

生产技术

两矿法浸出氧化锰矿的几个工艺问题

卢宗柳^{1,2}, 都安治²

(1. 中南大学 地学与环境工程学院, 湖南 长沙 410083; 2. 桂林矿产地质研究院, 广西 桂林 541004)

摘要:梳理了两矿法的浸出机理,指出了在生产中实际应用这种机理的有效途径;分析了两矿法浸出体系中对 Fe^{3+} 氧化能力的制约因素;探讨了造成不同产地黄铁矿用量配比差别的原因;提出了一种由传统工艺改进而成的出铁技术。

关键词:两矿法浸出;氧化锰矿;黄铁矿;工艺

中图分类号:TD861.2; TD92 **文献标识码:**B **文章编号:**1002-4336(2006)01-0039-04

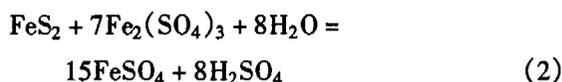
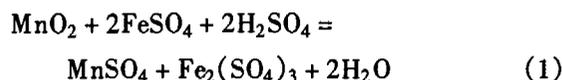
自20世纪80年代以来,两矿法就以其流程结构简捷、技术操作容易、原材料廉价易得、建设投资小、生产成本低等多方面的优越性,赢得了国内锰业界的广泛关注,并形成过一定工业规模的生产能力。然而,由于两矿法在实际应用中暴露出来的一些问题,至20世纪80年代末,部分建有两矿法生产线的厂家,又纷纷放弃了该项工艺。这些问题的出现,立即引起了科技界的高度重视,广大科技人员从两矿法的浸出机理、化学热力学和动力学特征,到具体的技术操作条件,都开展了大量的试验研究工作,取得了一批很有实用价值的技术成果,使得两矿法工艺日趋成熟。不过笔者以为,就两矿法工艺的技术现状而言,尚有以下一些问题有待改进或商榷。

1 浸出机理及其拓展应用

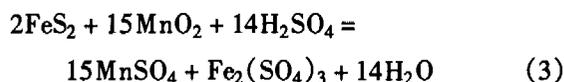
由众多文献反映出来的情况表明,目前国内对于两矿法浸出氧化锰矿的化学机理尚缺乏统一认识,因此,梳理明晰这一机理,对于实际生产具有较大的指导意义。

根据对近15年的相关文献^[1-22]所作的不完全统计结果反映,理论分析与推测两矿法浸出机理的化学反应模式和涉及不同的化学反应方程式均多达10种以上。甚至有文献干脆认为,浸出作用是在酸性介质中黄铁矿与氧化锰矿之间直接发生氧化还原反应的结果。笔者根据部分试验观察和验证结果认

为,两矿法浸出氧化锰矿的化学过程,是通过以下两个氧化—还原反应来实现的,即



在(1)式中, MnO_2 是氧化剂, FeSO_4 是还原剂。由于氧化锰矿石中 Mn^{4+} 的氧化—还原电位比 Fe^{2+} 高出0.46,通过(1)式的反应, Fe^{2+} 被 Mn^{4+} 氧化成 Fe^{3+} ,同时 Mn^{4+} 自身被 Fe^{2+} 还原成了 Mn^{2+} ,并以 MnSO_4 形式转入溶液,从而达到被浸出的目的。反应生成的 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 作为新产生的氧化剂,继续参与(2)式的氧化—还原反应;在(2)中,以 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 为氧化剂,黄铁矿(FeS_2)为还原剂,由于 Fe^{3+} 的氧化还原电位明显高于 $[\text{S}_2]^{2-}$,所以由(1)式反应生成的 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3(\text{Fe}^{3+})$ 又将黄铁矿中的 $[\text{S}_2]^{2-}$ 氧化成2个 S^{6+} ,从黄铁矿中释放和从 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 中还原而来的 Fe^{2+} 便以 FeSO_4 形式转入溶液,作为还原剂,再按(1)式进行新一轮的氧化—还原反应。正是由于以上两个氧化—还原反应如此周而复始、循环往复地进行,氧化锰矿才得以被浸出,最终体现为按(3)式进行的浸出反应效果。



收稿日期:2005-12-26

作者简介:卢宗柳(1967-),男,中南大学在读博士研究生,主要从事地质勘探及矿物综合利用研究,通讯地址:广西桂林市辅星路2号,桂林矿产地质研究院,电话:0773-5839311,13807739408.

