

doi:10.3969/j.issn.1007-7545.2020.12.005

黄金间碧竹叶浸出低品位软锰矿

卢友志, 蒋艳, 王军正, 苏李敏, 岑湘仕

(桂林理工大学 南宁分校, 南宁 530001)

摘要:以黄金间碧竹叶为还原剂,硫酸为酸性介质,研究黄金间碧竹叶浸出低品位软锰矿的效果。通过单因素试验考察了硫酸浓度、反应时间、反应温度、还原剂的用量、液固比等因素对锰浸出率的影响。通过响应面法探究各反应条件对锰浸出率的综合影响并进行优化。结果表明,各因素影响锰浸出率的顺序依次为反应温度>硫酸浓度>竹叶用量>反应时间。当硫酸浓度为2.37 mol/L、反应时间2.24 h、反应温度98.5℃、黄金间碧竹加入量4.97 g、液固比9 mL/g时,锰的浸出率为97.38%。

关键词:软锰矿;黄金间碧竹;硫酸;还原浸出

中图分类号:TF803.2

文献标志码:A

文章编号:1007-7545(2020)12-0023-04

Study on Leaching of Low-grade Pyrolusite with Leaves of Bambusa Vulgaris

LU You-zhi, JIANG Yan, WANG Jun-zheng, SU Li-min, CEN Xiang-shi

(Guilin University of Technology at Nanning, Nanning 530001, China)

Abstract: Low-grade pyrolusite was leached in sulfuric acid with leaves of Bambusa Vulgaris as reductant. Effects of sulfuric acid concentration, reaction time, reaction temperature, reductant dosage and L/S on manganese leaching rate were investigated through single-factor experiments. Comprehensive effect of each condition on manganese leaching rate was explored and optimized by response surface method. The results show that sequence of factors on manganese leaching rate is reaction temperature, sulfuric acid concentration, bamboo leaf dosage and reaction time. Manganese leaching rate is 97.38% under the conditions of sulfuric acid concentration of 2.37 mol/L, reaction time of 2.24 h, reaction temperature of 98.5℃, Bambusa Vulgaris dosage of 4.97 g, and L/S of 9 mL/g.

Key words: pyrolusite; Bambusa Vulgaris; sulfuric acid; reduction leaching

黄金间碧竹也叫青丝金竹,在我国广西、海南等地广泛种植,是禾本科竹亚科多年生常绿植物。竹叶含有许多天然活性成分,如黄酮类、生物碱、有机酸、萜类、酚类、萜醌、鞣质、皂甙、多糖等化合物,但通常作为废弃物被抛弃,造成资源浪费^[1]。我国软锰矿资源丰富,但品位普遍较低,大多为贫杂矿,富矿严重短缺^[2]。所以,开发和利用低品位软锰矿,寻找一种来源广泛、价格低廉且高效的还原剂,从低品位软锰矿

中浸出并回收锰,具有极其重要的意义。生物质还原剂具有廉价、高效、来源广泛等特点,目前有木屑、纤维、秸秆、甘蔗渣等多种生物质用于还原浸出锰^[3-6]。以竹叶为还原剂的工艺未见相关报道,本文以黄金间碧竹叶为还原剂,从低品位软锰矿中浸出锰。

1 试验

黄金间碧竹叶取自广西扶绥县境内,经杀青、恒

收稿日期:2020-08-25

基金项目:2020年广西高校中青年骨干教师科研基础能力提升项目(2020KY06033)

作者简介:卢友志(1988-),男,河南信阳人,硕士

温鼓风干燥箱干燥后,采用棒磨机粉碎,过100目筛后保存备用。低品位锰矿粉由中信大锰矿业有限公司崇左分公司提供,锰矿粉经100目筛过筛后烘干,取样进行化学分析,二氧化锰的质量分数是29.78%。

试验过程:取10g软锰矿置于250mL三口烧瓶中,加入一定浓度的稀H₂SO₄溶液和一定量的黄金间碧竹叶粉末,然后置于超级恒温水槽中,机械搅拌条件下,在设定温度下反应一定时间后,过滤、洗涤、定容、取样,依据GB/T 1506—2002分析浸出液中锰的含量。过程中所用的硫酸、磷酸等试剂均为分析纯。

2 结果与讨论

2.1 硫酸浓度

反应条件:竹叶加入量4g、反应温度90℃、反应时间2h,硫酸的浓度分别为0.5、1.0、1.5、2.0、2.5、3.0mol/L,试验结果如图1所示。图1表明,硫酸浓度对锰浸出率影响较大。硫酸浓度不仅影响锰矿颗粒各种金属氧化物的溶解,同时会对竹叶的酸化分解起到催化作用。硫酸浓度达到3.0mol/L时,锰浸出率稍微减少,原因可能是此时金属溶出很快,形成的矿渣会把矿粉的孔堵住,造成矿粉内部的锰无法浸出。

