

# 从低品位碳酸锰矿石中富集回收锰 的绿色化学工艺研究<sup>①</sup>

李赋屏<sup>1,2</sup>, 朱国才<sup>3</sup>, 田 君<sup>4</sup>

(1. 中国地质大学(北京), 北京 100083; 2. 桂林矿产地质研究院, 广西 桂林 541004;

3. 清华大学核能与新能源技术研究院, 北京 102201; 4. 江西省科学院应用化学研究所, 江西 南昌 330029)

**摘 要:**阐述了采用铵盐法从低品位碳酸锰矿石中富集回收锰的方法, 该方法是将低品位碳酸锰矿石与  $\text{NH}_4\text{Cl}$  通过研磨混合均匀, 在管式炉中于  $450\text{ }^\circ\text{C}$  焙烧 1h, 焙砂采用热水浸取, 得到氯化锰浸出溶液。用焙烧过程产生的氨气及二氧化碳气体通过真空通入浸出液, 将锰沉淀下来, 过滤、干燥后得到锰精矿; 滤液蒸发浓缩、结晶, 得到了  $\text{NH}_4\text{Cl}$  固体, 可以复用。结果表明, 采用该工艺的锰回收率达 90% 以上。认为该方法是一种从低品位碳酸锰矿石中富集回收锰的绿色化学工艺。

**关键词:**化学选矿; 碳酸锰矿石; 铵盐; 富集; 绿色化学工艺

**中图分类号:**TD925.6 **文献标识码:**A **文章编号:**1001-5663(2005)01-0093-04

## 1 前言

我国累计探明锰矿储量 6.4 亿 t, 锰金属储量 4000 万 t, 仅次于南非、乌克兰和加蓬, 居世界第四位。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%, 而锰矿石类型以碳酸锰矿为主, 约占总储量的 73%, 其次为铁锰矿和氧化锰矿, 含锰灰岩和锰铁矿石甚少。从 20 世纪 80 年代开始, 我国进口含锰 45%~50% 的富矿与国产含锰 25%~30% 的贫矿搭配使用。2004 年我国进口锰矿达到 370 万 t<sup>[1]</sup>。其中 90% 用于冶金工业, 约 10% 用于化学工业、轻工业等<sup>[2~3]</sup>。

在锰矿选矿方面<sup>[1~5]</sup>, 国内外对低品位碳酸锰矿石选矿没有实质性突破, 国内选矿普遍使用磁选法, 对碳酸锰矿石的富集度只能提高 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。国外最新研究采用了电浸法<sup>[6~7]</sup>、俄罗斯专家用 radiometric 法<sup>[8~9]</sup>、热液浸取法<sup>[10]</sup>等, 这些都是对碳酸锰矿石开发利用的探索性

研究。总之, 处理低品位碳酸锰矿石尚无成熟的回收率高、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, 实现循环利用和清洁生产, 是锰矿资源开发利用的重要方向。

## 2 实验方法

### 2.1 实验仪器、试剂与原料

本研究中采用管式高温电炉(电子控温)及 JJ200 型精密电子天平(常熟双杰测试仪器厂)等仪器。

研究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, 结构主要由致密块状、豆状碳酸锰矿物的胶结物组成。碳酸锰矿石锰物相组成及其主要化学成分如表 1 和表 2 所示。

采用的试剂包括: 氯化铵(工业级)、磷酸氢二钠(分析纯)、硝酸银(分析纯)、过硫酸铵(分析纯)、硫酸

<sup>①</sup> 收稿日期: 2004-11-20 作者简介: 李赋屏(1963-), 男, 教授级高级工程师, 在读博士, 主要从事矿业开发研究工作。  
基金项目: 广西重点财源项目“广西金属矿产资源综合利用研究及产业化开发”(编号: 桂经[2003]215)资助

亚铁铵(分析纯)、苯代邻氨基苯甲酸(分析纯)等。

表 1 碳酸锰矿石锰物相组成

Table 1 Manganese phase distribution of manganese carbonate

物相	菱锰矿	锰方解石	硅酸锰	褐铁矿石中锰	软锰矿	合计
锰含量(%)	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

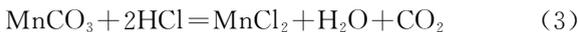
表 2 碳酸锰矿石的主要化学成分

Table 2 Major chemical compositions of manganese carbonate

元素	Mn	Fe	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	CaO	MgO	Pb	S	K	P	w <sub>(B)</sub> /%
含量	21.87	6.24	3.06	24.96	6.79	1.54	0.03	0.13	0.07	0.016	

## 2.2 实验原理与方法

本研究采用氯化铵焙烧法分解,将锰转化成水溶性的锰的氯化物,然后用热水浸出氯化锰。其反应如下:



将碳酸锰矿石与氯化铵混合后,置于马弗炉中焙烧。用热水浸取焙烧后的混和物并过滤。分析浸出液中锰的含量,计算锰的浸出率。考察焙烧温度、氯化铵用量及焙烧时间对锰浸出率的影响。

采用容量法分析浸出液中锰的含量,然后计算锰的浸出率。取适量待测溶液于 250ml 锥形瓶中,加入 10% 的磷酸氢二钠溶液 15ml, 1% 硝酸银溶液 5ml, 15% 过硫酸铵溶液 20ml, 用水稀释至约 150ml。加热煮沸至出现大气泡后,再保持 5~7min 取下,流水冷却至室温。然后用硫酸亚铁铵标准溶液滴定至浅红色,再加入 0.2% 苯代邻氨基苯甲酸指示剂 4~6 滴,

再慢慢滴定至溶液由紫红色转为亮绿色,即为终点。锰的浸出率(Mn%)依下式计算:

$$\text{Mn}\% = \frac{V \times M \times V_1 \times m_0}{m \times V_2 \times 1000} \times 100$$

式中:  $m$ —矿石中锰的质量(g);

$m_0$ —锰的分子量;

$M$ —硫酸亚铁铵标准溶液浓度(mol/L);

$V$ —硫酸亚铁铵滴定时消耗的体积数(ml);

$V_1$ —试液总体积(ml);

$V_2$ —分取试液的体积(ml)

本实验从低品位碳酸锰矿石富集回收锰的工艺流程见图 1。

## 3 结果及讨论

为了研究的方便首先考察了焙烧过程的最佳工艺,实验在马弗炉中进行,取一定量碳酸锰矿石与固体氯化铵研磨混合,焙烧一定时间后,将焙砂冷却,用热水浸出,过滤,分析滤液中锰浓度,从而可计算锰浸出率。

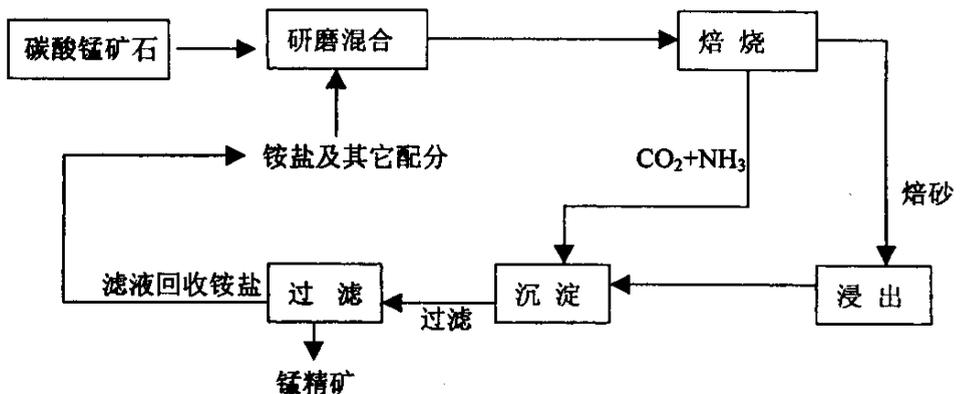


图 1 从低品位碳酸锰矿石富集生产锰精矿的工艺流程

Fig. 1 Flow chart to produce manganese concentrate from low grade ore of manganese carbonate

### 3.1 氯化温度的影响

每次称取 10g 碳酸锰矿石与 12g 氯化铵混合均匀,在不同温度下焙烧 1h,分析滤液中锰的含量,焙烧温度对锰浸出率的影响如图 2 所示。

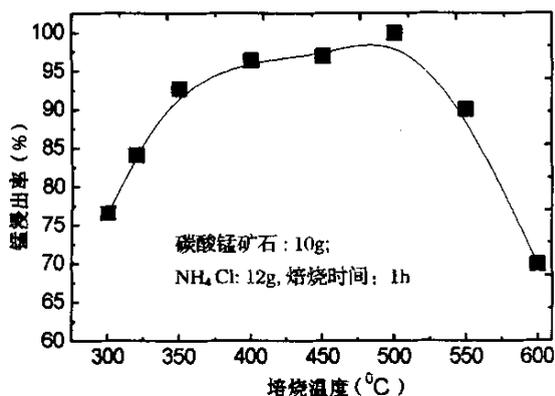


图 2 焙烧温度对锰浸出率的影响

Fig. 2 Influence of roasting temperature on manganese leaching rate

从图 2 可知,在 300°C~450°C 范围内,随着反应温度的升高,锰的回收率逐渐提高。当温度为 450°C 时,锰的回收率达到 95% 以上。而在 500°C~600°C 范围内,锰的浸出率随着温度的升高反而下降。造成 Mn 的浸出率在 500°C 以上波动的原因可能是在高温下碳酸锰发生分解,并且产物价态不稳定,容易被空气中的氧气氧化,而高价态的锰的氧化物不易发生氯化反应,造成锰的浸出率下降。因此,最佳氯化温度为 450°C。