实际上,黄铁矿和高价锰矿物在稀硫酸溶液中都是稳定的固相物,二者之间是很难直接发生化学反应的。

在上述(1)、(2)两式中,每式各代表一级反应,任何一级反应的生成物即成为另一级反应所必需的反应物,而任何一级反应所需要的反应物也都主要来自于另一级反应的生成物,两级反应彼此环扣,由此构成一条循环反应回路。显然,整个反应回路无论先从哪一级反应开始启动,反应体系中至少必须存在 Fe^{3+} 或 Fe^{2+} 两种离子中的一种,否则反应是无法启动的。

然而在常规配料情况下,原始矿浆中一开始并不存在 Fe^{3+} 或 Fe^{2+} ,即是说浸出反应一开始是缺乏启动力的,作为启动反应所需要的 Fe^{3+} 或 Fe^{2+} ,是依靠矿浆中的硫酸分解矿石中部分铁质矿物而逐渐产生的。由于热稀硫酸在一般条件下分解高价氧化铁类矿物,其主要产物往往多是一些胶状物质,生成硫酸铁和硫酸亚铁的量有限,因此浸出反应的启动过程是比较缓慢的,完成浸出作业的时间自然也就延长了,并且不可避免地在矿浆中增加部分凝胶状物质。这些凝胶状物质既会阻碍反应物之间的相互作用,降低反应物质的运移活性,从而影响浸出效果,同时还会给后续的固液分离等操作环节带来麻烦。

针对以上理论分析,我们通过试验作了如下验证:

(1) 在所有浸出条件和物料配比都与常规操作相同的情况下,于浸前矿浆中事先加入 $1.0 \text{ g FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (相当于 0.2 g Fe^{2+}),结果发现,浸出反应的高潮阶段提前了 15 min ,整个浸出过程缩短了 30 min 。

(2) 在浸出体系中返回部分先期浸渣洗液(含 Fe^{3+} 和 Fe^{2+})进行浸出,同样获得了与上述类似的结果。

上述试验结果既可作为前述理论分析的佐证,同时采取在浸出料浆中返回洗液的做法,对于缩短浸出时间和改善浸出效果均有较大裨益,并且还可作为后续作业免去许多干挠和麻烦。

2 Fe^{3+} 氧化能力的制约因素

由上述讨论可知, Fe^{3+} 对黄铁矿中 $[\text{S}_2]^{2-}$ 的氧化作用是决定两矿法浸出反应能否顺利进行的关键。从理论上可以证明, Fe^{3+} 自身的氧化能力与浸出体系中 Fe^{3+} 与 Fe^{2+} 的浓度比值有很大关系。如

果反应体系中 Fe^{3+} 与 Fe^{2+} 的比值太低,造成 Fe^{3+} 对黄铁矿的氧化能力减弱,势必会影响到整个反应回路的状态。而 Fe^{3+} 氧化能力的强弱,又完全取决于其电极电势 (E) 的高低, E 值越高,则氧化能力越强。

根据楞斯特方程式:

$$E = E^\circ + \frac{0.059}{n} \lg \frac{[\text{氧化型}]}{[\text{还原型}]}$$

可以看出,随着浸出矿浆中 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 比值不同,则 E 值各异, Fe^{3+} 对黄铁矿的氧化能力也就不同。典型的 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 比值与 E 的关系计算结果如表 1。

表 1 不同 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 比值时 E 的数值 (25°)

硫酸铁与硫酸亚铁的浓度比 $\frac{\text{Fe}^{3+}}{\text{Fe}^{2+}}$	电极电势 E	硫酸铁与硫酸亚铁的浓度比 $\frac{\text{Fe}^{3+}}{\text{Fe}^{2+}}$	电极电势 E
$\frac{1}{1000}$	0.594	$\frac{10}{1}$	0.850
$\frac{1}{100}$	0.653	$\frac{100}{1}$	0.889
$\frac{1}{10}$	0.712	$\frac{1000}{1}$	0.948
$\frac{1}{1}$	0.771		

