

研究论文

铵盐焙烧法处理低品位锰矿的工艺研究

杨仲平¹, 靳晓珠¹, 朱国才²

(1. 桂林矿产地质研究院, 广西 桂林 541004; 2. 清华大学核能与新能源技术研究院, 北京 100084)

摘要 研究了混合铵盐焙烧法处理低品位锰矿的工艺条件, 确定最佳条件为: 锰矿石: 氯化铵: 硫酸铵 = 20: 10: 5, 450 °C 焙烧 60 min。中试结果表明, 锰浸出率 > 85%, 浸出液经沉淀干燥后得到的锰精矿达到了中华人民共和国黑色金属行业标准 YB/T 319-1997 中规定的 A 类一级品的要求。

关键词 低品位锰矿; 混合铵盐; 焙烧; 富集

中图分类号: TD925.6 文献标识码: A 文章编号: 1002-4336(2006)03-0012-03

我国的锰矿资源多而不富, 锰平均品位约为 22%, 符合国际商品级的富矿石 ($Mn \geq 48\%$) 几乎没有, 而富锰矿石 (氧化锰矿石 $Mn \geq 30\%$ 、碳酸锰矿石 $Mn \geq 25\%$) 资源仅占总资源的 6.71%^[1]。随着中国锰系产业的迅猛发展, 冶金、化学、电子等行业对锰的需求量逐年增加, 国内生产的锰矿已远不能满足要求, 每年需大量进口。在加快工业化的进程中, 中国锰矿石的保证程度将进一步降低。

为提高低品位锰矿资源的利用率, 不少学者进行了有益探索, 但尚未形成回收率高、污染少的工业技术。如电浸法, 在往碳酸锰矿石通电的同时加温至 700~1 100 °C, 以提高锰矿石品位^[2]; 俄罗斯专家用 radiometric 法, 把品位较低的碳酸锰矿提高到 31%~32%^[3]; 还有的在实验槽底部充入 CO 气体, 并保持温度在 900~1 100 °C, 对微细粒锰矿石开展回收试验^[4]; 采用氯化铵或硫酸铵处理碳酸锰, 虽然回收率均可达到 80% 以上, 但每次的试剂消耗很大, 即使试剂可以循环利用, 但造成后续蒸发结晶量太大, 增加生产成本^[5]。

本文在原有工作的基础上^[6], 运用氯化铵—硫酸铵混合铵盐焙烧处理低品位碳酸锰矿及氧化锰矿, 锰浸出率 > 85%, 钴浸出率 > 70%。中试结果表明, 该工艺具有良好的重现性, 浸出液经沉淀干燥后得到含 $Mn > 49\%$ 的锰精矿, 达到了中华人民共和国

黑色金属行业标准 YB/T 319-1997 中规定的 A 类一级品的要求。与锰同时浸出的有价金属钴可通过萃取回收, 达到综合利用的目的。

1 方法原理

本研究采用混合铵盐焙烧法处理低品位锰矿, 是基于氯化铵及硫酸铵在一定温度下可将矿物中的锰转化成可溶性锰盐, 反应式为:



2 实验室小试研究

2.1 混合铵盐法处理碳酸锰矿试验

通过变化氯化铵及硫酸铵的用量, 考察锰的浸出率。

固定试验条件为: 称取 20 g 低品位碳酸锰矿石 (含 Mn 20.19%, 粒度 -0.124 mm) 于 50 mL 瓷坩埚中, 按不同比例与铵盐混匀, 置于马弗炉中, 在 450 °C 温度下焙烧 1 h。将焙砂用热水浸出, 过滤,

收稿日期: 2006-04-25

基金项目: 广西科技厅资助项目 (桂科能 0443001-3)

作者简介: 杨仲平 (1962-), 男, 福建浦城人, 高级工程师, 主要从事矿物分析方法及综合利用研究, 电话: 0773-5839215, 传真: 0773-5839215, E-mail: yang-zping@yahoo.com.cn.

