

生物质焦焙烧还原低品位软锰矿及其动力学

冯雅丽¹, 张士元^{1,2}, 李浩然², 周宇照¹

(1. 北京科技大学 土木与环境工程学院, 北京 100083; 2. 中国科学院 过程工程研究所生化工程国家重点实验室, 北京 100190)

摘 要: 采用生物质焦和活性炭粉作还原剂, 在管式炉中进行了低品位软锰矿焙烧还原对比试验. 分别研究了焙烧温度、焙烧时间、生物质焦用量等条件对软锰矿还原率的影响, 对焙烧产物进行了 X 射线衍射分析. 结果表明, 生物质焦在焙烧时间和还原效率上优于活性炭粉; 软锰矿焙烧还原依次经历 $\text{MnO}_2 \rightarrow \text{Mn}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Mn}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{MnO}$ 过程; 在焙烧温度为 800 °C, 焙烧时间为 50 min, 生物质焦用量为 10% 时, 软锰矿还原率可达 98% 以上, 在此基础上导出了还原动力学方程, 并证实还原过程由界面化学反应控制, 表观活化能为 43.896 kJ·mol⁻¹.

关 键 词: 低品位软锰矿; 生物质焦; 焙烧还原; 机理研究; 反应动力学

中图分类号: TF 792

文献标志码: A

文章编号: 1005-3026(2015)10-1482-05

Roasting Reduction and Its Kinetics of Low-Grade Pyrolusite by Biomass Char

FENG Ya-li¹, ZHANG Shi-yuan^{1,2}, LI Hao-ran², ZHOU Yu-zhao¹

(1. School of Civil and Environmental Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China; 2. National Key Laboratory of Biochemical Engineering, Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China. Corresponding author: FENG Ya-li, E-mail: ylfeng126@126.com)

Abstract: Roasting reduction contrast experiments of low-grade pyrolusite were performed by using biomass char and activated carbon as the reductant in a tube furnace. The effects of roasting temperature, roasting time and the dosage of biomass char on manganese reduction efficiency of pyrolusite were studied, and X-ray diffraction analysis was carried out for the roasting products. The results indicated that biomass char is obviously better than activated carbon in roasting time and manganese reduction efficiency. Roasting reduction of pyrolusite undergoes the process of $\text{MnO}_2 \rightarrow \text{Mn}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Mn}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{MnO}$. Manganese reduction efficiency greater than 98% was achieved when roasting temperature is 800 °C, roasting time is 50 min and the dosage of biomass char is 10%. Based on the results, the reduction kinetics equation was derived, and it is confirmed that the reduction process is controlled by interface chemical reaction, and the apparent activation energy is about 43.896 kJ·mol⁻¹.

Key words: low-grade pyrolusite; biomass char; roasting reduction; mechanism study; reaction kinetics

锰是一种重要的战略资源,在钢铁生产、有色金属制造、食品加工、肥料生产、电池生产及精细化工等领域有着广泛的应用^[1]. 我国锰资源蕴藏储量极为丰富,但是随着锰资源需求量的不断增长和富矿资源的逐渐减少,贫锰矿的开发利用已

成为矿业工程中迫切需要解决的问题,尤其是低品位软锰矿的开发利用. 软锰矿中锰的主要存在形式是二氧化锰,由于二氧化锰能稳定存在于氧化性的酸性或碱性条件中,因此只有得到酸溶性的一氧化锰才能实现软锰矿中锰的提取^[2].

收稿日期: 2014-04-01

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(21176026, 21176242); 中国大洋矿产资源研究开发计划项目(DY125-15-T-08); 中央高校基本科研业务费基础研究资金资助项目(FRT-TP-09-002B).

作者简介: 冯雅丽(1967-),女,北京人,北京科技大学教授,博士生导师.

目前,软锰矿的还原工艺可以分为焙烧法还原和湿法还原两类. 其中湿法还原主要采用木屑^[3]、纤维素^[4]等有机还原性物质,二氧化硫^[5]、双氧水^[6]等无机还原性物质,以及黄铁矿^[7]、闪锌矿^[8]、方铅矿^[9]等还原性矿物. 湿法还原工艺存在的主要问题是还原效率不高、反应不易控制等. 焙烧法还原主要采用还原性气体或煤、焦炭等还原剂. 焙烧法还原能耗高、焙烧时间长,并且对大气污染严重,对化石燃料的依赖性大^[10]. 随着化石燃料的进一步短缺,该方法必然受到极大限制,因此寻找新的材料代替化石燃料焙烧还原软锰矿具有重要意义.

