

文章编号: 1006-544X(2005)04-0534-04

# 采用硫酸铵焙烧方法从低品位碳酸锰矿中富集回收锰

朱国才<sup>1</sup>, 李赋屏<sup>2</sup>, 肖明贵<sup>3</sup>

(1. 清华大学核能与新能源技术研究院, 北京 100084; 2. 中国地质大学(北京), 北京 100083;  
3. 桂林工学院, 广西 桂林 541004)

**摘要:**研究了采用硫酸铵焙烧法从低品位碳酸锰矿富集回收锰的工艺. 将碳酸锰矿与  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  通过研磨混合均匀, 在马弗炉中 300~500℃ 焙烧 0.5~3 h. 将焙烧过程铵盐分解产生的氨气及二氧化碳气体通过真空通入上一次的浸出液, 将硫酸锰沉淀下来. 焙砂采用 60~90℃ 热水, 在液固为 (3~10):1 的条件下浸取 10~20 min, 得到硫酸锰浸出溶液, 作为下一次焙烧过程的吸收液, 对吸收液中过滤得到的滤饼进行干燥后得到锰精矿. 吸收液过滤后得到的滤液蒸发浓缩, 结晶后又得到了  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  固体, 可以复用. 采用该工艺的锰回收率达 80% 以上, 是一种从低品位碳酸锰矿富集回收锰的新工艺.

**关键词:** 低品位碳酸锰矿; 硫酸铵; 焙烧; 富集; 锰

中图分类号: TD951.2

文献标识码: A

## 0 引言

我国已探明锰矿储量 6.4 亿 t, 仅次于南非、乌克兰和加蓬, 居世界第 4 位. 集中分布在 6 个省区, 其中广西占 38.6%, 湖南占 18.5%, 贵州占 13.1%<sup>[1]</sup>. 但我国的锰矿资源特点是贫、细、杂, 锰品位平均约为 21% 左右, 富矿仅占全国储量的 6.43%. 锰矿矿石类型以碳酸锰矿为主, 约占总储量的 73%, 次为铁锰矿和氧化锰矿, 含锰灰岩和锰铁矿石甚少. 随着国民经济的飞速发展, 尤其是钢铁产量的快速增长, 我国进口富锰矿呈快速增长势头, 2004 年进口锰矿达到 465 万 t. 估计到 2007 年我国工业中使用的富锰矿石一半以上要依赖进口才能满足需求, 这与我国资源储量状况是极不相符的<sup>[2-4]</sup>.

要解决我国锰矿资源规模利用的问题就必须将低品位锰矿进行富集, 而国内外对低品位碳酸锰选矿方面没有实质性突破, 国内选矿普遍使用

磁选法, 对碳酸锰矿的富集度只能提高 5% 左右. 国外锰矿禀赋普遍较好, 对碳酸锰矿石的尾泥回收采用浮选法, 效果优于磁选法. 国外最新研究结果有: 电浸法<sup>[5]</sup>, 往碳酸锰矿石中通电, 同时加温至 700~1 100℃<sup>[6]</sup>; 俄罗斯专家用 radiometric 法, 把价值较低的碳酸锰矿品位提升到 31%~32%<sup>[7]</sup>; 在试验槽底部充入 CO 气体, 并保持温度在 900~1 100℃, 对微细粒锰矿石开展回收试验<sup>[8]</sup>; 热液浸取法<sup>[9]</sup>, 等等. 这些探索性研究还没有提出回收率高、对环境污染少的成型技术. 从国内外碳酸锰矿石利用的发展趋势看, 开发选择性强、杂质成分低, 实现综合利用和清洁生产, 是该类贫锰矿资源开发利用的重要方向.

