

以稻草为还原剂硫酸浸出软锰矿动力学研究^①

高昭伟^{1,2}, 王海峰^{1,2}, 王家伟^{1,2}, 赵平源^{1,2}

(1. 贵州大学 材料与冶金学院, 贵州 贵阳 550025; 2. 贵州省电池用锰材料工程技术研究中心, 贵州 铜仁 554300)

摘要: 以稻草为还原剂, 采用硫酸浸出软锰矿, 设计了单因素和正交实验, 考察了稻草粒径及用量、硫酸浓度、浸出时间及温度对锰浸出率的影响, 并分析了浸出过程动力学。结果表明, 30 g 粒径为 100 μm 的稻草, 在 363 K 下, 用 1.4 mol/L 的硫酸浸出 50 g 软锰矿 5 h, 锰浸出率可达 90.74%。浸出过程实质是稻草水解产物与软锰矿发生氧化还原反应, 该反应可用未反应收缩核模型描述, 表观活化能为 39.8 kJ/mol, 反应速率受界面化学反应控制。按先水解稻草再浸出矿料的步骤可提高锰浸出率。

关键词: 生物质; 还原剂; 稻草; 软锰矿; 还原酸浸; 动力学

中图分类号: TF111

文献标识码: A

doi: 10.3969/j.issn.0253-6099.2018.04.021

文章编号: 0253-6099(2018)04-0083-04

Kinetics of Sulfuric Acid Leaching of Pyrolusite with Straw as a Reducing Agent

GAO Zhao-wei^{1,2}, WANG Hai-feng^{1,2}, WANG Jia-wei^{1,2}, ZHAO Ping-yuan^{1,2}

(1. College of Materials and Metallurgy, Guizhou University, Guiyang 550025, Guizhou, China; 2. Guizhou Provincial Engineering Technology Research Center of Manganese Materials for Batteries, Tongren 554300, Guizhou, China)

Abstract: A single factor and orthogonal experiments were designed for sulfuric acid leaching of pyrolusite with straw as a reducing agent. Effects of grain size and dosage of straw, sulfuric acid concentration, leaching time and temperature on manganese leaching rate were investigated, and kinetics of leaching process was analyzed. Results showed that 50 g pyrolusite was leached with 1.4 mol/L sulfuric acid at a temperature of 363 K for 5 h, with 30 g straw at a size of 100 μm , resulting in the manganese leaching rate up to 90.74%. During the leaching process, a redox reaction occurred between straw hydrolyzate and pyrolusite, which could be described with an unreacted shrinking-core model. The apparent activation energy was 39.8 kJ/mol and reaction rate was controlled by the interface chemical reaction. It is suggested that the process of hydrolysis of straw followed by leaching can improve the manganese leaching rate.

Key words: biomass; reducing agent; straw; pyrolusite; reductive acid leaching; kinetics

我国已探明锰矿储量 8.92 亿吨^[1], 其中 3/4 以上属于碳酸型锰矿, 其粒度细、难选且含磷偏高。为扩大电解锰生产原料, 合理开发利用软锰矿已成为电解锰工业可持续发展的重要途径^[2]。软锰矿主要成分为 MnO_2 , 理论含锰 63.19%, 当前一般采用 1 200 $^{\circ}\text{C}$ 煤还原焙烧酸浸软锰矿, 但此法存在处理成本高、污染环境等问题。直接还原酸浸软锰矿是有效的途径和发展的方向^[3]。水解成为还原糖的生物质还原剂以廉价、来源广等特点成为研究热点。周灵灵^[4]采用醛基类有机物还原浸出含锰 48.50% 的软锰矿, 锰浸出率可达 95.62%。此外还有采用木纤维^[5]、乳酸^[6]、蔗糖^[7] 等作为还原剂的研究。

我国每年产出农作物秸秆约 7 亿吨, 其中稻草占 6% 左右^[8]。本文以稻草为还原剂硫酸浸出软锰矿, 探索了最佳浸出工艺条件。该法较焙烧还原酸浸软锰矿有良好的经济效益, 拓展了稻草应用领域, 且容易操作、可连续生产, 符合我国绿色循环经济发展方向。

1 实 验

1.1 材料与试剂

实验所用软锰矿样品取自贵州某企业进口澳籽矿, 磨至粒径为 -100 μm 粒级占 91.35% 待用, 其主要成分见表 1。该软锰矿含锰 48.50%, 主要以 MnO_2 形式存在, 脉石主要成分为 SiO_2 , Mg 以磷酸镁形式存在,