### 3.2 氯化铵用量的影响

称取 10g 碳酸锰矿石,加入不同量的氯化铵,于 400°C 及 450°C 焙烧 1h,锰的浸出率与  $\text{NH}_4\text{Cl}$  用量的关系如图 3 所示。从图 3 可知,当  $\text{NH}_4\text{Cl}$  的用量不足时,锰的浸出率随  $\text{NH}_4\text{Cl}$  用量的增加而迅速增大,当氯化铵的用量为碳酸锰矿石质量的 1.2 倍时,锰的浸出率不再明显增大。此后,如继续添加氯化铵,锰的浸出率也基本上维持在 98% 左右。从两组温度条件的对比看,在高温 450°C 的条件下,氯化铵的用量为碳酸锰矿石质量的 1 倍时就可达到 98% 的浸出率,在 450°C 条件下的最佳氯化铵的用量为:氯化铵/矿石=1。

### 3.3 氯化焙烧时间的影响

取 10g 碳酸锰矿石加入 15g 氯化铵,于 400°C 及 450°C 焙烧不同时间。锰的浸出率随时间的变化如图 4 所示。从图 4 可知,氯化焙烧时间以 1.5h 为宜,锰的浸出回收率可达到 95% 以上。

通过以上实验可以确定,对于碳酸锰矿石采用氯

化铵处理,最佳的焙烧条件是:焙烧温度为 400°C~450°C,焙烧时间为 1~1.5h,氯化铵用量为  $\text{NH}_4\text{Cl}$ /碳酸锰矿石=1.0~1.2。在最佳条件下,锰的浸出率可达到 95% 以上。

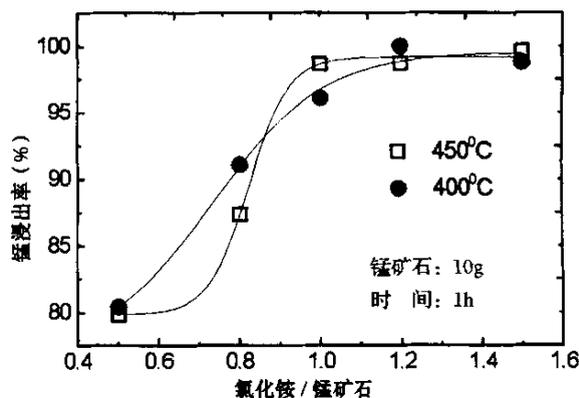


图 3 氯化铵用量对锰浸出率的影响

Fig. 3 Influence of the dosage of ammonium salt on manganese leaching rate

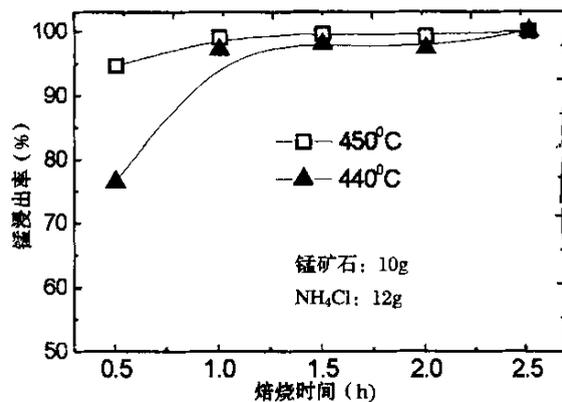


图 4 焙烧时间对锰浸出率的影响

Fig. 4 Influence of roasting time on manganese leaching rate

### 3.4 $\text{NH}_4\text{Cl}$ 循环使用实验

称取 10g 广西某锰矿的碳酸锰精矿与 12g 蒸发结晶得到的复用  $\text{NH}_4\text{Cl}$  在研钵中研磨混合均匀,放入 50ml 石英烧舟中,并在管式炉 450°C 下焙烧 1h。焙烧过程产生的气体采用真空引入上一次的浸出液,浸出液中锰吸收焙烧产生的氨气与二氧化碳后产生沉淀,待焙烧完成后,将吸收液过滤,滤饼干燥后得到锰精矿;5 次循环为一组,将 5 次吸收得到的滤液蒸发浓缩,加 5g 碳酸氢铵将锰沉淀完全,进一步蒸发浓缩结晶,可得到氯化铵固体,可作为下一次焙烧的配料。通过三组实验得到的结果见表 3。

