

乙酸/单宁酸还原浸出某低品位软锰矿

杨春元^{1,3}, 王家伟^{1,2,3}, 王松^{1,3}, 杨攀^{1,3}, 贺跃^{1,3}, 王海峰^{1,2,3}

1. 贵州大学材料与冶金学院, 贵州 贵阳 550025;
2. 电池用锰材料工程技术研究中心, 贵州 铜仁 554300;
3. 贵州省冶金工程与过程节能重点实验室, 贵州 贵阳 550025

中图分类号: TD951.2; TF803.2 文献标识码: A 文章编号: 1001-0076(2022)05-0119-07
DOI: 10.13779/j.cnki.issn1001-0076.2022.05.014

摘要 为合理开发利用某低品位软锰矿, 首次以对环境友好且来源广泛的天然高分子单宁酸, 结合乙酸作为新型复合绿色浸出剂, 提供了一种更环保且安全的软锰矿浸出剂。通过单因素试验和正交试验考察了乙酸浓度、单宁酸浓度、液固比、反应温度以及反应时间对锰浸出率的影响。结果表明, 影响锰浸出率的主要因素依次为单宁酸浓度、乙酸浓度、液固比、反应时间和反应温度。在乙酸浓度 3.5 mol/L、单宁酸浓度 25 g/L、液固比 9 mL/g、反应温度 85 °C、反应时间 2.5 h 的最佳工艺条件下, 软锰矿中锰的浸出率可达 97.26%。

关键词 软锰矿; 乙酸; 单宁酸; 浸出

锰及其化合物广泛应用于钢铁、化工、电子、农业等领域, 在人类生产生活中占有不可替代的重要地位^[1]。锰矿的种类较多, 一般分为褐锰矿、菱锰矿、硬锰矿和软锰矿等, 其中软锰矿和菱锰矿是我国主要的锰矿品种^[2]。目前我国开发的锰矿以菱锰矿为主, 软锰矿(主要成分为 MnO_2) 因其矿石品位低、矿物组成复杂以及开采成本高等特点而较少利用^[3], 但我国现有菱锰矿的产量无法满足国内工业生产的需求, 造成我国对进口锰矿产生很强依赖性的尴尬局面^[4]。开发利用低品位软锰矿是缓解锰矿进口压力和保证锰产品可持续生产的重要途径。目前低品位软锰矿处理工艺的研究主要集中于还原焙烧工艺和湿法浸出工艺。传统的焙烧还原普遍存在投资高、能耗大、环境污染严重等缺点。与之相比, 湿法还原具有反应条件温和、能耗低、对环境友好等特点, 成为了国内外研究的热点^[5]。

湿法浸出工艺是将软锰矿和还原剂混合在稀硫酸或其他酸类溶液里直接浸出, 即软锰矿湿法还原为 Mn^{2+} 需要两个条件: 酸性条件和还原剂的存在^[6]。酸分为有机酸和无机酸两大类。虽然硫酸^[7]、盐酸^[8]和硝酸^[9]等无机强酸可以有效地浸出软锰矿中的锰, 但浸

出过程中产生的废水、废气等不利于操作人员身体健康和环境保护。而抗坏血酸^[10]、柠檬酸^[11]等有机酸因具有生物可降解性和环境友好性受到了更多关注, 越来越多更具安全性的有机酸被用来进行软锰矿的浸出。还原剂的选择是湿法还原的关键, 二氧化硫^[12]、硫酸亚铁^[13]等无机还原剂存在副反应多或耗量大等问题, 仅仅停留在实验室阶段, 难以进行大规模量产; 稻草^[14]、竹屑^[15]等生物质还原剂的成分复杂, 浸出结束后溶液含有大量有机物杂质, 增加后续浸出液除杂的负担; 有机还原剂凭借还原性强、价格低廉、工艺流程简单、不会引入杂质等优点, 成为软锰矿还原浸出的有效方法和发展方向^[16]。

单宁酸广泛存在于中国五子、石榴等植物组织中, 来源丰富, 是一种天然存在的有机化合物。单宁酸属于典型的葡萄糖酰基化合物, 其多酚羟基的结构使其具有一系列独特的物化性质, 如具有还原性和良好的捕捉自由基功能, 具有两亲结构和诸多衍生化反应活性等^[17], 因此单宁酸在医药^[18]、皮革^[19]、印染^[20]等工业领域得到了极为广泛的应用。单宁酸具有较强的还原能力^[21](每克单宁酸在氧化还原中可释放 203.5 mmol 电子), 作为电子供体可将软锰矿还原为易溶的 Mn^{2+} ,