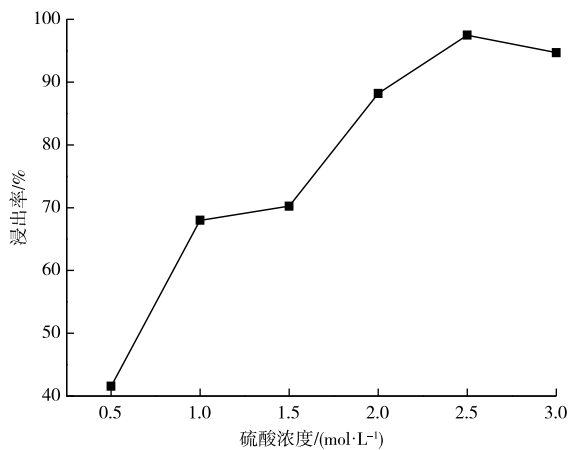


图1 硫酸浓度对锰浸出率的影响

Fig. 1 Effect of concentration of sulfuric acid on manganese leaching rate

2.2 竹叶加入量

反应条件:反应温度90℃、反应时间2h、硫酸浓度2mol/L,竹叶加入量分别为1、2、3、4、5、6g,试验结果如图2所示。从图2可见,锰的浸出率随竹叶加入量的增加迅速增加。当竹叶加入量为5g时,锰浸出率无明显变化,说明加入的竹叶基本满足反应所需用量。

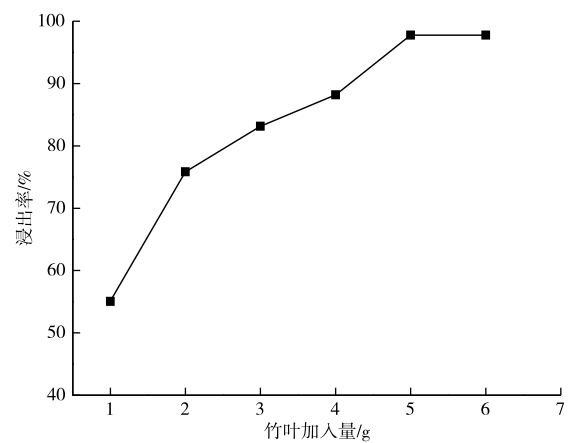


图2 竹叶加入量对锰浸出率的影响

Fig. 2 Effect of dosage of Bambusa Vulgaris on manganese leaching rate

2.3 反应时间

反应条件:竹叶加入量4g、反应温度90℃、硫酸的浓度2.0mol/L,反应时间分别为0.5、1.0、1.5、2.0、2.5h,反应停止后取样分析,试验结果如图3所示。图3表明,反应时间延长时,锰的浸出率一直在均匀增长,超过2h后增速放缓。

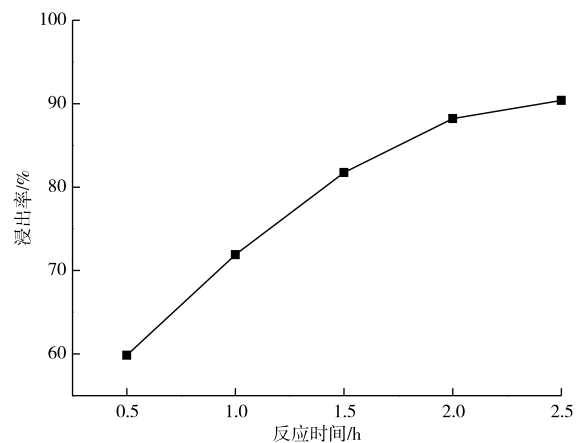


图3 反应时间对锰浸出率的影响

Fig. 3 Effect of reaction time on manganese leaching rate

2.4 反应温度

反应条件:竹叶加入量4g、反应时间2h、硫酸浓度2mol/L,反应温度分别为60、70、80、90、100℃。试验结果见图4。从图4可以看出,温度越高,锰的浸出率也越高,100℃时浸出效果最佳。按反应趋势推测,若温度超过100℃,浸出率有可能进一步增加。考虑到实际生产中热源主要是通过硫酸溶解放热及反应放热,温度一般不超过100℃,再考虑安全

