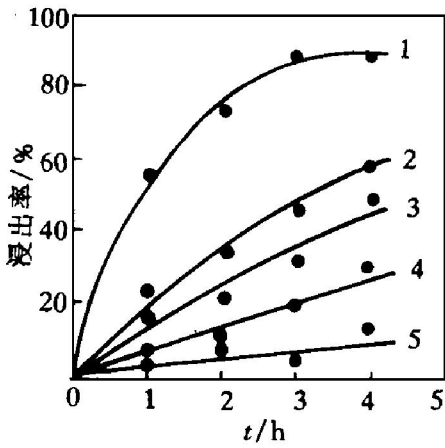


图 3 反应时间对浸出率影响
(温度 $90\text{ }^\circ\text{C}$, 矿浆初始 pH 值 -0.5 , 液固比 $5:1$, 黄铁矿: 锰矿 $= 0.15:1$)
1—Mn; 2—Ca; 3—Mg; 4—Fe; 5—Al

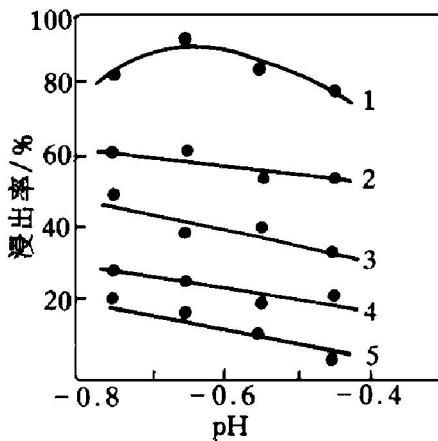


图 4 酸用量对浸出率的影响
(温度 $90\text{ }^\circ\text{C}$, 反应时间 4 h , 液固比 $5:1$, 黄铁矿: 锰矿 $= 0.15:1$) 1—Mn; 2—Ca; 3—Mg; 4—Fe; 5—Al

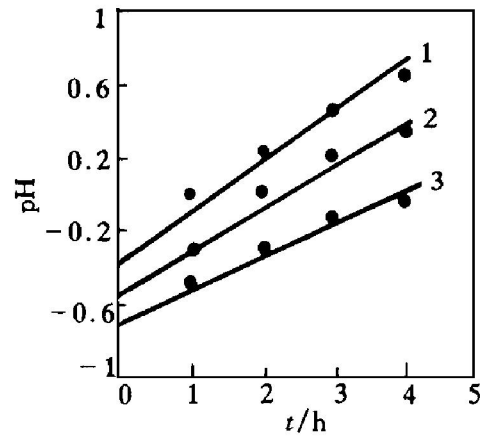


图 5 浸出时间对矿浆 pH 值的影响
1—初始 $\text{pH} = -0.7$; 2—初始 $\text{pH} = -0.5$;
3—初始 $\text{pH} = -0.4$

氧化产物全部为 SO_4^{2-} , 有利于浸出反应的进行, 并降低了 FeS_2 的耗量。因此, 考察酸用量对浸出率的影响, 应着重于三方面的研究: 一是提高 Mn 的浸出速度, 二是降低杂质组分浸出率, 三是缩短 S^0 生成反应的时间区域。

2.3 扫描电镜和能谱试验

文献[4, 5]认为, 软锰矿在还原浸出中, Fe、Al 等杂质组分大部分进入溶液, 仅依靠矿石中少量的 SiO_2 难以形成产物层; 并且, 即使有产物层出现, 在反应后期也会剥落下来。因此, 软锰矿的浸出反应宜用收缩核模型来描述。

为了进一步研究杂质在浸出过程中的行为及作用, 采用扫描电镜 (SED) 和电子能谱 (EDAX) 对试验结果进行了检测, 结果见图 6。

可见, 原矿表面平整, 经酸浸反应后, 渣相剖面呈多孔网状结构, 而剖面内核仍较平整, 说明浸出时, 酸溶物进入浸出液, 在颗粒表面形成了孔洞结构, 酸不溶物滞留在颗粒中, 形成了孔洞结构的薄壁。渣相外壳和内核的电子能谱分析结果表明: 浸渣外壳的主要成份为 Si、Fe、Al, 而内核除含有 Si、Fe、Al 外, 尚含有未被浸出的 Mn、Mg 等。浸渣外壳的半定量分析结果为: Al 14.87%, Si 43.88%, S 3.43%, Fe 13.69%, Ba 10.07%, K 14.04%; 而内核的半定量分析结果为: Al 8.70%, Mg 7.98%, Si 40.06%, K 0.25%, Ca 0.55%, Mn 7.71%, Fe 28.55%。