收稿日期: 2022-05-18

基金项目: 国家自然科学基金(51764006、51864012); 贵州省科学合作计划项目([2016]5302、[2017]5788、[2018]5781、[2019]1411、[2019]2841、[2021]113)

作者简介: 杨春元(1996—), 男, 河南驻马店人, 硕士研究生, 主要从事冶金与环保研究。

通信作者: 王海峰(1973—), 男, 贵州金沙人, 教授, 主要从事冶金工程及环保的教学与研究。

提高锰的浸出率。本文首次提出一种以环境友好且来源广泛的单宁酸为还原剂,用绿色环保的乙酸替代强酸提供酸性环境用来还原浸出低品位软锰矿。通过单因素试验考察乙酸浓度、单宁酸浓度、液固比、反应温度、反应时间等因素对低品位软锰矿中锰浸出率的影响,同时记录主要杂质铁的浸出率变化,并进行正交试验得到锰浸出的最佳工艺条件。

1 试验部分

1.1 试验原料及仪器

试验的软锰矿样由四川某公司提供,矿样元素分析结果见表 1。

表 1 软锰矿矿样元素分析结果 /%
Table 1 Elemental analysis results of pyrolusite

元素	O	Si	Mn	Fe	Al	Ca	其他
含量	45.48	22.31	20.09	7.32	1.52	1.14	微量

从表 1 可知,矿样中锰的含量较低,属于低品位软锰矿。主要杂质元素为 Fe,其余杂质元素含量较低。

试验所用药剂主要有乙酸、单宁酸等,均为符合国家标准分析纯试剂。所用仪器主要有 JJ-1 型精密增力电动搅拌器、HH-2J 型数显恒温水浴锅、AL204 型分析天平、BRUCKER D8 ADVANCE X 射线粉末衍射仪、日立 SU8020 型场发射扫描电子显微镜、普析 TAS-990 型原子吸收光谱仪等。

1.2 试验方法

将一定浓度的乙酸溶液和单宁酸溶液加入 2 L 烧杯中,将烧杯置于恒温水浴锅中加热,同时用磁力搅拌器进行搅拌。待升温到设定温度后,加入 100 g 软锰矿,达到设定的反应时间后,静置并过滤,用原子吸收光谱法(GB/T 15337—2008)检测浸出液中锰和铁的浓度。并根据式(1)计算锰和铁浸出率 A。

$$A = \frac{m_1}{m_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中: A—锰(铁)浸出率, %;

m_0 —软锰矿中锰(铁)元素的质量, g;

m_1 —浸出液中锰(铁)元素的质量, g。

2 结果及讨论

2.1 乙酸浓度对锰和铁浸出率的影响

固定单宁酸浓度 25 g/L、液固比 10 mL/g、反应温度 85 °C、反应时间 2.0 h 的试验条件,改变乙酸浓度分别为 1.0、1.5、2.0、2.5、3.0、3.5 mol/L,考察乙酸浓度对锰浸出率的影响,并记录主要杂质铁浸出率的变化,试验结果如图 1 所示。

由图 1 可以看出,随着乙酸浓度的提高,锰和铁

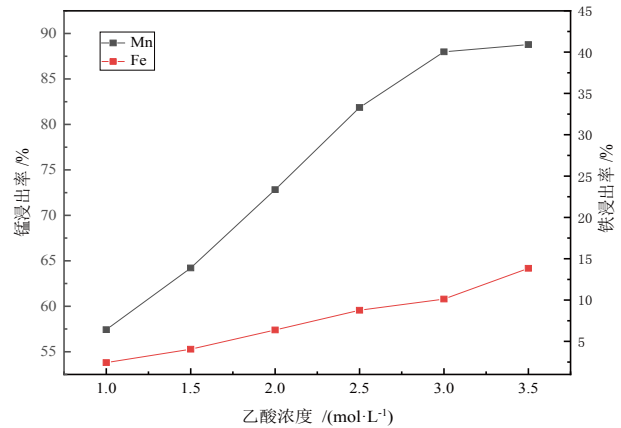


图 1 乙酸浓度对锰和铁浸出率的影响

Fig. 1 Effect of concentration of acetic acid on the leaching rate of manganese and ferrum

的浸出率也随之提高。当乙酸浓度由 1.0 mol/L 提高到 3.0 mol/L 时,锰和铁浸出率的增长较快;当乙酸浓度由 3.0 mol/L 提高到 3.5 mol/L 时,锰浸出率增加不明显,逐渐趋于稳定,而铁的浸出率却继续明显增大。当乙酸浓度低于 3.0 mol/L 时,体系中的乙酸量不足,且锰矿中含有的铁等杂质会消耗部分乙酸,锰不能被彻底浸出,锰浸出率较低;当乙酸浓度超过 3.0 mol/L 后,锰矿和乙酸已基本完全反应,锰浸出率达到最大值,提高乙酸浓度也不能继续有效提高锰浸出率。但乙酸浓度过高会抑制铁的水解,大量的铁元素杂质进入溶液中,提高铁的浸出率,增加后续除杂工艺的负担。综合考虑,选择乙酸浓度 3.0 mol/L 最为合适。