生产的要求,生产上温度一般不高于 100 ℃。

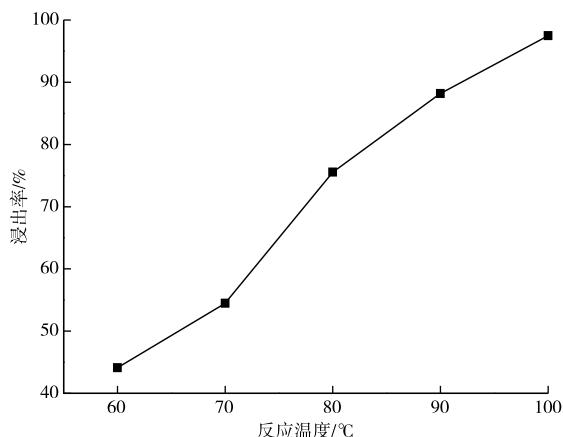


图4 反应温度对锰浸出率的影响

Fig. 4 Effect of reaction temperature on manganese leaching rate

2.5 液固比

反应条件:竹叶加入量 4 g、反应温度 90 ℃、反应时间 2 h,硫酸浓度 2 mol/L,反应液固比(体积质量比,mL/g)分别为 7、8、9、10、11、12。反应停止后取样分析。试验结果如图 5 所示。图 5 表明,液固比相对其它因素对浸出率的影响较小。当液固比由 7 增大至 9 时,锰浸出率由 86.51% 升高至 91.57%,进一步增大液固比,锰浸出率变化不显著。考虑到降低成本和安全操作等因素,液固比取 9。

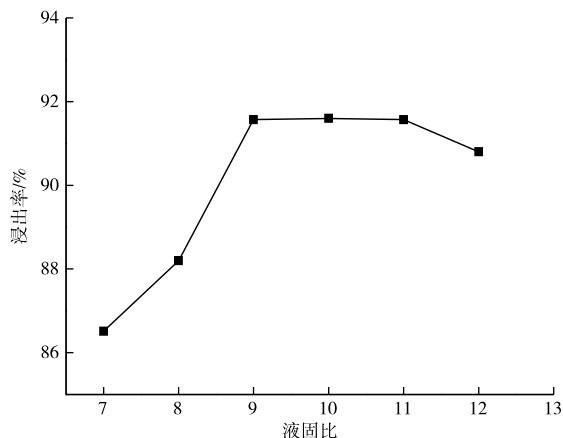


图5 液固比对锰浸出率的影响

Fig. 5 Effect of liquid-solid ratio on manganese leaching rate

3 响应曲面试验数据与讨论

为全面考察各因素对锰浸出率的影响并对工艺进行优化,以锰浸出率为响应目标,固定液固比为

9,采用 Design expert 软件响应面法的中心组合对反应参数进行优化。中心组合设计方案及结果见表 1,方差分析结果见表 2。

表1 中心组合设计方案及结果

Table 1 Design and results of center combination design scheme

序号	A—硫酸浓度/ (mol·L ⁻¹)	B—反应 时间/h	C—反应 温度/℃	D—竹叶 用量/g	锰浸 出率/%
1	2.50	2.00	80.00	4.00	85.674 2
2	2.00	2.00	90.00	4.00	88.483 1
3	2.00	2.50	90.00	3.00	82.584 3
4	2.00	1.50	90.00	3.00	70.786 5
5	2.00	2.50	80.00	4.00	72.752 8
6	2.00	2.00	80.00	3.00	74.438 2
7	2.00	2.00	100.00	3.00	89.044 9
8	2.00	1.50	90.00	5.00	87.528 1
9	2.00	2.50	100.00	4.00	98.595 5
10	2.00	1.50	80.00	4.00	68.539 3
11	1.50	1.50	90.00	4.00	70.786 5
12	1.50	2.50	90.00	4.00	79.494 4
13	2.50	2.50	90.00	4.00	89.606 7
14	2.00	2.00	100.00	5.00	97.471 9
15	2.50	2.00	90.00	3.00	84.269 7
16	2.00	2.00	90.00	4.00	84.550 6
17	1.50	2.00	80.00	4.00	67.415 7
18	2.00	2.00	90.00	4.00	87.640 4
19	1.50	2.00	100.00	4.00	89.044 9
20	2.50	2.00	90.00	5.00	92.977 5
21	2.00	2.00	90.00	4.00	82.584 3
22	2.50	1.50	90.00	4.00	82.303 4
23	2.00	2.00	90.00	4.00	85.674 2
24	1.50	2.00	90.00	3.00	70.786 5
25	2.50	2.00	100.00	4.00	94.382 0
26	1.50	2.00	90.00	5.00	76.404 5
27	2.00	2.00	80.00	5.00	75.280 9
28	2.00	2.50	90.00	5.00	92.134 8
29	2.00	1.50	100.00	4.00	93.427 0