本文提出的铵盐焙烧方法在稀土、锆等金属的提取方面开拓了一种新途径<sup>[10-13]</sup>. 通过采用硫酸铵焙烧的方式使矿物中的锰选择性转化为可溶性锰盐, 然后将焙烧过程产生的氨气、二氧化碳与浸出液中的可溶性锰盐沉淀反应回收得到碳酸

锰产品，溶液中的铵盐可进一步作为焙烧的原料，实现了反应试剂的闭路循环，采用低品位的碳酸锰原矿为原料富集得到锰品位大于 45% 的精矿。为我国尚未大规模利用的低品位碳酸锰资源回收富集提出一种全新的方法。

## 1 实验部分

### 1.1 实验仪器、试剂与原料

SXII-2.5-10 马弗炉及管式炉（天津市中环试验电炉厂）、JJ200 型精密电子天平（常熟双杰测试仪器厂）等。

矿石原料为广西某地的碳酸锰矿石，该矿是以菱锰矿、钙菱锰矿、锰方解石为主的高硅、低铁锰矿石，主要由致密块状、豆状碳酸锰矿物的胶结物组成。其碳酸锰矿矿物相组成及碳酸锰矿的主要化学成分见表 1、表 2。

表 1 碳酸锰矿锰含量及物相分布

Table 1 Phase distribution of manganese carbonate ore %

物相	菱锰矿	锰方解石	硅酸锰	褐铁矿 石中锰	软锰矿	合计
$w(\text{Mn})$	15.43	4.38	1.33	0.75	0.08	21.97
分布	70.23	19.94	6.05	3.41	0.37	100

表 2 碳酸锰矿的主要化学成分

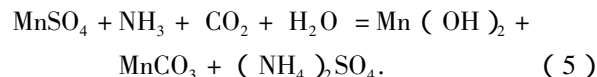
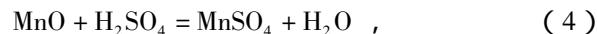
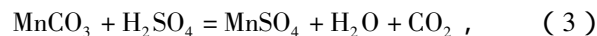
Table 2 Main composition of manganese carbonate ore %

元素	Mn	Fe	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	CaO	MgO	Pb	S	K	P
$w_B$	21.87	6.24	3.06	24.96	6.79	1.54	0.03	0.13	0.07	0.016

采用的试剂：硫酸铵（工业级），磷酸氢二钠（分析纯），硝酸（分析纯），硝酸（分析纯），磷酸（分析纯），高氯酸（分析纯）等。

### 1.2 实验原理与方法

本研究采用硫酸铵焙烧法分解，将矿物中锰转化成水溶性的硫酸锰盐，然后用热水浸出硫酸锰。其反应如下：



将碳酸锰矿与硫酸铵混合后，置于马弗炉或管式炉中焙烧。用热水浸取焙砂，过滤得到硫酸锰浸出液。浸出液通过吸收管式炉出口的尾气沉淀出锰精矿产品。分别分析浸出液及吸收液中锰

的含量，可计算锰的浸出率及沉淀率。焙烧温度、硫酸铵用量及焙烧时间对锰浸出率的影响主要在马弗炉中进行试验。

溶液中锰的含量采用氧化还原滴定法确定。

### 1.3 工艺流程

采用硫酸铵焙烧法从低品位碳酸锰富集回收锰的工艺流程（图 1）。

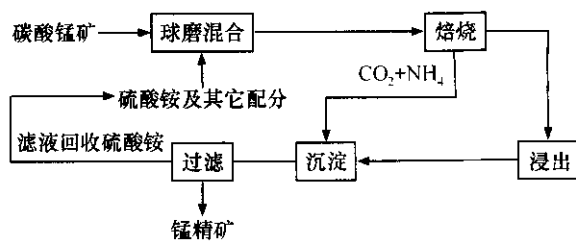


图 1 硫酸铵焙烧法从低品位碳酸锰矿富集回收锰的工艺流程

Fig. 1 Process of recovering manganese from low grade manganese carbonate ore

锰精矿的富集过程：将碳酸锰矿与工业级硫酸铵研磨混合，再在管式炉中于一定温度下焙烧，焙砂用水浸出，过滤后得到浸出液；用浸出液吸收焙烧过程在管式炉中的尾气，得到沉淀物，过滤干燥后得到锰精矿产品。为了简化操作，本研究的条件试验主要在马弗炉中进行。