上表计算结果表明,当 Fe^{3+} 氧化 $[\text{S}_2]^{2-}$ 离子时, $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 比值愈高,则 E 值愈高,氧化能力也就越强。因此,在工艺设计或实际生产中,设法控制最有利的 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 比值,即硫酸铁和硫酸亚铁的浓度比,也是促进浸出反应处于流畅状态,提高浸出反应效率的有效途径之一。

3 黄铁矿的还原性能

经有关研究者发现,当采用不同产地的黄铁矿作还原剂时,黄铁矿的用量比例差别很大^[19,22],尤其是采用有色金属硫化矿伴生的浮选黄铁矿的用量比例最大^[22]。据有关解释认为,之所以出现此种问题,是由于黄铁矿中的硫有 S^0 和 S^{2-} 两种价态,前者的还原性比后者弱,而理论上 $\text{S}^0:\text{S}^{2-} = 1:1$,但在不同产地黄铁矿中, $\text{S}^0:\text{S}^{2-}$ 并非是严格的 $1:1$ 关系,因而导致其还原性及用量比例差别很大。对于上述认识,笔者提出以下初浅看法:

黄铁矿的化学分子式是 FeS_2 ,是由 2 个硫原子与 1 个铁原子结合而成的配合物。由于铁是过渡性元素,根据晶体结构化学的相关理论^[24],要使 FeS_2

成为稳定的配合物,其价电子数必须满足“18 电子规则”的考虑,而铁原子的核外电子排布是 $3d^64s^2$, 硫原子的核外电子排布是 $3s^23p^4$, 1 个铁原子与 2 个硫原子结合成 FeS_2 , 共有 20 个价电子, 显然多出了 2 个电子, 出于满足“18 电子规则”, 两个硫原子各提供了 1 个电子以组成共用电子对, 以共价键形式组成哑铃状的对硫离子 ($[S_2]^{2-}$)。此外, 每个硫原子另各提供 1 个电子与铁原子形成共价键的黄铁矿晶胞, 如此正好满足了“18 电子规则”。

由上述可见, 在黄铁矿晶胞中, 每个硫原子都是 -1 价, 并不应该存在 S^0 。至于为什么采用不同产地黄铁矿还原浸出氧化锰时, 用量比例会有很大差别? 恐怕还需另寻原因。比如有色金属硫化矿伴生黄铁矿的情况就比较复杂, 元素之间的类质同像及晶格畸变现象普遍, 这些情况都有可能在一定程度上引起不同产地黄铁矿的还原性能差别, 但这种差别也不至于很大。对于通过浮选方法从有色金属硫化矿中回收的黄铁矿, 由于黄铁矿与选矿过程中添加的捕收剂和起泡剂相互作用, 会在黄铁矿表面形成一层被膜, 当采用这种黄铁矿还原浸出氧化锰矿时, 其表面被膜完全有可能在一定程度上阻碍 Fe^{3+} 的氧化作用, 恐怕这才是真正引起黄铁矿用量比例明显偏高的主要原因。当然, 上述解释也只是一种推测, 孰是孰非? 尚有待研究。

4 除铁技术

当浸出结束以后, 浸出液中含有大量的铁 (Fe^{2+} 和 Fe^{3+})。从浸出液中除去铁等杂质成分, 是保证产品质量的关键。传统的除铁方法是首先将浸出液中的 Fe^{2+} 氧化成 Fe^{3+} , 然后通过酸碱中和, 提高浸出液的 pH 值至 5~6, 使浸出液中的 Fe^{3+} 以 $Fe(OH)_3$ 形式沉淀出来。在冷溶液中, $Fe(OH)_3$ 为胶状粘滑的沉淀, 极难过滤。针对这一难点, 人们又相继研究出了黄铁矾法、转化法、针铁矿法和赤铁矿法等 4 种除铁方法^[17], 并在工业生产上获得成功应用。

从实际生产情况来看, 上述前两种方法由于对溶液的温度、pH 值等条件有严格要求, 操作上难以控制; 后两种方法的作业工序比较烦琐, 因而上述 4 种方法在生产操作上也存在诸多不便。