2.2 单宁酸浓度对锰和铁浸出率的影响

固定乙酸浓度 3.0 mol/L、液固比 10 mL/g、反应温度 85 °C、反应时间 2.0 h 的试验条件,改变单宁酸浓度分别为 5、10、15、20、25、30 g/L,考察单宁酸浓度对锰浸出率的影响,并记录主要杂质铁浸出率的变化,试验结果如图 2 所示。

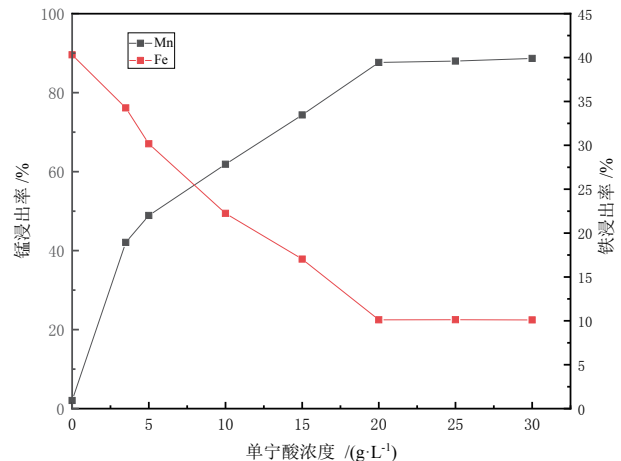


图 2 单宁酸浓度对锰和铁浸出率的影响

Fig. 2 Effect of concentration of tannic acid d on the leaching rate of manganese and ferrum

由图 2 可以看出, 锰浸出率随着单宁酸浓度的增大而提高。未添加还原剂直接酸浸, 即单宁酸浓度为 0 g/L 时, 锰的浸出率仅为 2.05%, 几乎没有溶出。理论上每克单宁酸可以提供 203.5 mmol 电子, 还原 100 g 软锰矿需要 3.5 g 单宁酸(固定液固比为 10 mL/g 时, 此时单宁酸浓度为 3.5 g/L)。当单宁酸浓度由 0 g/L 增加到 20 g/L 时, 锰浸出率的增长幅度很大, 增加单宁酸浓度对提高锰的浸出率有明显的促进作用。当单宁酸浓度由 20 g/L 增加到 30 g/L 时, 锰浸出接近终点, 浸出率增加不明显。在酸性溶液中, 难溶的四价锰在单宁酸的作用下还原生成易溶的二价锰。随着单宁酸浓度由 0 g/L 增加到 20 g/L, 体系中的还原性物质增多, 锰浸出率迅速增加。当单宁酸浓度超过 20 g/L 后, 锰浸出率几乎保持不变, 加入的单宁酸已达到充分反应所需要的用量。铁的浸出率随着单宁酸浓度的增加先降低后逐渐稳定, 这是因为加入单宁酸会使乙酸和 MnO_2 反应, 消耗酸量, 溶液 pH 升高, 促使铁水解进入渣相。 MnO_2 彻底反应后, 溶液 pH 趋于稳定, 铁的水解程度也逐渐稳定。从节约单宁酸用量的角度考虑, 选择单宁酸浓度 20 g/L 进行下一步试验。

2.3 液固比对锰和铁浸出率的影响

固定乙酸浓度 3.0 mol/L、单宁酸浓度 20 g/L、反应温度 85 °C、反应时间 2.0 h 的试验条件, 改变液固比分别为 5、6、7、8、9、10 mL/g, 考察液固比对锰浸出率的影响, 并记录主要杂质铁浸出率的变化, 试验结果如图 3 所示。