① 收稿日期: 2018-01-24

基金项目: 国家自然科学基金(51764006); 贵州省科学合作计划项目(黔科合 LH 字[2015]7656 号)

作者简介: 高昭伟(1991-), 男, 陕西咸阳人, 硕士研究生, 主要从事冶金与环保研究。

通讯作者: 王海峰(1973-), 男, 浙江舟山人, 副教授, 主要从事冶金与环境修复研究。

铁、铝是主要杂质。

表1 软锰矿主要化学成分(质量分数)/%

Mn	Fe	Al	Ca	Mg	Ti
48.50	2.807	0.603	0.087	0.148	0.062
Ba	Zn	Cr	As	Cu	Pb
0.316	0.045	0.043	0.012	0.009	0.009

稻草取自实验中心附近某农场,并按要求球磨至一定粒径,其主要化学成分见表2。

表2 稻草主要成分(质量分数)/%

纤维素	半纤维素	木质素	水分	灰分	其它
38.28	25.35	11.46	8.9	3.8	12.21

实验所用硫酸、硫酸亚铁铵等均为分析纯(天津科密欧化学试剂有限公司);仪器包括电子天平、球磨机、精密电动搅拌器等。

1.2 实验方法

1.2.1 单因素实验

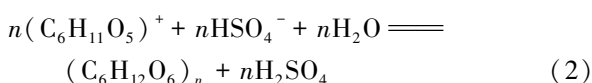
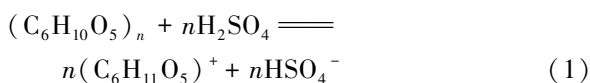
取50 g矿样与一定质量稻草粉末均匀混合,投入烧杯并安置温度计,按液固比8 mL/g配入一定浓度硫酸,恒温水浴条件下反应,固定机械搅拌速率200 r/min。反应完毕,抽滤分离,采用硫酸亚铁铵滴定法测量样品中锰含量。

1.2.2 动力学实验

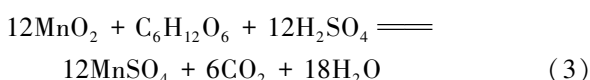
采用单因素实验装置,于烧杯中加入50 g矿样,然后加入90 mL浓度为1.4 mol/L的硫酸,加热至目标温度。每隔设定时间吸取5 mL料浆,离心过滤后取1 mL清液,分析其锰含量。

1.3 实验原理

稻草直接还原酸浸软锰矿过程中发生了多相氧化还原反应。稻草含有丰富的纤维素、半纤维素等还原性成分,这些还原性成分在浓硫酸条件下发生吸热反应,纤维素水解为葡萄糖,半纤维素水解为低聚糖或单糖,水解反应如下:



水解生成的还原性糖与 MnO_2 发生氧化还原反应, MnO_2 被还原成 Mn^{2+} 溶出,反应方程式为:



2 结果及讨论

2.1 稻草粒径对锰浸出率的影响

在稻草用量30 g、硫酸浓度1.4 mol/L、浸出5 h、浸出温度363 K条件下,考察了稻草粒径对锰浸出率的影响,结果见图1。

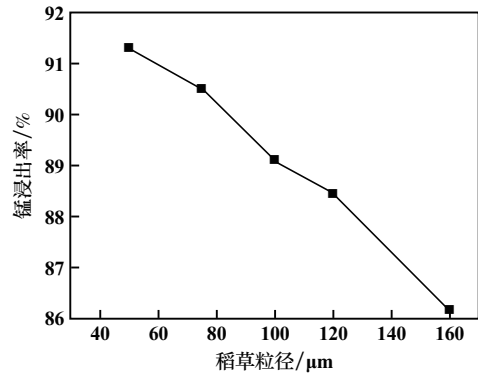


图1 稻草粒径对锰浸出率的影响

由图1可知,随着稻草粒径增大,锰浸出率呈下降趋势。增大粒径,稻草比表面积减小,与硫酸的接触面积减小,水解过程减缓,还原性糖产量减少,氧化还原反应减缓。此外,稻草粒径增大导致离子迁移速度减慢,不利于还原性糖向矿料表面扩散,使得离子间碰撞几率减小,氧化还原反应减缓,锰浸出率降低。当稻草粒径为50 μm时,锰浸出率为91.30%;当稻草粒径为100 μm时,锰浸出率为89.11%,较粒径50 μm时降低了2.19个百分点。综合考虑浸出效果、稻草加工成本,选择稻草粒径100 μm进行后续实验。

