

低品位碳酸锰矿铵盐焙烧富锰工艺研究

靳晓珠¹, 杨仲平¹, 陈祝炳¹, 马亚君²

(1. 桂林矿产地质研究院, 广西 桂林 541004; 2. 浙江绍兴平铜集团, 浙江 绍兴 312050)

摘要:研究了铵盐焙烧法处理低品位碳酸锰矿的工艺条件, 确定最佳条件为: 矿石: 氯化铵 = 1: 1 ~ 1.2, 400 ~ 450℃焙烧 60 ~ 90 min。焙砂用 60 ~ 90℃热水浸取 10 ~ 20 min, 液固比为 5: 1 ~ 10: 1, 在此条件下, 锰浸出率 > 90%, 浸出液经沉淀干燥后得到 Mn > 50% 的锰精矿。

关键词:低品位碳酸锰矿; 富集; 铵盐; 焙烧

中图分类号:TD925.6 **文献标识码:**A **文章编号:**1002-4336(2006)01-0028-03

我国已累计探明锰矿储量 6.4 亿 t, 居世界第四位, 平均锰品位约为 21%, 其中富矿仅占全国总储量的 6.43%, 贫锰矿占 93.6%。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^[1]。随着多年的开采, 我国锰矿富矿资源锐减, 尤其是近年来钢铁产业的飞速发展, 加剧了锰矿石的供需矛盾, 使我国一跃成为锰矿石进口大国, 2003 年进口为 286 万 t, 2004 年进口锰矿达到 370 万 t。

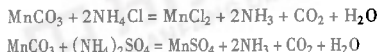
对于低品位碳酸锰矿的富集, 目前国内主要采用机械选矿法, 由于我国贫锰矿品位较低, 矿石结构复杂, 矿石粒度较细, 机械选矿法效果并不理想, 锰品位仅提高 5% 左右^[2]。国外近年来在这方面也做了不少工作, 尚未形成回收率高、污染少的工业技术。如电浸法, 在往碳酸锰矿石通电的同时加热至 700 ~ 1 100℃, 以提高锰矿石品位^[3]; 俄罗斯专家用 radiometric 法, 把品位较低的碳酸锰矿提高到 31% ~ 32%^[4]; 还有的在实验槽底部充入 CO 气体, 并保持温度在 900 ~ 1 100℃, 对微细粒锰矿石开展回收试验^[5]; 另有热液浸取法等。这些都是对碳酸锰矿开发利用的探索性研究, 从国内外碳酸锰矿利用的发展趋势来看, 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。

本文以我国广西某地的低品位碳酸锰矿为研究对象, 对不同铵盐焙烧低品位碳酸锰矿的反应条件进行了试验, 结果表明, 对含锰 20% 左右的碳酸锰

矿, 经氯化铵焙烧一浸出后, 90% 以上的锰转化为可溶性锰盐, 浸出液经沉淀干燥后, 得到含 Mn > 50% 的锰精矿, 为低品位碳酸锰矿的合理利用提供了新的思路。

1 方法原理

本研究采用铵盐焙烧法处理低品位碳酸锰矿, 是基于氯化铵或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 实验部分

2.1 主要仪器和试剂

马弗炉; 管式炉; 真空抽滤装置; 硫酸铵(化学纯); 氯化铵(化学纯); 碳酸氢铵(工业级)。

2.2 实验方法

2.2.1 原料分析 对采集的矿样进行了化学成分及物相分析, 结果表明, 该矿是以菱锰矿为主的高硅低铁锰矿, 在结构上主要由致密块状、豆状碳酸锰矿物的胶结物组成, 其化学成分及锰的物相分析结果见表 1、表 2。

2.2.2 实验步骤 称取 10 g 低品位碳酸锰矿石(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, 在一定温度下焙烧。将焙砂用热水浸出, 过滤, 用高氯酸氧化-硫酸亚铁铵

收稿日期: 2005-10-22

基金项目: 广西科技厅资助项目(桂科能 0443001-3)

作者简介: 靳晓珠(1962-), 女, 广西桂林人, 高级工程师, 主要从事矿物分析方法及综合利用研究。电话: 0773-5839219, 传真: 0773-5839215, E-mail: jinxz1202@sina.com。

表1 锰矿石化学成分(质量分数)/%

元素	含量	元素	含量/%
Mn	22.09	MgO	1.54
Fe	6.24	P	0.016
Al ₂ O ₃	3.06	S	0.13
SiO ₂	24.96	Co	0.015
CaO	6.79	Ni	0.020

表2 锰矿物相分析结果

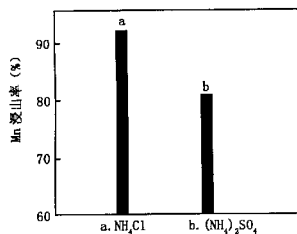
矿物	Mn含量/%	矿物含量/%
菱锰矿	15.43	70.23
锰方解石	4.38	19.94
硅酸锰	1.33	6.05
褐锰矿	0.75	3.41
软锰矿	0.08	0.37
合计	21.97	100

滴定法分析浸出液及浸渣中锰含量,计算锰浸出率。

3 结果与讨论

3.1 不同铵盐焙烧对锰浸出率的影响

实验条件:将矿石与铵盐按1:1.2比例混合后,于400~450℃高温下焙烧1h。分别试验了氯化铵和硫酸铵对低品位碳酸锰矿石的分解效果,结果表明,在相同条件下,氯化铵分解效果明显优于硫酸铵(见附图)。因此,本实验选择氯化铵为焙烧剂。