生物质作为唯一一种可再生的碳中性碳源,资源丰富,但通常具有可磨性差、体积密度小、能量密度低和水分含量高等缺点,限制了其在工业中的直接利用^[11-12]. 生物质焦是由生物质在无氧或缺氧的条件下热解得到的固体产物. 生物质焦含碳量高、热值高、N 和 S 的含量很少,含有许多有机官能团,具有复杂的孔隙结构和良好的表面特性,因此具有较好的反应活性. 将可再生资源生物质转化为生物质焦,替代化石燃料焙烧还原低品位软锰矿,可扩大可再生资源利用率,降低能耗和污染,减少温室效应,对节能减排、环境保护具有重要意义.

本工艺介绍一种使用生物质焦作为还原剂焙烧还原低品位软锰矿的方法,在最佳实验条件下,可实现软锰矿还原率达到 98% 以上的较好指标.

1 实 验

1.1 原料特性

实验以某低品位软锰矿为研究对象,其化学成分和 X 射线衍射谱见表 1 和图 1.

表 1 软锰矿的化学成分(质量分数)
Table 1 Chemical composition of pyrolusite %

Mn	Si	Fe	Al	Ca	Mg	P	S
21.69	29.14	3.14	1.48	0.48	0.11	0.07	0.01

由表 1 和图 1 可知,该矿石中锰矿物组分为二氧化锰,主要脉石矿物为石英. 该矿石中矿物组成简单,属于低品位软锰矿石.

本研究所用生物质焦是由玉米秸秆在 N_2 保护下由电炉加热至 500 °C 恒温 50 min 制得. 其中生物质焦成分(质量分数,%) 为固定碳 75.23,挥发分 7.65,灰分 15.27,其他 1.95.

1.2 实验方法

矿样首先用锤式破碎机破碎至 -2 mm,再经

三辊四筒棒磨机磨至 -0.074 mm,装袋备用. 生物质焦破碎至 -0.1 mm,装袋备用;每次取矿样 50 g,取生物质焦一定量,在管式炉中一定温度下焙烧还原一定时间,待反应结束后炉中自然冷却;焙烧物料在液固质量比 5:1 的足量稀硫酸体系中进行浸出.

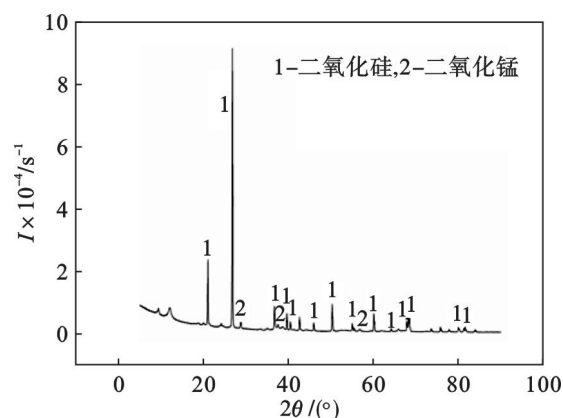


图 1 原矿的 X 射线衍射谱

Fig. 1 XRD pattern of pyrolusite raw ore

2 实验结果及讨论

2.1 焙烧温度对还原率的影响

焙烧温度对软锰矿还原率的影响如图 2 所示. 实验中生物质焦用量为矿样量的 10%, 恒温焙烧时间为 50 min. 随着焙烧温度的提高,软锰矿的还原率不断提高,当焙烧温度达到 800 °C 时软锰矿还原率可以达到 92% 以上,且焙烧温度为 850 °C 时还原率已不再提高,物料已出现部分烧结,造成有用矿物的黏结流失. 因此,焙烧还原温度不宜过高,根据实验结果确定焙烧温度为 800 °C.