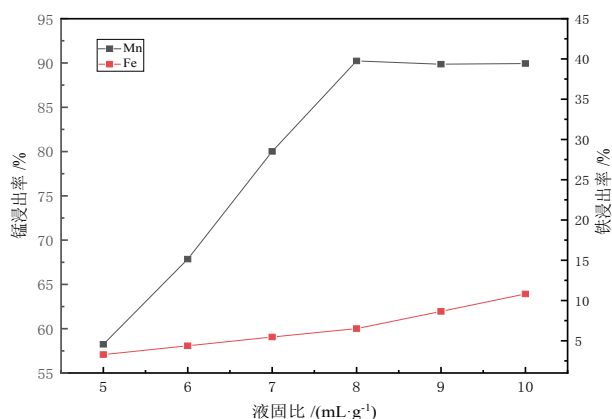


图 3 液固比对锰和铁浸出率的影响

Fig. 3 Effect of liquid-solid ratio on the leaching rate of manganese and ferrum

由图 3 可以看出, 随着液固比的增加, 锰浸出率呈现先增高后稳定的趋势。浸出反应属于多相反应体系, 锰矿和溶液的相互作用发生在软锰矿颗粒与溶液的相界面上。当液固比过低时, 矿浆黏度过大, 固液两相不能充分接触, 不利于扩散过程; 又因为乙酸和单宁酸浓度固定, 溶液中浸出剂含量较少, 所以低液固比时锰的浸出率较低。当液固比为 8 mL/g 时, 体系

黏度适中, 扩散速率满足反应需求, 同时乙酸和单宁酸的量达到充分反应所需要的量, 锰的浸出率达到 90.23%。继续增加液固比, 锰的浸出率变化不大。铁的浸出率随着液固比的增加不断增大, 这是由于增加液固比, 提高了溶液的酸度, 抑制了铁的水解, 铁的浸出率增大。液固比选 8 mL/g 较为合适。

2.4 反应温度对锰和铁浸出率的影响

固定乙酸浓度 3.0 mol/L、单宁酸浓度 20 g/L、液固比 8 mL/g、反应时间 2.0 h 的试验条件, 改变温度分别为 70、75、80、85、90、95 °C, 考察反应温度对锰浸出率的影响, 并记录主要杂质铁浸出率的变化, 试验结果如图 4 所示。

由图 4 可以看出, 试验温度范围内, 升高反应温度会提高锰和铁浸出率。当反应温度由 70 °C 升高到 90 °C 时, 锰浸出率由 74.96% 提升到 93.42%, 浸出率的增加趋势明显。当反应温度由 90 °C 升高到 95 °C 时, 锰浸出率仅增加了 0.45 个百分点。当温度从 70 °C 升高到 95 °C 时, 铁的浸出率由 3.11% 增加到 6.63%。这些变化主要是因为提高反应温度, 有利于反应的传质过程, 增大离子之间的有效碰撞, 反应速率加快, 提高浸出率并缩短生产周期。但升温超过 90 °C 后, 锰浸出率提升有限, 同时考虑到升高温度会增加能耗负担, 所以将温度控制在 90 °C, 继续进行试验。

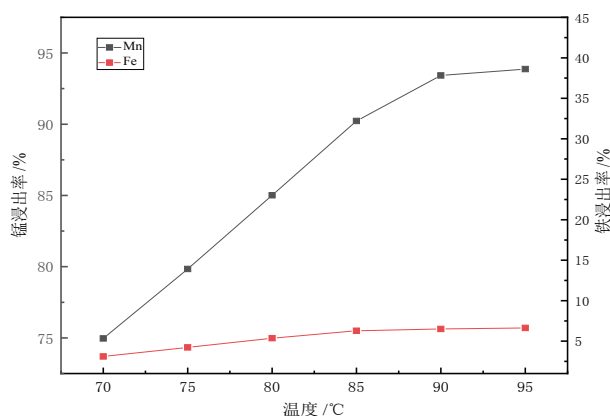


图 4 反应温度对锰和铁浸出率的影响

Fig. 4 Effect of reaction temperature on the leaching rate of manganese and ferrum

2.5 反应时间对锰和铁浸出率的影响

固定乙酸浓度 3.0 mol/L、单宁酸加入量 20 g/L、液固比 8 mL/g、反应温度 90 °C 的试验条件, 改变反应时间分别为 0.5、1.0、1.5、2.0、2.5、3.0 h, 考察反应时间对锰浸出率的影响, 并记录主要杂质铁浸出率的变化, 试验结果如图 5 所示。

随着反应时间的增加, 锰浸出率也会随之增加。当反应时间由 0.5 h 增加到 2.0 h 时, 锰浸出率由 80.32% 升高到 92.13%, 反应时间延长至 3.0 h 时, 锰浸出率增

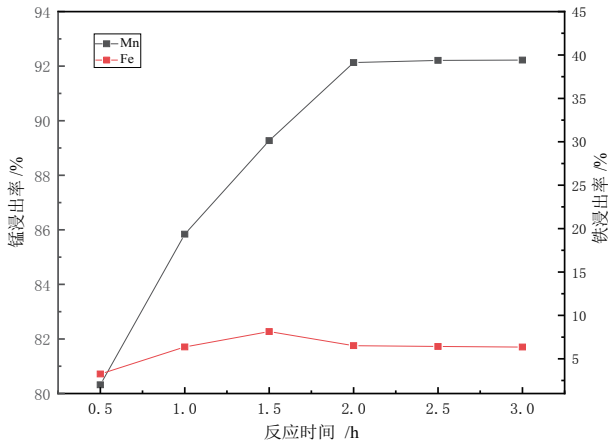


图5 反应时间对锰和铁浸出率的影响
Fig. 5 Effect of reaction time on the leaching rate of manganese and ferrum