2.2 稻草用量对锰浸出率的影响

稻草粒径100 μm,其他条件不变,稻草用量对锰浸出率的影响如图2所示。由图2可知,锰浸出率随稻草用量增加逐渐提高,当稻草用量为30 g时,锰浸出率为91.12%,较稻草用量15 g时增加了23.92个百分点,上升幅度较大。继续增加稻草用量,浸出曲线趋于平缓,锰浸出率变化不大。

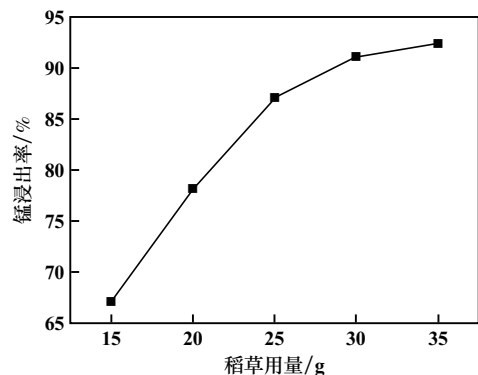


图2 稻草用量对锰浸出率的影响

在式(3)中,还原糖与 MnO_2 按1:12的摩尔比进

行反应,本实验所用稻草水解可得 60% 左右的还原糖,若按理论摩尔比投料,会造成反应不充分、浸出率低。从热力学角度分析,随着还原剂用量增加,反应物浓度增大,促进反应向正方向进行,被还原的 Mn^{4+} 增多,锰浸出率提高。由式(3)可知,增加稻草用量,反应向正方向进行,有助于提高锰浸出速率。本实验选择稻草用量为 30 g。

2.3 硫酸浓度对锰浸出率的影响

稻草用量 30 g,其他条件不变,硫酸浓度对锰浸出率的影响如图 3 所示。由图 3 可知,锰浸出率随硫酸浓度增加而提高。当硫酸浓度在 0.6 ~ 1.4 mol/L 范围内,浸出率上升较快,锰浸出率从 73.39% 增至 93.94%;硫酸浓度超过 1.4 mol/L 后,浸出率变化趋于平缓。

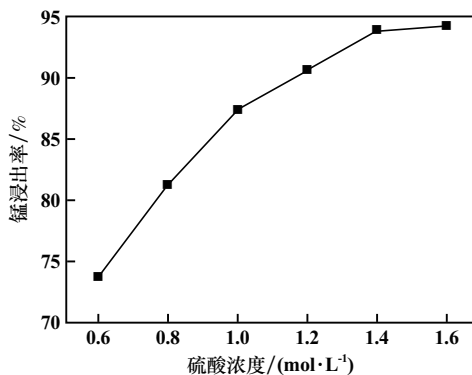


图 3 硫酸浓度对锰浸出率的影响

从热力学角度分析,硫酸浓度增加促进了稻草中纤维素和半纤维素的水解,还原糖增加,同时满足氧化还原反应所需酸量,有利于反应向正方向进行。由 $Mn-H_2O$ 体系电势-pH 图分析可知,电势-pH 关系为: $\varphi = 1.2292 - 0.11832pH$,硫酸浓度增加,pH 值降低,电位升高,还原浸出反应易于进行。经动力学分析可知,硫酸浓度增加有利于增大还原剂在溶液中的扩散系数,反应速率加快,当硫酸浓度超过反应所需总酸量时,杂质元素与酸反应进入溶液中,后续除杂难度增加。酸性条件下,矿料中 FeS_2 与 MnO_2 反应,生成 $MnSO_4$ 的同时 Fe^{3+} 进入溶液中。综合考虑,选择硫酸浓度为 1.4 mol/L。

2.4 浸出时间及温度对锰浸出率的影响

硫酸浓度 1.4 mol/L,其他条件不变,浸出时间及温度对锰浸出率的影响如图 4 所示。由图 4 可知,同一温度下,反应 0~3 h 内,反应速率与时间成正比,浸出率增加较快;反应 3~7 h,浸出率变化趋于平缓。锰浸出过程吸热,温度对锰浸出率影响较大,温度升高,反应加快。浸出时间均为 5 h,温度从 343 K 升至 363 K 时,锰浸出率提高了 25.84 个百分点;继续升高温度,稻草水解的还原性糖会进一步水解为醛类等,影响 MnO_2 的浸出。363 K 时浸出 7 h,较 5 h 时的浸出率仅

增加了 1.49 个百分点。超过 5 h,未反应矿料、硫酸浓度、还原性糖量均减少,分子间碰撞几率减小,反应接近终点。358 K 时浸出 7 h,锰浸出率为 89.60%,而 363 K 时浸出 5 h,锰浸出率达 90.57%,综合考虑,选择反应温度 363 K、浸出时间 5 h 进行实验。