表2 方差分析

Table 2 Variance analysis

项目	均方和	自由度	均方	F 值	P 值
Model	2 129.55	14	152.11	14.84	<0.000 1
A	472.27	1	472.27	46.07	<0.000 1
B	145.59	1	145.59	14.20	0.002 1
C	1 157.68	1	1 157.68	112.94	<0.000 1
D	207.40	1	207.40	20.23	0.000 5
AB	0.49	1	0.49	0.048	0.829 5
AC	41.74	1	41.74	4.07	0.063 2
AD	2.39	1	2.39	0.23	0.636 9
BC	0.23	1	0.23	0.022	0.883 6
BD	12.93	1	12.93	1.26	0.280 3
CD	14.38	1	14.38	1.40	0.256 0
A ²	48.65	1	48.65	4.75	0.046 9
B ²	27.65	1	27.65	2.70	0.122 8
C ²	0.10	1	0.10	0.010	0.921 3
D ²	13.05	1	13.05	1.27	0.278 1

方差分析的结果表明,模型的 P 值为 <0.0001 , 远小于 0.05 , 表明二次方模型是有效的。黄金间碧竹叶用量、硫酸浓度、反应温度和反应时间的 P 值均远小于 0.05 , 表明这 4 个反应参数对锰浸出率影响显著。均方值的大小表明反应参数的影响顺序, 因此, 反应参数影响锰浸出率的顺序依次为: 反应温度 $>$ 硫酸浓度 $>$ 黄金间碧竹叶用量 $>$ 反应时间。对模型建立的回归方程进行拟合, 反应参数与锰浸出率之间的二次方程为:

$$\text{Mn 浸出率}(\%) = 85.79 + 6.27A + 3.48B + 9.82C + 4.16D - 0.35AB - 3.23AC + 0.77AD + 0.24BC - 1.80BD + 1.90CD - 2.74A^2 - 2.06B^2 + 0.13C^2 - 1.42D^2$$

因素的交互作用对浸出率的响应曲面图(图略)表明, 反应温度与硫酸浓度的曲面图比较陡峭, 坡度高, 相对其它因素, 两者对锰的浸出率影响大。这与方差分析的结果是一致的。

运用该软件的优化选项对工艺参数进行优化, 结果为: 硫酸浓度 2.37 mol/L 、反应时间 2.24 h 、反应温度 $98.5 \text{ }^\circ\text{C}$ 、竹叶量 4.97 g , 此时锰浸出率预测值为 97.47% , 决定系数为 100% 。按照该参数进行 3 组平行试验, 锰浸出率分别为 97.47% 、 97.47% 和 97.19% , 平均值为 97.38% , 与预测值较为接近, 证明模型具有一定可行性。

4 结论

黄金间碧竹叶在硫酸体系中还原浸出低品位软锰矿的方法是可行的。最佳工艺参数为: 硫酸浓度 2.37 mol/L 、反应时间 2.24 h 、反应温度 $98.5 \text{ }^\circ\text{C}$ 、竹叶加入量 4.97 g 、液固比 9 mL/g 。此条件下锰浸出率为 97.38% 。

参考文献

[1] 欧阳吾乐, 雷福红, 杨亚晋, 等. 4 种竹叶营养成分分析

及其黄酮提取物体外抗氧化活性研究[J]. 天然产物研究与开发, 2019(10):1669-1674.

OUYANG W L, LEI F H, YANG Y J, et al. Analysis of nutritional components of four bamboo leaves and antioxidant activity of flavonoid extracts in vitro[J]. Natural Product Research and Development, 2019(10): 1669-1674.

[2] 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.

LU Y Z, HUANG R J, WANG J Z. Research progress on the reductive leaching of low grade pyrolusite by inorganic substance[J]. Hydrometallurgy of China, 2019, 38(6):427-431.

[3] 崔静贤, 石崇毅, 李海滨, 等. 蔗髓预处理选择性还原浸出高铁氧化锰矿[J]. 有色金属(冶炼部分), 2019(10): 11-15.

CUI J X, SHI C Y, LI H B, et al. Selective leaching of manganese from iron rich manganese oxide ore by pretreatment of bagasse pulp[J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2019(10):11-15.

[4] 幸卫鹏, 王海峰, 王家伟, 等. 玉米秸秆还原浸出软锰矿优化试验研究[J]. 湿法冶金, 2017, 36(3):179-182.

XING W P, WANG H F, WANG J W, et al. Optimization experiment on reduction leaching of pyrolusite using corn stalk[J]. Hydrometallurgy of China, 2017, 36(3):179-182.

[5] FENG Y L, ZHANG S Y, LI H R. Reductive leaching of manganese from low-grade pyrolusite ore in sulfuric acid using pyrolysis-pretreated sawdust as a reductant[J]. International Journal of Minerals, Metallurgy, and Materials, 2016, 23(3):241-246.

[6] 陶丽平, 甘家乔, 许文康, 等. 利用蔗髓为还原剂浸出高铁氧化锰矿的研究[J]. 矿冶工程, 2017, 37(5):73-76.

TAO L P, GAN J Q, XU W K, et al. Reductive leaching of manganese from iron rich manganese oxide ores with bagasse pith as reductant[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2017, 37(5):73-76.