用高氯酸氧化—硫酸亚铁铵滴定法分析浸出液及浸渣中锰含量,计算锰浸出率。

2.1.1 硫酸铵用量变化的影响 按实验方法,固定氯化铵的用量为 8 g,添加不同量的硫酸铵,混料焙烧后得到的结果见表 1。

表 1 硫酸铵用量的影响

序号	碳酸锰矿/g	NH ₄ Cl/g	(NH ₄) ₂ SO ₄ /g	Mn 浸出率/%
1	20	8	2	72.5
2	20	8	4	77.6
3	20	8	6	82.5
4	20	8	8	83.5

结果表明 随着硫酸铵用量的增加,锰的浸出率有所增加,当硫酸铵的量增加到 6 g 以上,锰的浸出率增加不再明显;同时,采用混合铵盐体系焙烧,焙砂易于浸出,浸出液清亮,且相对于单一体系,试剂的消耗量明显降低。

2.1.2 氯化铵用量变化的影响 按实验方法,固定硫酸铵的用量为 5 g,添加不同量的氯化铵,混料焙烧后得到的结果见表 2。

表 2 氯化铵用量的影响

序号	碳酸锰矿/g	NH ₄ Cl/g	(NH ₄) ₂ SO ₄ /g	Mn 浸出率/%
1	20	4	5	65.3
2	20	6	5	73.3
3	20	8	5	81.3
4	20	10	5	85.2

结果表明 随着氯化铵用量的增加,锰的浸出相对于硫酸铵用量增加更为显著,当氯化铵的量增加到 10 g 以上,锰的浸出率达到 85.2%。因此确定碳酸锰矿焙烧的试剂比例为:碳酸锰矿:氯化铵:硫酸铵 = 20:10:5。

2.2 混合铵盐法处理低品位氧化锰矿试验

采用混合铵盐处理广西荔浦及全州某低品位氧化锰矿,其锰含量分别为 23.6%及 23.2% 结果见表 3。

表 3 低品位氧化锰矿混合铵盐焙烧结果

项 目	单 位			
	荔浦氧化锰矿		全州氧化锰矿	
氧化锰矿/g	20	20	20	20
NH ₄ Cl/g	10	10	10	10
(NH ₄) ₂ SO ₄ /g	5	2	5	2
Mn 浸出率/%	91.3	87.2	93.1	85.2

初步试验表明,采用混合铵盐法处理氧化锰矿是可行的。适当增加硫酸铵的用量,可提高 Mn 浸出率。

2.3 浸出液中钴的分析试验

同时对混合铵盐焙烧浸出液中的钴进行了分析,结果见表 4。

表 4 钴的浸出结果

项 目	矿 种			
	碳酸锰矿		氧化锰矿(荔浦)	
锰矿/g	20	20	20	20
NH ₄ Cl/g	10	10	10	10
(NH ₄) ₂ SO ₄ /g	5	8	5	8
Co 浸出率/%	71.3	75.2	73.2	78.6

从结果可看出,采用该工艺可将矿物中的钴浸取到溶液中,钴的浸出率随硫酸铵用量的增加而有所提高。通过进一步萃取回收钴,达到综合利用的目的。

3 中试研究

在前面系统研究的基础上进行了中试,试验的基本参数以试验室小试结果为基础,主要考察是否存在放大效应。试验在连续的焙烧设备中进行,需要考虑停留时间分布等因素。

3.1 中试工艺选取及试验操作说明

中试采用的配料比为:碳酸锰矿:氯化铵:硫酸铵 = 20:10:5,在球磨机混好料备用。中试在连续系统中进行,考虑到焙烧炉体短,不能保证足够的停留时间,实际上采用半连续的操作方式,每次投料转动 5 min 后,停止转动,等到确定的出料时间,再开始出料并加料,焙烧产生的尾气通过真空吸入吸收桶中与浸出液反应,当吸收桶内料液 pH 值达到 9,在离心过滤机上过滤,得到的滤饼干燥后即为锰精矿产品,滤液进一步蒸发结晶得到混合铵盐,可复用。

3.2 中试实验结果及讨论

中试主要考察了焙烧温度及停留时间对锰浸出的影响。

3.2.1 焙烧温度的影响 本次试验考察的温度范围为 400~500 °C,由于煅烧炉分成 3 个加温段,第一段为预热段,试验确定 220 °C,而实际操作过程主要变化第二及第三段的温度,本次试验中为了简化,同时考虑到炉体短,实际上第二、三段的温度保持一致,以便于取数据。试验采用半连续操作,将焙烧物