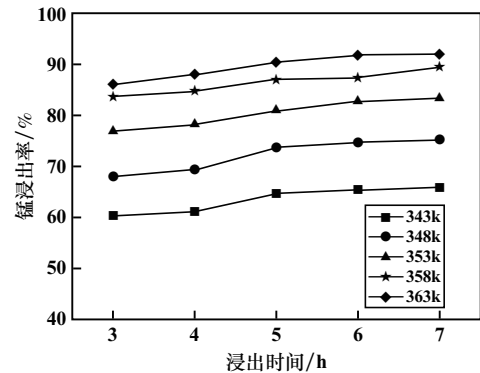


图 4 浸出时间及温度对锰浸出率的影响

2.5 正交实验

采用 $L_9(3^4)$ 正交表,考察稻草粒径、稻草用量、硫酸浓度及温度对锰浸出率的影响,正交实验条件及结果见表 3。

表 3 正交实验条件及结果

序号	稻草粒径(A) / μm	稻草用量(B) /g	硫酸浓度(C) / $(mol \cdot L^{-1})$	温度(D) /K	锰浸出率 /%
1	80	25	1.2	353	76.94
2	80	30	1.4	358	84.38
3	80	35	1.6	363	89.16
4	100	25	1.4	363	90.74
5	100	30	1.6	353	79.46
6	100	35	1.2	358	86.17
7	120	25	1.6	358	83.02
8	120	30	1.4	363	87.95
9	120	35	1.2	353	78.36
均值 k_1	83.49	83.57	80.49	78.25	
均值 k_2	85.45	83.93	87.69	84.52	
均值 k_3	83.11	84.56	83.88	89.28	
极差 R	2.34	0.99	7.20	11.03	

由表 3 可知,影响锰浸出率主次因素排序为:温度>硫酸浓度>稻草粒径>稻草用量。由单因素实验可知,稻草用量以 30 g 为宜。综合分析得出,最佳浸出工艺条件为 $A_2B_2C_2D_3$,即稻草粒径 100 μm 、稻草用量 30 g、硫酸浓度 1.4 mol/L、温度 363 K,此条件下浸出 5 h,锰浸出率在 90% 以上。

2.6 浸出过程动力学分析

稻草水解产物浸出软锰矿反应过程符合未反应收缩核模型^[9],反应速率受界面化学反应控制时:

$$1 - (1 - R)^{1/3} = k_1 t \quad (4)$$

受内扩散控制时:

$$1 - (2/3)R - (1 - R)^{2/3} = k_2 t \quad (5)$$

式中 R 为反应物浸出率,%; k_1 、 k_2 均为表面反应速率常数; t 为反应时间, h。

将图 4 数据代入式 (4) 进行线性拟合, 以 t 对 $1 - (1 - R)^{1/3}$ 作图, 如图 5 所示。相关系数均大于 0.94, 说明稻草水解产物还原酸浸软锰矿反应速率受界面化学反应控制, 该直线斜率即为反应速率常数 k_1 。

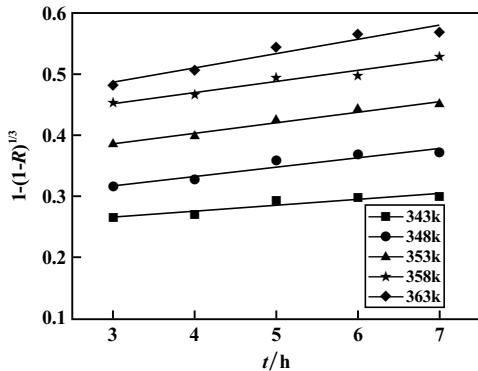


图 5 不同反应温度下 $1 - (1 - R)^{1/3}$ 与 t 的关系

以 $\ln k_1$ 对 $1/T$ 作图得到稻草水解产物还原酸浸过程的阿伦尼乌斯曲线, 如图 6 所示。阿伦尼乌斯公式表示 k 与 T 的关系: $\ln k = -E/(RT) + B$ (式中 B 为频率因子, E 为活化能 (kJ/mol), T 为热力学温度 (K), R 为摩尔体积常数)。