加到 92.22%，浸出率几乎没有提高。当反应时间小于 2.0 h 时，浸出过程不能在过短的时间内进行彻底，锰浸出率过低。但反应时间大于 2.0 h 后，锰浸出率曲线趋于平稳，表示此时浸出过程的反应程度已经接

近极限，反应时间不是影响锰浸出率的关键因素。铁的浸出率随着反应时间的延长先增加后降低。初始酸浓度较高，铁元素浸出到溶液中，随着酸的消耗，溶液 pH 升高，铁开始水解进入渣中。从缩短生产周期的角度来考虑，选择反应时间为 2.0 h 较合适。

2.6 正交试验

为了研究各因素对锰浸出率影响的大小以及确定最佳工艺条件，进行乙酸浓度、单宁酸浓度、液固比、反应时间、反应温度 5 个因素、四水平的优化试验，制作 $L_{16}(4^5)$ 正交表，试验条件及结果见表 2。

由表 2 试验结果的极差分析可以看出 $R_B > R_A > R_C > R_E > R_D$ ，即影响锰浸出率主次因素排序为：单宁酸浓度 > 乙酸浓度 > 液固比 > 反应时间 > 反应温度。单宁酸浓度因素的 4 个水平所对应的浸出率的平均值分别为 63.16%、73.20%、87.81%、88.23%，第 4 水平所对应的数值 88.23% 为最大，所以取它的第 4 水平最好。同样地，乙酸浓度因素的第 4 水平最好，液固比因素的第

表 2 $L_{16}(4^5)$ 正交试验
Table 2 $L_{16}(4^5)$ orthogonal test table

序号	A 乙酸浓度/(mol·L ⁻¹)	B 单宁酸浓度/(g·L ⁻¹)	C 液固比/(mL·g ⁻¹)	D 反应温度/℃	E 反应时间 /h	锰浸出率 /%
1	2.0	10	6	80	1.0	58.21
2	2.0	15	7	85	1.5	70.36
3	2.0	20	8	90	2.0	80.05
4	2.0	25	9	95	2.5	82.28
5	2.5	10	7	90	2.5	65.52
6	2.5	15	6	95	2.0	74.17
7	2.5	20	9	80	1.5	85.72
8	2.5	25	8	85	1.0	86.83
9	3.0	10	8	95	1.5	65.45
10	3.0	15	6	90	1.0	71.02
11	3.0	20	9	85	2.5	94.89
12	3.0	25	7	80	2.0	91.36
13	3.5	10	9	85	2.0	63.47
14	3.5	15	8	80	2.5	77.24
15	3.5	20	7	95	1.0	90.58
16	3.5	25	6	90	1.5	92.43
K_1	290.90	252.65	295.83	312.53	306.64	
K_2	312.24	292.79	317.82	315.55	313.96	
K_3	322.72	351.24	309.57	309.02	309.05	
K_4	323.72	352.90	326.36	312.48	319.93	
k_1	72.73	63.16	73.96	78.13	76.66	
k_2	78.06	73.20	79.46	78.89	78.49	
k_3	80.68	87.81	77.39	77.26	77.26	
k_4	80.93	88.23	81.59	78.12	79.98	
R	8.20	25.07	7.63	1.63	3.32	

4 水平最好, 反应时间因素的第 4 水平最好, 反应温度因素的第 2 水平最好。把这四个因素的最好水平综合起来, 即可得到最佳条件为 $A_4B_4C_4D_2E_4$ 。

通过以上的试验可知, 乙酸/单宁酸浸出低品位

软锰矿的最佳条件为: 乙酸浓度 3.5 mol/L、单宁酸浓度 25 g/L、液固比 9 mL/g、反应温度 85 °C、反应时间 2.5 h。为了验证此工艺的可行性, 在最佳条件下进行三组平行试验, 锰浸出率的结果如表 3 所示。

表 3 最佳条件下的验证试验

Table 3 validation tests under the optimal conditions

试验号	乙酸浓度/(mol·L ⁻¹)	单宁酸浓度/(g·L ⁻¹)	液固比/(mL·g ⁻¹)	反应温度/°C	反应时间/h	锰浸出率/%
试验 1	3.5	25	9	85	2.5	97.23
试验 2	3.5	25	9	85	2.5	97.29
试验 3	3.5	25	9	85	2.5	97.27
平均值						97.26