料加入炉内,每次加料 6 kg,推料 5 min 后,停留 1 h,在不同的温度下试验,得到如图 1 所示结果。

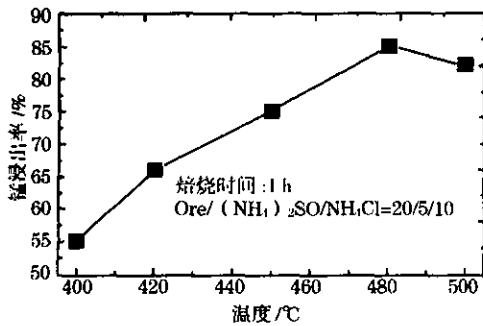


图 1 焙烧温度对锰浸出率的影响

从图 1 看出,在温度为 480 °C 的条件下,中试锰浸出率可达 85%,与试验室小试结果基本吻合。

3.2.2 焙烧停留时间的影响 由于采用半连续操作的方式,在本试验中停留时间实际上为焙烧时间,将焙烧物料加入炉内,每次加料 6 kg,推料 5 min 后,在 480 °C 的温度条件下考察不同的停留时间,得到的结果见图 2。

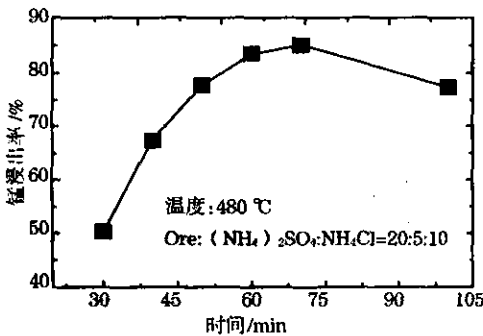


图 2 焙烧时间对锰浸出率的影响

从图 2 看出,在本试验的条件下,锰的浸出率同样可达到 85% 以上,因此说明试验室确定的优化条

件,在放大过程中遵循同样的规律。

3.2.3 中试产品检测结果 中试焙烧产生的尾气通过真空吸入吸收桶中与浸出液反应,当吸收桶内料液 pH 值达到 9,在离心过滤机上过滤,得到的滤饼干燥后即为精锰矿产品,通过分析锰精矿产品的锰、铁、磷的含量,得到的数据见表 5。

表 5 锰精矿检验结果

样品	Mn 含量/%	Mn/Fe	P/Mn
A1	50.3	50	0.001
A2	49.5	40	0.000 9
A3	52.0	40	0.000 95

4 结 论

采用混合铵盐法焙烧处理低品位锰矿,在保证锰回收率的前提下,能有效降低成本,且浸出液中的钴可通过溶剂萃取进一步回收。对中试得到的锰精矿的质量分析表明,产品达到了中华人民共和国黑色金属行业标准 YB/T 319-1997 中规定的 A 类一级品的要求。

参考文献:

- [1] 谭柱中,梅光贵,李维健,等. 锰冶金学[M]. 长沙:中南大学出版社,2004:52.
- [2] Elsherief A.E. Study of the electroleaching of manganese ore[J]. Hydrometallurgy, 2000, 55(3):311.
- [3] Berg, K.L. Kinetics of manganese ore reduction by carbon monoxide[J]. Metallurgical and Materials Transactions B, 2000, 31(3):477.
- [4] Sutyry, Yu.E. Carbonate ores - The raw materials base for manganese in Russia[J]. Metallurgist, 2002, 46(9-10):297.
- [5] 朱国才,李赋屏,肖明贵. 采用硫酸铵焙烧方法从低品位碳酸锰矿中富集回收锰[J]. 桂林工学院学报, 2005, 25(4):534-537.
- [6] 靳晓珠,杨仲平,陈祝炳,等. 低品位碳酸锰矿铵盐焙烧富锰工艺研究[J]. 中国锰业, 2006, 24(1):28-29.

Process of Techniques Researches on Low-grade Manganese Ore by Roasting with Ammonium Salt

YANG Zhong-ping¹, JIN Xiao-zhu¹, ZHU Guo-cai²

(1. Guilin Research Institute of Geology for Mineral Resources, Guilin, Guangxi 541004, China;
2. Institute of Nuclear and Energy Technology, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: A process of enriching manganese is investigated. The best conduction is obtained, It shows that when we roast the mixture of ore, NH_4Cl and $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (20:10:5) for 60min at 450 °C leach the calcine, Mn recovery is up to 85%. After filtering and drying, the manganese concentrate is prepared (Mn > 49%).