## 2 实验结果与讨论

### 2.1 硫酸铵用量的影响

称取 10 g 低品位碳酸锰矿与不同量的硫酸铵混合，在马弗炉中 450℃ 下焙烧 1 h，焙砂用 10 倍的水浸出，过滤后分析滤液中锰的浓度，计算锰的浸出率。

从图 2 可看出，随着硫酸铵用量的增加，锰的浸出率逐渐增加，当硫酸铵的用量达到碳酸锰

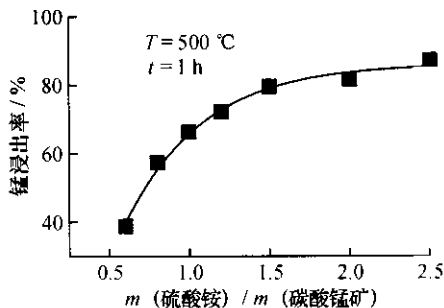


图 2 硫酸铵用量对锰浸出的影响

Fig. 2 Effect of ammonium sulfate dosage on manganese leaching

矿质量的1.5后, 锰的浸出率达到80%, 进一步增加硫酸铵的用量对锰浸出率的影响不明显, 因此确定用量为:  $m((\text{NH}_4)_2\text{SO}_4) : m(\text{碳酸锰矿}) = 1.5$ .

## 2.2 焙烧时间的影响

每次称取10 g 低品位碳酸锰矿与15 g 硫酸铵混合, 在马弗炉中450℃下焙烧不同时间, 焙砂用10倍的热热水浸出, 过滤后分析滤液中锰的浓度, 计算锰的浸出率.

从图3看出, 随着焙烧时间的延长, 锰的浸出率逐渐增加, 当焙烧时间为1.5 h, 达到最大值80%, 进一步延长焙烧时间, 锰的浸出率反而迅速降低, 这主要是在此温度下, 碳酸锰分解的一氧化锰进一步氧化成高价锰或生成的硫酸锰进一步分解成氧化锰, 在浸取过程不能进入溶液, 从而使锰的浸出率降低, 因此, 低品位碳酸锰矿硫酸铵焙烧的最佳焙烧时间为1.5 h.

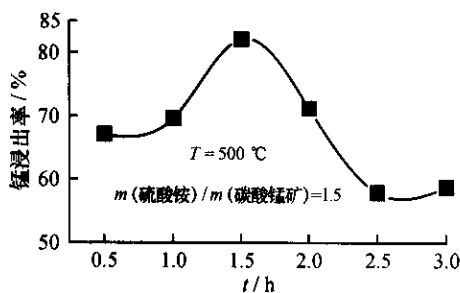


图3 焙烧时间对锰浸出的影响

Fig. 3 Effect of roasting time on manganese leaching

## 2.3 焙烧温度的影响

每次称取10 g 低品位碳酸锰矿与15 g 硫酸铵混合, 在马弗炉中于不同温度下焙烧1.5 h, 焙砂用10倍的热热水浸出, 过滤后分析滤液中锰的浓度, 计算锰的浸出率.

从图4看出, 在300 ~ 600℃的温度范围内, 随

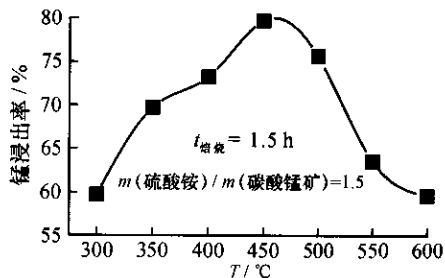


图4 焙烧温度对锰浸出的影响

Fig. 4 Effect of roasting temperature on manganese leaching

着温度的提高, 锰的浸出率逐渐增加, 当焙烧温度达到450℃, 锰的浸出回收率达到最大值80%, 进一步提高焙烧温度, 锰的浸出率反而迅速降低, 其原因同2.2节. 因此, 低品位碳酸锰矿硫酸铵焙烧的最佳焙烧温度为450℃.