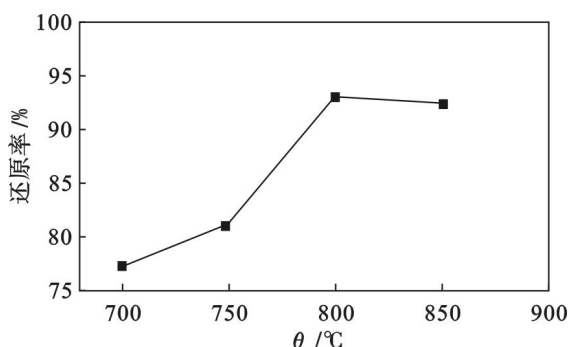


图 2 焙烧温度对软锰矿还原率的影响

Fig. 2 Effects of roasting temperature on reduction rate of pyrolusite

2.2 焙烧时间对还原率的影响

焙烧时间对软锰矿还原率的影响如图 3 所示. 实验中生物质焦用量为矿样量的 10%, 焙烧温度为 800 °C. 随着焙烧时间的增加,软锰矿的还

原率不断提高,当焙烧时间达到 50 min 时软锰矿还原率可以达到 98% 以上,此后随着反应时间的继续延长软锰矿还原率反而降低. 可能是 50 min 以后继续加热,炉膛内还原气氛减弱,导致软锰矿的还原率降低. 因此,焙烧时间不宜过长,根据实验结果确定焙烧时间为 50 min.

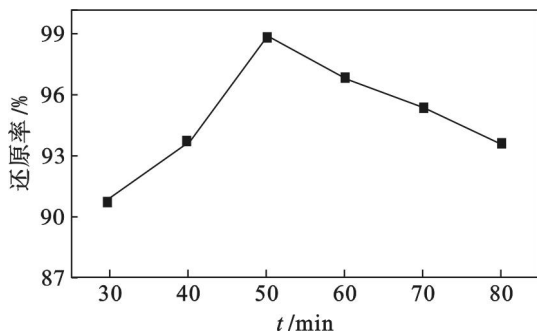


图 3 焙烧时间对软锰矿还原率的影响

Fig. 3 Effects of roasting time on reduction rate of pyrolusite

2.3 生物质焦用量对还原率的影响

生物质焦用量对软锰矿还原率的影响如图 4 所示. 实验中焙烧温度为 800 ℃, 焙烧时间为 50 min. 从图中可以看出,随着生物质焦用量的增加,软锰矿还原率不断提高,当生物质焦的质量分数达到 10% 时,软锰矿还原率达到 96% 以上,生物质焦用量继续增加,软锰矿还原率增长不明显. 因此,生物质焦用量选取 10%.

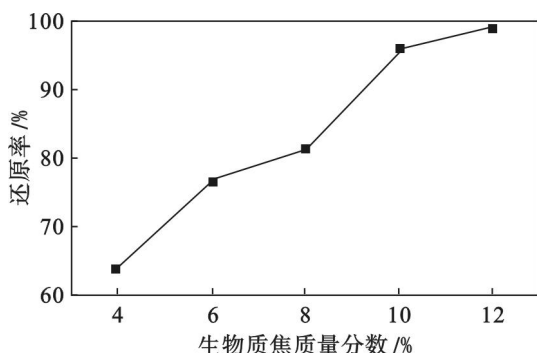


图 4 生物质焦对软锰矿还原率的影响

Fig. 4 Effects of biomass char on reduction rate of pyrolusite

2.4 生物质焦与活性炭粉对软锰矿还原率影响的对比试验

为验证生物质焦对软锰矿的焙烧还原效果,设计了生物质焦与活性炭粉焙烧还原软锰矿还原效果的对比试验,焙烧温度为 800 ℃ 时的实验结果如表 2 所示. 焙烧 50 min 生物质焦即可使软锰矿的还原率达到 98.80%, 而活性炭粉对软锰矿的还原效率较生物质焦低. 在 50 ~ 80 min 范围

内,随着焙烧时间的延长,活性炭粉对软锰矿的还原率不断升高,80 min 达到 96.67%. 说明生物质焦焙烧还原软锰矿在还原时间及还原效率上优于活性炭粉.

表 2 生物质焦与活性炭粉还原焙烧对比试验结果

Table 2 Contrast experimental results of roasting reduction for biomass char and activated carbon

还原剂	焙烧时间/min	还原率/%
10% 活性炭粉	50	93.12
	60	94.97
	80	96.67
10% 生物质焦	50	98.80

3 机理研究

3.1 不同温度下焙烧产物 X 射线衍射分析

为考察不同温度下软锰矿焙烧的还原机理,对不同温度下的焙烧产物进行了 X 射线衍射分析,结果见图 5. 实验条件为焙烧时间 60 min、生物质焦用量 10%.