笔者通过试验发现, 采用的除铁方法沉淀出来的胶状 $Fe(OH)_3$ 在适度加热以后, 便可转化为絮状结构, 这种絮状 $Fe(OH)_3$ 的热过滤性能十分良好。

所以, 我们将传统除铁方法中的冷过滤改进为热过滤, 便轻松的解决了 $Fe(OH)_3$ 过滤难的问题。这样的改进在工业上也很容易实现。对于渣、铁并除的生产流程, 只需在沉淀完 $Fe(OH)_3$ 之后, 再行开通蒸汽加热矿浆, 然后趁热采用暗流式自动压滤机压滤^[25]; 对于渣、铁分开去除的生产流程, 可从蒸汽总管上引出一段至除铁槽用于加热溶液, 溶液经除铁并加热以后, 立即通过管道注入暗流式自动压滤机进行压滤。采用这种方法除铁, 操作起来十分方便。

5 结 论

(1) 两矿法浸出反应的化学途径主要是由“ Mn^{4+} 氧化 Fe^{2+} 成 Fe^{3+} ”和“黄铁矿还原 Fe^{3+} 为 Fe^{2+} ”这样两级氧化还原反应构成的一条闭合的循环反应回路。

(2) 浸出反应体系中 Fe^{3+} 氧化能力的制约因素是 Fe^{3+} 与 Fe^{2+} 的浓度比值, 比值愈高, 则氧化能力愈强。

(3) 黄铁矿中不存在 S^0 , 出现不同产地黄铁矿用量配比差异的主要原因更非 $S^0:S^{2-} \neq 1:1$ 所致, 而可能是由于元素之间的类质同象、晶体结构畸变以及选矿药剂作用等因素造成的。

(4) 传统的 $Fe(OH)_3$ 沉淀法 + 热过滤是一种更为简便、经济的出铁技术。

参考文献:

- [1] 邹学功, 仇芝蓉. 低品位锰处理现状[J]. 冶金丛刊, 2000, (3): 51-55.
- [2] 贺周初, 彭爱国. 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.
- [3] 袁明亮, 梅贤功. 两矿法浸出软锰矿的工艺研究[J]. 中南工业大学学报, 1997, 28(4): 329-332.
- [4] 袁明亮, 梅贤功. 两矿法浸出软锰矿时元素硫的生成及其对浸出过程的影响[J]. 化工冶金, 1998, 19(2): 161-164.
- [5] 郭莹贞, 栗海峰. 两矿法生产工业硫酸锰的研究[J]. 广西化工, 1991, (3): 2-7.
- [6] 叶树滋. 硫酸分解硫铁矿和软锰矿生产硫酸锰[J]. 广州化工, 1991, (4): 49-50.
- [7] 杜杰. 某低品位软锰矿的化学浸出试验研究[J]. 广西地质, 2000, 15(1): 72-74.
- [8] 张三田. 难浸金与贫锰矿资源综合回收工艺探讨[J]. 中国锰业, 2001, 19(2): 31-33.
- [9] 马佑华. 贫锰矿湿法制取硫酸锰[J]. 湖南化工, 1990, (2): 45-46 转 52.
- [10] 覃文胜. 软锰矿和黄铁矿在硫酸介质中的浸出[J]. 矿冶工程, 1993, 13(4): 52-56.
- [11] 黄志军. 软锰矿-黄铁矿-硫酸直接浸出硫酸锰的原理[J]. 中