由表 3 可知, 在最佳工艺条件下, 锰的平均浸出率为 97.26%, 达到了较高的浸出率, 锰几乎全部转移到浸出液中。

2.7 锰矿浸出前后的表征

图 6a、6b 是锰矿浸出前后的 XRD 谱图。原矿主要成分是 SiO_2 和 MnO_2 , 铁的各种化合物以及其他物质因为含量过低未能显示在 XRD 谱图中。浸出后, MnO_2 的特征峰消失, 锰几乎全部转移到浸出液中, 而

脉石成分 SiO_2 因为不溶于酸留在了矿渣中。

图 7a、7b 是锰矿浸出前后的 SEM 形貌。浸出前的原矿粉末表面粗糙, 有许多小颗粒聚集包裹在外表面。然而浸出后矿渣粉末的形态和原矿粉末有很大的不同, 浸出矿渣表面光滑, 少量微小颗粒残留在表面。这些微观形态的变化结合 XRD 谱图表明, 大量 MnO_2 细小颗粒包裹在 SiO_2 的表面, 通过乙酸/单宁酸的化学作用将 MnO_2 从表面剥离进入溶液中, 暴露出 SiO_2 光滑的表面。

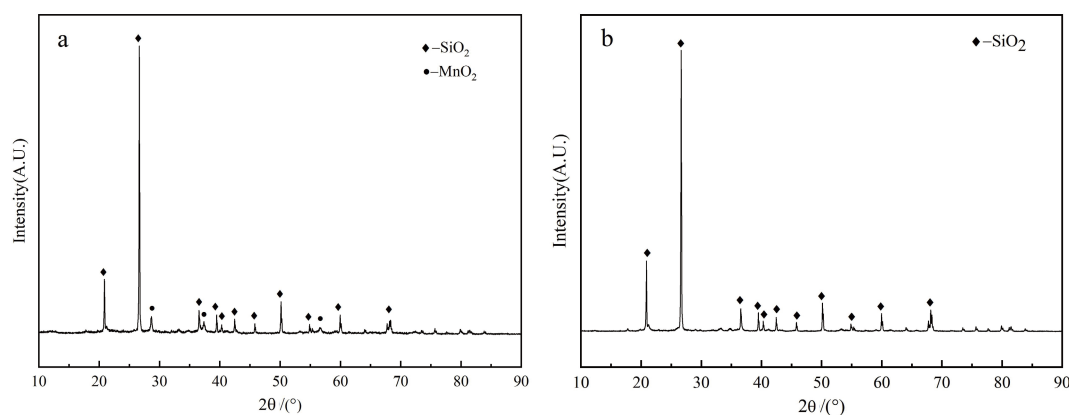


图 6 原矿 (a) 和矿渣 (b) 的 XRD 谱图

Fig. 6 XRD patterns of raw ore (a) and residue (b)

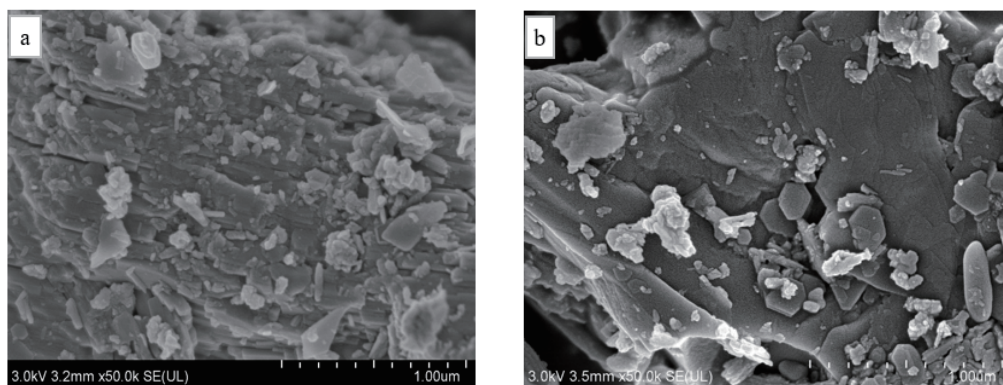


图 7 原矿 (a) 和矿渣 (b) 的 SEM 谱图

Fig. 7 SEM images of raw ore (a) and residue (b)

3 结论

(1) 锰的浸出率随着单宁酸浓度、乙酸浓度、液固比、反应时间、反应温度的增大而提高, 后趋于稳定。影响锰浸出率的主次因素依次为: 单宁酸浓度、乙酸浓度、液固比、反应时间、反应温度。