从图 5 可以看出,在不同的焙烧温度下会得到不同的焙烧产物. 当温度为 700 ℃ 时,软锰矿原矿中的 MnO_2 衍射峰消失, Mn_3O_4 衍射峰出现, MnO 衍射峰强度极弱,说明 MnO_2 已被还原,但还原尚不彻底,此温度下锰主要以 Mn_3O_4 的形式存在. 当温度为 750 ℃ 时, Mn_3O_4 和 MnO 的衍射峰同时出现, MnO 衍射峰强度在逐渐增强, Mn_3O_4 在逐渐被还原成 MnO . 当温度为 800 ℃ 时, Mn_3O_4 的衍射峰基本消失,锰矿物物相只有 MnO . 所以只有当温度提高到 800 ℃ 时,软锰矿中 MnO_2 才能完成向 MnO 的转变,才能在稀硫酸溶液浸出.

3.2 不同生物质焦用量下焙烧产物 X 射线衍射分析

为考察不同生物质焦用量下软锰矿焙烧的还原机理,对不同生物质焦用量下的焙烧产物进行了 X 射线衍射分析,结果见图 6. 实验条件为焙烧时间 50 min、焙烧温度 800 ℃.

从图 6 可以看出,在不同的生物质焦用量下会得到不同的焙烧产物. 当生物质焦用量为 4% 时,软锰矿原矿中 MnO_2 的衍射峰消失, Mn_3O_4 衍射峰出现, MnO 衍射峰没有出现,说明在生物质焦用量为 4% 时锰矿物 MnO 的晶型极差,只有部分的 MnO_2 被还原成 MnO ,还有相当一部分的 Mn_3O_4 存在,在弱的还原性气氛下 MnO_2 不能有

效地转变成 MnO . 当生物质焦用量为 8% 时, MnO 的衍射峰开始出现, Mn_3O_4 衍射峰强度在逐渐变弱, MnO 的晶型开始形成. 当生物质焦用量为 10% 时, Mn_3O_4 的衍射峰基本消失, 锰矿物物相只有 MnO . 由图 6 可以看出生物质焦用量从 4% 增加到 10%, 焙烧产物已基本完成了 $\text{MnO}_2 \rightarrow \text{MnO}$ 的物相转变, 弱的还原性气氛不利于 MnO_2 被还原成 MnO , 强还原性气氛可以促进 MnO_2 被还原成 MnO .

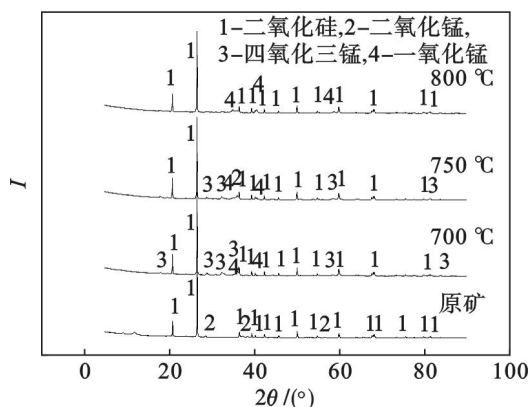


图 5 不同温度下焙烧产物 X 射线衍射图谱

Fig. 5 XRD patterns of roasting products obtained at different temperatures

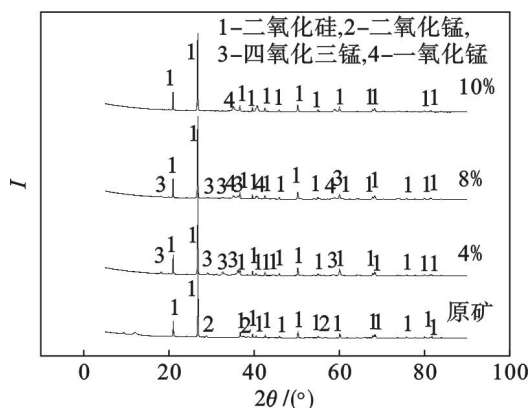


图 6 不同生物质焦用量下焙烧产物 X 射线衍射图谱

Fig. 6 XRD patterns of roasting products obtained at different dosages of biomass char

4 还原过程动力学研究

管式炉炉膛反应区处整体加热, 固体颗粒混合均匀, 物料受热温度梯度不大, 可认为固体颗粒受热温度均匀分布. 生物质焦与软锰矿是以固体颗粒形式混合, 所以软锰矿固体颗粒在反应过程中是由外而内逐层被还原的. 首先是生物质焦所含固定碳与软锰矿反应, 然后当软锰矿颗粒表面被还原后, 固定碳很难进入软锰矿颗粒内部进行反应, 此时主要是固定碳气化后穿过产物层进入