- 国锰业, 1989, (5): 39 - 46.
- [12] 袁明亮, 梅贤功. 软锰矿两矿法选择性浸出[J]. 中国锰业, 1996, 16(3): 22 - 25.
- [13] 王燕明, 毛兴明. 软锰矿湿法生产硫酸锰的研究[J]. 云南化工, 1993, (4): 7 - 9.
- [14] 尹朝辉, 阳海燕. 软锰矿与硫铁矿直接浸出法在炼锌中的应用研究[J]. 中国锰业, 2000, 18(1): 33 - 35.
- [15] 袁明亮, 邱冠周. 软锰矿直接还原浸出的研究[J]. 矿产综合利用, 2000, (5): 4 - 7.
- [16] 王长兴. 软锰矿直接酸浸法生产硫酸锰的工艺探讨[J]. 江西冶金, 1996, 16(6): 25 - 28.
- [17] 杜冬云, 刘建平. 湿法生产硫酸锰的几个化学问题[J]. 中国锰业, 1994, 12(5): 29 - 31.
- [18] 童丽华. 氧化锰的还原浸取技术[J]. 中国锰业, 1994, 12(5): 45 - 46.
- [19] 谭红翔. 氧化锰矿直接浸出制备硫酸锰的几个影响因素[J]. 1994, 12(1): 52 - 54.
- [20] 梅光贵, 钟竹前. 硫铁矿(FeS_2)与 MnO_2 浸出的热力学与动力学分析[J]. 中国锰业, 2004, 22(1): 15 - 17.
- [21] 宁孝生, 尹淑贤. 氧化锰矿还原浸出研究[J]. 中国锰业, 1995, 13(4): 33 - 36.
- [22] 吴积权. 硫铁矿(FeS_2)与二氧化锰矿浸出的工艺实践[J]. 中国锰业, 2004, 22(3): 40 - 42.
- [23] 丁楷如, 余逊贤. 锰矿开发与加工技术[M]. 长沙: 湖南科学技术出版社, 1992.
- [24] 江元生. 结构化学[M]. 北京: 高等教育出版社, 1997, 236.
- [25] 谭立群. 硫酸锰厂新工艺的设计[J]. 中国锰业, 2000, 18(4): 33 - 35.

Some Technical Problems on Soaking Methods of MnO Ore

LU Zong-liu^{1,2}, DU An-zhi²

(1. Geology & Environment engineering College of CSU, Changsha, Huana 410083, China;

2. Guilin Research Institute of Geology for Mineral Resources, Guilin, Guangxi 541004, China)

Abstract: This article thinks that the way of soaking out by using two kinds of ore (two kinds of ore means sulphur iron ore and ferric oxide ore) is applied in production. It analyses the limited factor of oxidized ability of Fe^{3+} in above two kinds of ore. The author discusses about the different reasons in different areas of usage of pyrite's quantity and puts forward a new technology amended from traditional technology.

Key words: soaking out in two kinds of ore; sulphur iron ore; ferric oxide ore; technology

(上接第 29 页)

参考文献:

- [1] 国土资源部矿产开发管理司. 中国矿产资源主要矿种开发利用水平与政策建议[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2002. 114.
- [2] 温英, 李建明, 胡邦成. 我国锰矿石选矿技术及发展[J]. 中国锰业, 1998, 16(1): 52 - 58.
- [3] Elsherief, A. E. Study of the electroleaching of manganese ore [J]. Hydrometallurgy, 2000, 55(3): 311.
- [4] Berg, K. L. Kinetics of manganese ore reduction by carbon monoxide[J]. Metallurgical and Materials Transactions B, 2000, 31(3): 477.
- [5] Sutyryn, Yu. E. Carbonate ores - The raw - materials base for manganese in Russia[J]. Metallurgist, 2002, 46(9 - 10): 297.

A Study on Enriching Manganese by Roasting Low-grade Manganese Carbonate Ore with Ammonium Salt

JIN Xiao-zhu¹, YANG Zhong-ping¹, CHEN Zhu-bing¹, MA Ya-jun²

(1. Guilin Research Institute of Geology for Mineral Resources, Guilin, Guangxi 541004 China;

2. Shaoxing Pingtong Group Co., Ltd, Shaoxing, Zhejiang 312050 China)

Abstract: A process of enriching manganese was investigated. The best condictions were obtained. It shows that when roasting the mixture of ore and NH_4Cl (1:1 ~ 1:1.2) in muffle for 60 ~ 90 min at 400 ~ 450°C, and leaching the calcine with 60 ~ 90°C hot water for 10 ~ 20 min(L: S = 5:1 ~ 10:1), the Mn recovery is higher than 90%. The Mn^{2+} can be precipitated by NH_3 and CO_2 released from roasting process. After filtering and drying, the manganese concentrate was prepared(Mn > 50%).

Key words: low-grade manganese carbonate ore; enriching; ammonium salt; roasting