(2) 最佳工艺条件为乙酸浓度 3.5 mol/L、单宁酸浓度 25 g/L、液固比 9 mL/g、反应温度 85 °C、反应时间 2.5 h, 此时锰的浸出率为 97.20 %。

(3) 乙酸/单宁酸绿色组合可以有效提高锰的浸出率, 且还原剂单宁酸的原料来源广泛且可再生, 应用前景十分广阔。

参考文献:

- [1] 蔡启果, 王海峰, 王家伟, 等. 硫酸锰液制取四氧化三锰的工艺条件研究[J]. 金属矿山, 2018, 503(5): 80–83.
CAI Q G, WANG H F, WANG J W, et al. Study on technological conditions for preparation of manganese oxide from manganese sulfate solution[J]. Metal Mine, 2018, 503(5): 80–83.
- [2] 高艺, 刘宏杰. 锰矿资源现状及潜力预测[J]. 中国锰业, 2020, 38(2): 1–5.
GAO Y, LIU H J. A current situation of manganese resources and its technical research progress[J]. China's Manganese Industry, 2020, 38(2): 1–5.
- [3] 滕飞, 罗绍华, 康雪, 等. 原位硫酸焙烧浸出低品位软锰矿及元素分离[J]. 中国冶金, 2021, 31(5): 72–77.
- [4] 刘陟娜, 许虹, 王秋舒, 等. 中国锰矿供需现状及可持续发展建议[J]. 资源与产业, 2015, 17(6): 38–43.
LIU Z N, XU H, WANG Q S, et al. China's manganese supply-demand actuality and its sustainable development[J]. Resources and Industries, 2015, 17(6): 38–43.
- [5] 林顺达, 李康强, 李鑫培, 等. 软锰矿还原技术研究现状[J]. 湿法冶金, 2019, 38(6): 432–437.
LIN S D, LI K Q, LI X P, et al. Research status on reduction technology of pyrolusite[J]. Hydrometallurgy of China, 2019, 38(6): 432–437.
- [6] 石林, 卢友志, 李赞超. 预酸解桉木渣浸出低品位软锰矿的试验[J]. 化工管理, 2021(31): 13–14.
SHI L, LU Y Z, LI Z C. Experiments on the leaching of low grade pyrolusite with acidolysis eucalyptus robusta residue[J]. Chemical Enterprise Management, 2021(31): 13–14.
- [7] LIN S, LI K, YANG Y, et al. Microwave-assisted method investigation for the selective and enhanced leaching of manganese from low-grade pyrolusite using pyrite as the reducing agent[J]. Chemical Engineering and Processing-Process Intensification, 2021, 159: 108209.
- [8] 明宪权, 卢友志, 陈南雄, 等. 甲酸-盐酸还原浸出低品位软锰矿[J]. 湿法冶金, 2015, 34(1): 21–24.
MING X Q, LU Y Z, CHEN N X, et al. Reduction leaching of manganese from low-grade pyrolusite using formic acid-hydrochloric acid[J]. Hydrometallurgy of China, 2015, 34(1): 21–24.
- [9] 明宪权, 卢友志, 陈南雄, 等. 硝酸溶液中甲酸还原浸取低品位软锰矿[J]. 矿业研究与开发, 2015, 35(8): 31–33.
MING X Q, LU Y Z, CHEN N X, et al. Leaching of low-grade pyrolusite with formic acid as reductant in nitric acid solution[J]. Mining Research and Development, 2015, 35(8): 31–33.
- [10] Lie J, Liu J C. Closed-vessel microwave leaching of valuable metals from spent lithium-ion batteries (LIBs) using dual-function leaching agent: Ascorbic acid[J]. Separation and Purification Technology, 2021, 266: 118458.
- [11] Refly S, Floweri O, Mayangsari T R, et al. Green recycle processing of cathode active material from $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ (NCM 111) battery waste through citric acid leaching and oxalate co-precipitation process[J]. Materials Today: Proceedings, 2021, 44: 3378–3380.
- [12] 孙维义, 丁桑岚, 苏仕军, 等. 二氧化硫液相浸取低品位软锰矿的动力学[J]. 四川大学学报(工程科学版), 2011, 43(S1): 199–203.
SUN W Y, DING S L, SU S J, et al. Leaching kinetics of Mn from low grade pyrolusite with SO_2 in liquid phase[J]. Journal of Sichuan University (Engineering Science Edition), 2011, 43(S1): 199–203.
- [13] 崔益顺, 向云刚. 硫酸亚铁还原硫酸浸取软锰矿动力学研究[J]. 无机盐工业, 2015, 47(1): 26–29.
CUI Y S, XIANG Y G. Study on sulfuric acid leaching kinetics of pyrolusite with ferrous sulfate as reducing agent[J]. Inorganic Chemicals Industry, 2015, 47(1): 26–29.
- [14] 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.
GAO Z W, WANG H F, WANG J W, et al. Kinetics of sulfuric acid leaching of pyrolusite with straw as a reducing agent[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2018, 38(4): 83–86.
- [15] MUTHALIB N, ISMAIL S, ABDULLAH N S, et al. Reductive leaching of low-grade manganese ore with bamboo sawdust: Study of bamboo sawdust and glucose degradation[J]. Arabian Journal of Chemistry, 2021, 14(8): 103288.
- [16] 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, 2016.
ZHOU L L. Study on pyrolusite aldehyde acid leaching of organic matter reduction[D]. Guiyang: Guizhou University, 2016.
- [17] 马志红, 陆忠兵, 石碧. 单宁酸的化学性质及应用[J]. 天然产物研究与开发, 2003(1): 87–91.
MA Z H, LU Z B, SHI B. Chemical properties and application of tannic acid[J]. Natural Product Research and Development, 2003(1): 87–91.
- [18] LAMEI E, HASANZADEH M. Fabrication of chitosan nanofibrous scaffolds based on tannic acid and metal-organic frameworks for hemostatic wound dressing applications[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2022, 208: 409–420.
- [19] LUO H H, LIU Y, RUJ B, et al. Preparation of degradable castor oil-based waterborne polyurethane with tannic acid as crosslinking agent and its application on leather surface coating[J]. International Journal of Polymer Analysis and Characterization, 2022, 27(1): 52–70.
- [20] 郁蕉竹, 刘瀛, 许文雅, 等. 疏松型印染废水分离复合纳滤膜的性能研究[J]. 辽宁化工, 2022, 51(3): 297–299.
YU J Z, LIU Y, XU W Y, et al. Study on the performance of loose composite nanofiltration membrane for separation of printing and dyeing wastewater[J]. Liaoning Chemical Industry, 2022, 51(3): 297–299.
- [21] PRASETYO E, MURYANTA W A, ANGGRAINI A G, et al. Tannic acid as a novel and green leaching reagent for cobalt and lithium recycling from spent lithium-ion batteries[J]. Journal of Material Cycles and Waste Management, 2022, 24(3): 927–938.