软锰矿颗粒内部进行进一步的还原反应. MnO_2 的焙烧还原反应过程是步进行的, 相继经历了产生中间产物 Mn_2O_3 和 Mn_3O_4 的阶段. 中间产物的变化伴随着固体颗粒的膨胀与收缩, 从而形成固体颗粒表面疏松多孔的产物层^[13]. 软锰矿的还原反应由内扩散、外扩散和界面化学反应三部分组成. 由于软锰矿颗粒表面具有疏松多孔的产物层结构, 内扩散阻力可以忽略, 界面化学反应可能会成为整个还原过程的控制步骤. 故假设界面化学反应是该还原反应的控制步骤.

单一矿物颗粒的还原过程符合单界面未反应核模型. 界面化学反应控制动力学方程为

$$1 - (1 - \alpha)^{1/3} = kt.$$

式中: α 为软锰矿的还原率; k 为化学速率反应常数; t 为反应时间. 将不同时间下软锰矿的还原率带入该方程, 可得到不同焙烧温度下的 k .

根据 Arrhenius 公式,

$$\ln k = -\frac{E}{RT} + \ln A.$$

式中, A 为与反应有关的常数. 以 $\ln k - 1/T$ 作图^[14], 由所得直线的斜率 $-\frac{E}{R}$, 可求得反应的表观活化能 E .

根据不同温度下 $\ln k - 1/T$ 的关系 (图 7), 可统计出还原体系中表观反应速率常数与温度的方程为 $\ln k = 4.246 - \frac{1974}{T}$. 该方程的相关系数为 0.9819, 根据 Arrhenius 公式计算可得出表观活化能 $E = 43.896 \text{ kJ/mol}$. 由此数值判断还原反应

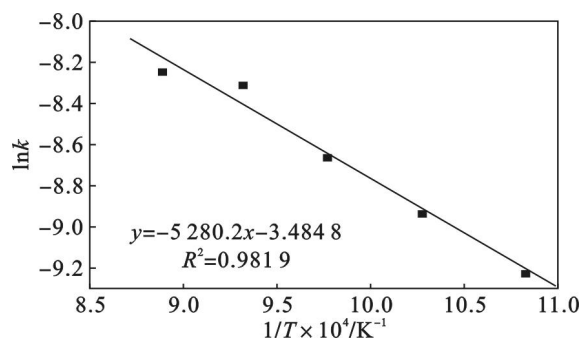


图 7 反应速率常数与焙烧温度的关系

Fig. 7 Relationship between reaction efficiency constant and roasting temperature

的控制步骤为界面化学反应控制. 通过图 7 可以得出, 生物质焦焙烧还原软锰矿的界面化学反应动力学方程为

$$1 - (1 - \alpha)^{1/3} = e^{-3.4848 - \frac{43.896}{RT}} t.$$

为了验证实验数据与所得软锰矿焙烧还原动力学方程的吻合程度, 以 1073 K 下测得的软锰

矿还原率与焙烧时间的关系作图,并与软锰矿焙烧还原动力学方程计算值相比较,如图 8 所示.从图 8 可以看出实验数据与动力学方程计算值吻合程度较好,由此证实了软锰矿焙烧还原反应由界面化学反应控制这一假设.

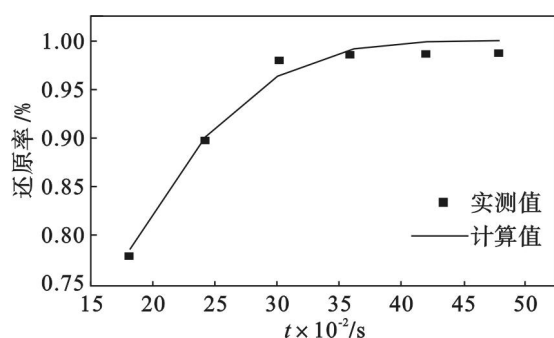


图 8 还原率与焙烧时间的关系

Fig. 8 Relationship between reduction rate and roasting time

5 结 论

1) 生物质焦焙烧还原与活性炭粉焙烧还原的对比试验表明生物质焦在还原时间和还原效率上优于活性炭粉.

2) 通过系统的条件实验,确定此低品位软锰矿利用生物质焦焙烧还原的最佳条件:焙烧温度为 800 ℃,焙烧时间为 50 min,生物质焦用量为矿样质量的 10%,可实现软锰矿还原率达到 98% 以上的较好指标.