## 3 结论

本实验研究的硫酸铵焙烧法是从低品位碳酸锰矿富集回收锰的一种有效方法. 将碳酸锰矿与 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 通过研磨混合均匀, 在马弗炉中于450 ~ 500℃焙烧0.5 ~ 6 h,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ 体系最佳焙烧温度及时间为450℃、1 h. 将焙烧过程中铵盐分解产生的氨气及二氧化碳气体通入上一次的浸出液, 将硫酸锰沉淀下来. 焙砂采用60 ~ 90℃热水, 在液固比为(3 ~ 10):1的条件下浸取10 ~ 20 min, 得到硫酸锰浸出液, 作为下一次焙烧过程的吸收液. 吸收液中过滤得到的滤饼经干燥后得到锰精矿. 吸收液过滤后得到的滤液蒸发浓缩, 结晶后又得到了 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 固体, 可以复用. 采用该工艺的锰回收率达80%以上.

## 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: 25-45, 100-124.
- [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.
- [3] 潘其经, 周永生. 我国锰矿选矿的回顾与展望 [J]. 中国锰业, 2000, 18(4): 1.
- [4] 张先觉. 我国锰矿资源开发利用的现状 & 前景 [J]. 中国锰业, 1999, 17(1): 7.
- [5] Elsherief A E. Study of the electroleaching of manganese ore [J]. Hydrometallurgy, 2000, 55(3): 311.
- [6] Berg K L. Kinetics of manganese ore reduction by carbon monoxide [J]. Metallurgical and Materials Transactions B, 2000, 31(3): 477.
- [7] Sutyryin Yu E. Carbonate ores -The rawmaterials base for manganese in Russia [J]. Metallurgist, 2002, 46(9-10): 2971.
- [8] Ishak, Rodney J. Kinetics of gaseous reduction of manganese ores [A]. International Symposium: Metallurgical and Materials Processing: Principles and Technologies [C]. San Diego, CA, United States, 2003: 63.
- [9] Pagnanelli F, Garavini M, Veglio F, et al. Preliminary screening of purification processes of liquor leach solutions ob-

- tained from reductive leaching of low - grade manganese ores [ J ]. *Hydrometallurgy* , 2004 , 71 ( 3 - 4 ) : 319.
- [ 10 ] 朱国才. 采用氯化铵焙烧法从氟碳铈原矿回收碳酸稀土的方法 [ P ]. 中国专利 : 99106149.7 , 1999 - 07.
- [ 11 ] 朱国才, 李赋屏. 从低含量碳酸锰原矿中回收锰的方法 [ P ]. 中国专利申请 : 200410069373.0 , 2004 - 06.
- [ 12 ] Zhu Guo-cai , Li Fu-ping , Xiao Ming-gui. Mechanism of chlorium lanthanum oxide and cerium oxide with ammonium chloride [ J ]. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* , 2003 , 13 ( 6 ) : 1454 - 1458.
- [ 13 ] Zhu G , Chi R , Shi W , *et al.* Chlorination kinetics of fluorine - fixed rare earth concentrate [ J ]. *Minerals Engineering* , 2003 , 16 ( 7 ) : 671.

## Process of Enriching and Recovering Mn by Roasting the Low-Grade Manganese Carbonate Ore with Ammonium Sulfate

ZHU Guo-cai<sup>1</sup> , LI Fu-ping<sup>2</sup> , XIAO Ming-gui<sup>3</sup>

- ( 1. *Institute of Nuclear and New Energy Technology , Tsinghua University , Beijing 102201 , China ;*  
 2. *China University of Geosciences , Beijing 100084 , China ;*  
 3. *Guilin University of Technology , Guilin 540004 , China* )

**Abstract** : A method of enriching and recovering Mn from low-grade manganese carbonate ore with ammonium sulfate roasting method is investigated. It includes the ore with  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  by ball-milling , roasting this mixed ore in muffle for 0.5 ~ 3 h at 300 ~ 500°C and leaching the calcine with 60 ~ 90°C hot water as S: L = ( 3 ~ 10 ) : 1 for 10 ~ 20 min to obtain  $\text{MnSO}_4$  solution. The  $\text{Mn}^{2+}$  is precipitated by  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  and  $\text{CO}_2$  released from roasting process , by washing and drying to gain manganese carbonate concentrate. The recovered  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  by vaporizing the filtrate solution can be re-used for the ammonium sulfate roasting process. The Mn recovery is over 80% , a new process of enriching and recovering Mn from low-grade manganese carbonate ore.

**Key words** : low-grade manganese carbonate ore ; ammonium sulfate ; roasting ; enrich ; Mn