Reductive Leaching of Manganese from Certain Low-grade Pyrolusite with Tannic Acid and Acetic Acid

YANG Chunyuan^{1,3}, WANG Jiawei^{1,2,3}, WANG Song^{1,3}, YANG Pan^{1,3}, HE Yue^{1,3}, WANG Haifeng^{1,2,3}

1. College of Materials and Metallurgy, Guizhou University, Guiyang 550025, Guizhou, China;

2. Research Technology Center of Manganese Materials for Battery of Guizhou Province, Tongren 554300, Guizhou, China;

3. Guizhou Provincial Key Laboratory of Metallurgical Engineering and Energy Saving, Guiyang 550025, Guizhou, China

Abstract: To rationally develop and utilize the procession of certain low-grade pyrolusite, the combination of more environmentally friendly and naturally macromolecular tannic acid, and acetic acid as a new composite green leaching agent was first investigated and applied in this experiment. It provides another sustainable and safe practice innovation for manganese leaching. The effects of acetic acid concentration, tannic acid concentration, liquid-solid ratio, reaction temperature, and reaction time on manganese leaching rate were studied through the single factor test and orthogonal test. The results showed that the main factors affecting manganese leaching rate were tannic acid concentration, acetic acid concentration, liquid-solid ratio, reaction time, and reaction temperature. Under the optimal process conditions (acetic acid concentration of 3.5 mol/L, tannic acid concentration of 25 g/L, liquid-solid ratio of 9 mL/g, reaction temperature of 85 °C, and reaction time of 2.5 h), the leaching rate of manganese from pyrolusite could reach 97.26%.

Keywords: pyrolusite; acetic acid; tannic acid; leaching

引用格式: 杨春元, 王家伟, 王松, 杨攀, 贺跃, 王海峰. 乙酸/单宁酸还原浸出某低品位软锰矿[J]. 矿产保护与利用, 2022, 42(5): 119-125.

YANG Chunyuan, WANG Jiawei, WANG Song, YANG Pan, HE Yue, WANG Haifeng. Reductive leaching of manganese from certain low-grade pyrolusite with tannic acid and acetic acid[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2022, 42(5): 119-125.

投稿网址: <http://hcbh.cbpt.cnki.net>

E-mail: kcbh@chinajournal.net.cn