表 3 低品位碳酸锰矿石富集循环实验结果

Table 3 Experimental result of concentration recycle of lower grade ore of manganese carbonate concentrate from low grade ore of manganese carbonate

循环次数	第一次					第二次					第三次				
锰精矿(g)	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
NH <sub>4</sub> Cl(g)	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12
浸出率(%)	98	99	92	97	96	98	99	98	98	98	96	97	98	98	98
沉淀率(%)	93	94	92	93	93	89	90	97	97	95	98	92	88	91	94
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 消耗量(g)	3					4					5				
NH <sub>4</sub> Cl 回收量(g)	65					68					64				

## 4 结论

采用氯化铵焙烧法富集回收碳酸锰矿石中的锰,焙烧优化工艺条件为氯化铵用量为碳酸锰矿石重量的 1.0~1.2 倍,氯化反应温度为 400 C~450 C,氯化反应时间为 1~1.5h。在此条件下锰的浸出率可达 95% 以上。循环实验表明,焙烧过程分解产生氨气与二氧化碳可使氯化锰溶液沉淀并得到锰精矿(锰含量大于 50%),锰的回收率可达到 90% 以上,锰的损耗主要在排放的浸渣中,而吸收沉淀中为未回收的锰,留在滤液中,蒸发后进入回收的氯化铵中,在体系中积累。本工艺通过蒸发吸收液的滤液回收氯化铵,作为焙烧的配料,整个系统可形成闭路循环,除少量的废渣排放外,无废气及废水产生。因此,不会对环境产生污染,是一种值得发展的绿色新工艺。

### 参考文献:

[1] 国土资源部矿产开发管理司编. 中国矿产资源主要矿种开发利

用水平与政策建议[M]. 冶金工业出版社,2002,25-45.

- [2] 张先觉. 我国锰矿资源开发利用的现状及其前景[J]. 中国矿业, 1999,17(1):7.
- [3] 孙家富. 中国锰矿的现状与展望[J]. 地质与勘探,1997,33(3):8
- [4] 温英,李建明,胡邦成. 我国锰矿石选矿技术及发展[J]. 中国矿业,1998,16(1):52.
- [5] 潘其经,周永生. 我国锰矿选矿的回顾与展望[J]. 中国矿业, 2000,18(4):1
- [6] Elsherief, A. E. Study of the electroleaching of manganese ore [J]. Hydrometallurgy,2000,55(3): 311
- [7] Berg, K. L. Kinetics of manganese ore reduction by carbon monoxide [J]. Metallurgical and Materials Transactions B, 2000,31(3): 477
- [8] Sutyryn, Yu. E. Carbonate ores - The raw-materials base for manganese in Russia[J]. Metallurgist,2002,46( 9-10): 297.
- [9] Ishak, Rodney J. Kinetics of gaseous reduction of manganese ores[J]. International Symposium: Metallurgical and Materials Processing: Principles and Technologies, San Diego, CA, United States,2003(1): 63.
- [10] Pagnanelli, F.; Garavini, M.; Veglio, F.; Toro, L. Preliminary screening of purification processes of liquor leach solutions obtained from reductive leaching of low-grade manganese ores [J]. Hydrometallurgy,2004, 71( 3-4): 319.

## A GREEN CHEMICAL PROCESS OF ENRICHING AND RECOVERING MN FROM LOW GRADE ORE OF MANGANESE CARBONATE

LI Fu-ping<sup>1,2</sup>, ZHU Guo-cai<sup>3</sup>, TIAN Jun<sup>4</sup>

(1. China University of Geosciences(Beijing), Beijing 100083;

2. Guilin Research Institute of Geology for Mineral Resources, Guilin 541004, China;

3. Institute of Nuclear and New Energy Technology, Tsinghua University, Beijing 102201, China;

4. Application Chemistry Institute, Jianxi Academy of Sciences, Nanchang 330029, China)

**Abstract:** The ammonium salt roasting method is proposed to enrich and recover Mn from low grade ore of manganese carbonate. It included a process of mixing the ore with NH<sub>4</sub>Cl by ball milling, roasting this mixed ore in pipe stove at 450 C for one hour and leaching the calcine with hot water to obtain MnCl<sub>2</sub> solution. Further, manganese is precipitated by NH<sub>3</sub> · H<sub>2</sub>O and CO<sub>2</sub> released from roasting process, washing and drying to get concentrated manganese ore. The NH<sub>4</sub>Cl obtained by vaporizing the filtrate solution can be reused for the ammonium salt roasting process. The result indicates that Mn recovery rate can be reached to be more than 90%. This method is considered to be a green chemistry process to enrich and recover Mn from low grade ore of manganese carbonate.

**Key Words:** chemical beneficiation, manganese carbonate, ammonium salt, enrich, green chemistry process