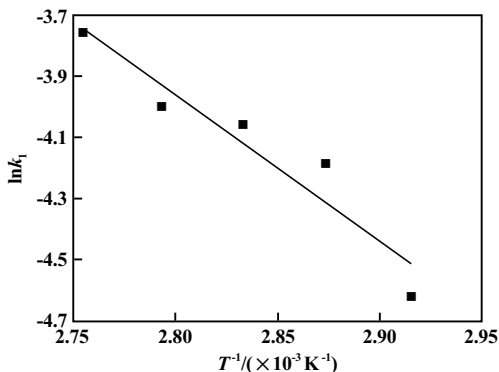


图 6 $\ln k_1$ 与 $1/T$ 关系

由式 (3) 和图 6 计算可知, 浸出过程表观活化能为 39.8 kJ/mol, 化学反应控制的表观活化能约在 30~85 kJ/mol 之间^[10], 进一步证明稻草还原酸浸软锰矿反应速率受界面化学反应控制。

2.7 稻草厌氧发酵水解对锰浸出率的影响

以 30 g 粒径为 100 μm 的稻草在 315 K 条件下发酵, 然后在硫酸浓度 1.4 mol/L, 363 K 时浸出 5 h, 考察了发酵时间对锰浸出率的影响, 结果如图 7 所示。由图 7 可知, 发酵 5~20 d, 随着发酵时间延长, 稻草在分解过程中还原糖的生成速率大于消耗速率, 其生成量

足够浸出反应进行, 且未出现明显有机酸, 锰浸出率逐渐提高。发酵 20 d 后, 还原糖分解程度加快, 其消耗速率大于生成速率, 有机酸和甲烷的出现导致碳水化合物损失、还原糖生成量减少, 锰浸出率开始呈下降趋势, 浸出曲线出现拐点。发酵 20 d, 与直接还原浸出相比, 锰浸出率提高了 4 个百分点。

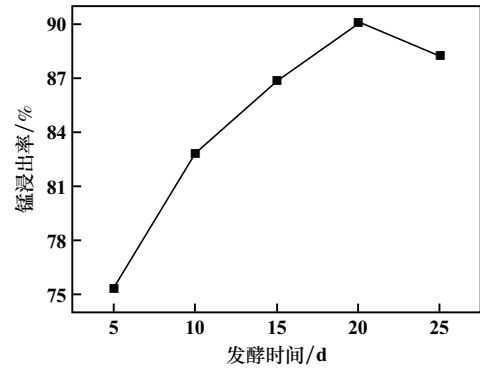


图 7 发酵时间对锰浸出率的影响

3 结 论

1) 以稻草为还原剂酸浸软锰矿, 稻草粒径 100 μm 、稻草用量 30 g, 在 363 K 条件下用 1.4 mol/L 硫酸浸出 5 h, 锰浸出率达到 90.74%。

2) 浸出过程实质是稻草的水解产物与软锰矿发生氧化还原反应, 该反应符合未反应收缩核模型, 反应速率受界面化学反应控制, 其表观活化能为 39.8 kJ/mol。

3) 315 K 时厌氧发酵水解稻草 20 d, 其它实验条件不变, 与直接还原浸出相比, 锰浸出率提高了 4 个百分点。

参考文献:

- [1] 孙发明, 李 建. 中国锰矿资源现状及锰矿勘查设想[J]. 建材与装饰, 2017(22):201-202.
- [2] 郭 盈, 张德强, 曹丽华, 等. 不同品质黄铁矿-生物浸出液制剂浸出软锰矿研究[J]. 矿冶工程, 2016, 36(5):76-79.
- [3] 罗文波, 王吉坤. 低品位软锰矿制备合格锰电解液的试验研究[J]. 中国锰业, 2016, 34(1):43-46.
- [4] 周灵灵. 软锰矿醛基类有机物还原酸浸的实验研究[D]. 贵阳: 贵州大学材料与冶金学院, 2016.
- [5] 赵世珍, 韩凤兰, 滕於江, 等. 木纤维还原电解锰阳极泥制备硫酸锰工艺研究[J]. 无机盐工业, 2017, 49(6):63-65.
- [6] 马华菊, 卢友志, 陈东莲, 等. 乳酸还原浸出低品位软锰矿[J]. 过程工程学报, 2015, 15(6):976-981.
- [7] 周艳红, 姚 华, 龙云飞, 等. 蔗髓低温还原焙烧-浸出低品位软锰矿工艺[J]. 过程工程学报, 2013, 13(6):946-951.
- [8] 陈洪章. 纤维素生物技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005.
- [9] 倪 冲, 赵燕鹏, 阮福辉, 等. 氨浸法从含硝石灰铁渣中回收铜的动力学[J]. 中国有色金属学报, 2013, 23(6):1769-1774.
- [10] 李洪桂. 冶金原理[M]. 北京: 科学出版社, 2005.

引用本文: 高昭伟, 王海峰, 王家伟, 等. 以稻草为还原剂硫酸浸出软锰矿动力学研究[J]. 矿冶工程, 2018, 38(4):83-86.