3) 采用生物质焦作为还原剂,减少了焙烧还原过程中 CO₂ 的排放,减小了传统焙烧还原方法对化石燃料的依赖性.利用生物质焦代替传统化石燃料作还原剂焙烧还原软锰矿,是一条焙烧还原软锰矿的新途径,对软锰矿焙烧还原的清洁生产具有重要意义.

4) 通过动力学分析和计算知,还原反应的表观活化能为 43.896 kJ/mol,证实了生物质焦焙烧还原软锰矿的还原过程由界面化学反应控制,并得到该还原过程的动力学方程为 $1 - (1 - \alpha)^{1/3} = e^{-3.4848 - \frac{43.896}{RT} t}$.

参考文献:

[1] Su H, Wen Y, Wang F, et al. Reductive leaching of manganese from low-grade manganese ore in H₂SO₄ using cane molasses as reductant [J]. *Hydrometallurgy*, 2008, 93 (3/4): 136 – 139.

[2] Sahoo R N, Nail P K, Das S C. Leaching of manganese from low-grade manganese ore using oxalic acid as reductant in sulphuric acid solution [J]. *Hydrometallurgy*, 2001, 62 (3): 157 – 163.

[3] Hariprasad D, Dash B, Ghosh M K, et al. Leaching of manganese ores using sawdust as a reductant [J]. *Minerals Engineering*, 2007, 20 (14): 1293 – 1295.

[4] Zhang X Y, Tian X D, Zhang D F. Separation of silver from silver-manganese ore with cellulose as reductant [J]. *Translations of Nonferrous Metals Society of China*, 2006, 16 (3): 705 – 708.

[5] Grimanelis D, Neou-Syngouna P, Vazarlis H. Leaching of a rich Greek manganese ore by aqueous solutions of sulphur dioxide [J]. *Hydrometallurgy*, 1992, 31 (1/2): 139 – 146.

[6] Nayl A A, Ismail I M, Aly H F. Recovery of pure MnSO₄ · H₂O by reductive leaching of manganese from pyrolusite ore by sulfuric acid and hydrogen peroxide [J]. *International Journal of Mineral Processing*, 2011, 100 (3/4): 116 – 123.

[7] Kholmogorov A G, Zhyzhaev A M, Kononov U S, et al. The production of manganese dioxide from manganese ores of some deposits of the Siberian region of Russia [J]. *Hydrometallurgy*, 2000, 56 (1): 1 – 11.

[8] Lan L Y. Laboratory study: simultaneous leaching silver-bearing low-grade manganese ore and sphalerite concentrate [J]. *Minerals Engineering*, 2004, 17 (9/10): 1053 – 1056.

[9] Long H Z, Chai L Y, Qin W Q. Galena-pyrolusite co-extraction in sodium chloride solution and its electrochemical analysis [J]. *Translations of Nonferrous Metals Society of China*, 2010, 20 (5): 897 – 902.

[10] 张径生, 周光华. 我国锰矿资源及选矿进展评述 [J]. *中国锰业*, 2006, 24 (1): 1 – 5.
(Zhang Jing-sheng, Zhou Guang-hua. A review of manganese ore resources in China and its processing technology progress [J]. *China's Manganese Industry*, 2006, 24 (1): 1 – 5.)

[11] Abdullah H, Wu H. Biochar as a fuel: properties and grindability of biochars produced from the pyrolysis of mallee wood under slow-heating conditions [J]. *Energy Fuels*, 2009, 23 (8): 4174 – 4181.

[12] Yaman S. Pyrolysis of biomass to produce fuels and chemical feedstocks [J]. *Energy Conversion and Management*, 2004, 45 (5): 651 – 671.

[13] 王纪学, 冯雅丽, 李浩然. 低品位软锰矿流态化还原焙烧 [J]. *北京科技大学学报*, 2012, 34 (9): 987 – 991.
(Wang Ji-xue, Feng Ya-li, Li Hao-ran. Fluidizing reduction roasting of low grade pyrolusite [J]. *Journal of University of Science and Technology Beijing*, 2012, 34 (9): 987 – 991.)

[14] Piotrowski K, Mondal K, Wiltowski T, et al. Topochemical approach of kinetics of the reduction of hematite to wustite [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2007, 131 (1/2/3): 73 – 82.