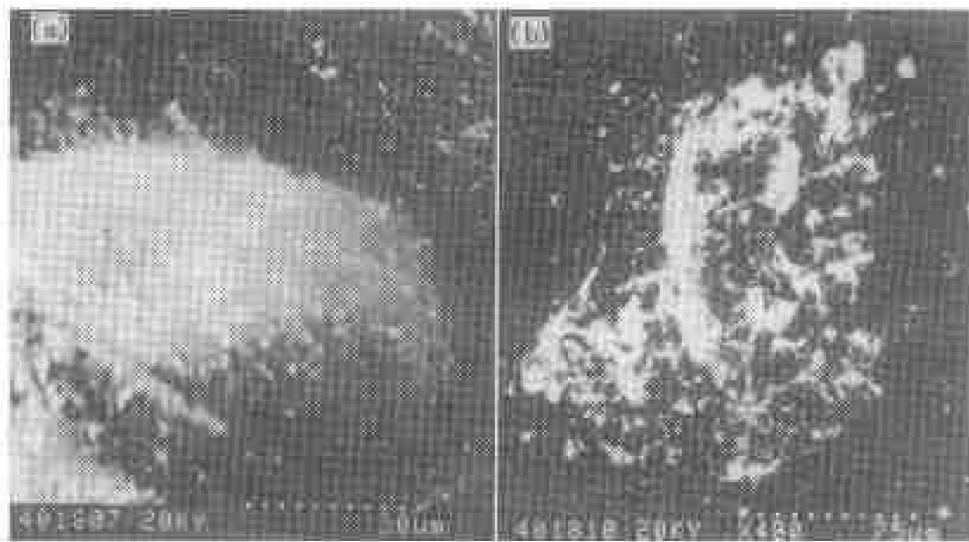


图6 软锰矿=原矿(a)及浸渣(b)剖面 SED 分析

(浸出温度 90 °C, 浸出时间 3 h, 矿浆初始 pH 值 - 0.5, 黄铁矿: 软锰矿 = 0.15: 1, 液固比 5: 1)

因此,在适当的浸出条件下,可以降低 Fe、Al 等杂质的浸出率。同时可以认为,在软锰矿浸出过程中, Mn 及极小量的杂质组份进入浸出液,大部分 Fe、Al 等杂质成份并不进入溶液,而是与 SiO₂ 形成了多孔残留层,包裹在尚未反应的颗粒表面,浸出剂需通过多孔层扩散到未反应核表面发生反应。因此,软锰矿浸锰过程应以反应中颗粒度不变的未反应收缩核模型来描述,这与文献[4-5]的结论不同。

参考文献

- 1 Hancock A *et al.* Chemistry and Industry, 1986, (1): 569.
- 2 Hoak R *et al.* Chemical Engineering Process, 1950, (3): 168.
- 3 Veglio F *et al.* International Journal of Mineral Processing, 1994, (40): 257.
- 4 梅光贵, 钟竹前. 湿法冶金新工艺. 长沙: 中南工业大学出版社, 1994: 298.
- 5 Tekin T. Hydrometallurgy, 1993, (32): 9.
- 6 黄志军. 中国锰业, 1989, (5): 39.

SELECTIVE LEACHING OF MANGANESE DIOXIDE ORE WITH TWO ORE METHOD

Yuan Mingliang, Mei Xiangong, Zhuang Jianming, Chen Jin, Jiang Hanyin*

*Department of Mineral Engineering, * Institute of Metallurgical*

Physicochemistry and Materials, Central South University of Technology, Changsha 410083

ABSTRACT The manganese dioxide ore was leached with the leaching technique of FeS₂-MnO₂-H₂SO₄. The impurities Fe, Si and Al remained in the ore, forming a residue layer during the leaching process. Results showed that, by controlling the leaching conditions, the selective leaching of manganese could be realized and the impurity content of leach solution be reduced. The tests of SED and EDAX indicated that the leaching process of Mn should be described with shrinking core model.

Key words manganese dioxide ore leaching kinetics

(编辑 李 军)