附图 不同铵盐焙烧对锰浸出率的影响

3.2 氯化铵用量的影响

实验表明:当氯化铵用量不足时,随着氯化铵用量的增加,锰浸出率迅速增大,当氯化铵用量为矿石质量的1.2倍时,锰浸出率基本稳定在90%左右,因此,本实验选择氯化铵用量为矿石:氯化铵=1:1~1.2。

3.3 焙烧温度的影响

实验表明:在300~450℃范围内,锰浸出率随温度升高而增大,当温度为450℃时,锰浸出率为

91.69%。在500~600℃范围内,锰浸出率反而随温度升高而降低。初步推断为:反应形成的氯化锰在空气中继续加热时,部分被反应过程中生成的水所分解,释出HCl,形成Mn₂O₄。因此,本实验选择焙烧温度为400~450℃。

3.4 焙烧时间的影响

矿石中锰的转化率随焙烧时间增加而加大,至60min达最大,60~150min为一平台,本实验选择焙烧时间为80min。

3.5 反应条件的确定

对于广西某地的低品位碳酸锰矿石,采用铵盐焙烧的最佳条件为:氯化铵用量为矿石质量的1~1.2倍,400~450℃高温下焙烧60~90min。在此条件下,锰浸出率为91.2%。

3.6 焙砂的处理

焙砂用60~90℃热水浸取10~20min,液固比为5:1~10:1。浸出液经抽滤后加入适量碳酸氢铵使锰沉淀完全,过滤、干燥后得到锰精矿(Mn>50%)。

3.7 废气的处理

由于NH₄Cl本身在340℃以上会发生分解反应,在焙烧过程中除与锰矿石发生反应生成NH₃和CO₂外,尚有部分NH₄Cl分解,产生NH₃和HCl,对设备造成一定的腐蚀,且不利于环保。若能对焙烧废气进行回收,则可望形成一条全新的清洁生产工艺路线。

采用管式炉焙烧进行了废气的回收试验:将反应生成的气体导入上一次的浸出液,浸出液中的Mn²⁺与NH₃和CO₂反应生成MnCO₃和Mn(OH)₂混合物,加入适量碳酸氢铵使锰沉淀完全,离心过滤,干燥后得到锰精矿。试验结果表明,废气的回用不影响锰的沉淀,且可减少碳酸氢铵的用量,降低成本。

4 结论

本研究采用氯化铵焙烧处理低品位碳酸锰矿,矿石:氯化铵=1:1~1:1.2,于400~450℃高温下焙烧60~90min,焙砂用60~90℃热水浸取10~20min,液固比为5:1~10:1,锰浸出率>90%,浸出液经沉淀、过滤、干燥后得到Mn>50%的锰精矿。焙烧过程中产生NH₃和CO₂可用于沉淀上一次的浸出液中的锰,在提倡清洁生产的今天,无疑具有良好的发展前景。

(下转第42页)

- 国锰业,1989,(5):39-46.
- [12] 袁明亮,梅贤功.软锰矿两矿法选择性浸出[J].中国锰业,1996,16(3):22-25.
- [13] 王燕明,毛兴明.软锰矿湿法生产硫酸锰的研究[J].云南化工,1993,(4):7-9.
- [14] 尹朝辉,阳海燕.软锰矿与硫铁矿直接浸出法在炼锌中的应用研究[J].中国锰业,2000,18(1):33-35.
- [15] 袁明亮,邱冠周.软锰矿直接还原浸出的研究[J].矿产综合利用,2000,(5):4-7.
- [16] 王长兴.软锰矿直接酸浸法生产硫酸锰的工艺探讨[J].江西冶金,1996,16(6):25-28.
- [17] 杜冬云,刘建平.湿法生产硫酸锰的几个化学问题[J].中国锰业,1994,12(5):29-31.
- [18] 董丽华.氧化锰的还原浸取技术[J].中国锰业,1994,12(5):45-46.
- [19] 谭红翔.氧化锰矿直接浸出制备硫酸锰的几个影响因素[J].1994,12(1):52-54.
- [20] 梅光贵,钟竹前.硫铁矿(FeS_2)与 MnO_2 浸出的热力学与动力学分析[J].中国锰业,2004,22(1):15-17.
- [21] 宁孝生,尹淑霞.氧化锰矿还原浸出研究[J].中国锰业,1995,13(4):33-36.
- [22] 吴积权.硫铁矿(FeS_2)与二氧化锰矿浸出的工艺实践[J].中国锰业,2004,22(3):40-42.
- [23] 丁楷如,余盈霞.锰矿开发与加工技术[M].长沙:湖南科学技术出版社,1992.
- [24] 江元生.结构化学[M].北京:高等教育出版社,1997,236.
- [25] 谭立群.硫酸锰厂新工艺的设计[J].中国锰业,2000,18(4):33-35.

Some Technical Problems on Soaking Methods of MnO Ore

LU Zong-liu^{1,2}, DU An-zhi²

(1. Geology & Environment engineering College of CSU, Changsha, Huana 410083, China;

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

Abstract: This article thinks that the way of soaking out by using two kinds of ore (two kinds of ore means sulphur iron ore and ferric oxide ore) is applied in production. It analyses the limited factor of oxidized ability of Fe^{3+} in above two kinds of ore. The author discusses about the different reasons in different areas of usage of pyrite's quantity and puts forward a new technology amended from traditional technology.

Key words: soaking in two kinds of ore; sulphur iron ore; ferric oxide ore; technology

(上接第29页)

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,2002.114.
- [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):52-58.
- [3] Elsherief, A. E. Study of the electroleaching of manganese ore [J]. Hydrometallurgy, 2000, 55(3):311.
- [4] Berg, K. L. Kinetics of manganese ore reduction by carbon monoxide[J]. Metallurgical and Materials Transactions B, 2000, 31(3):477.
- [5] Sutyryn, Yu. E. Carbonate ores - The raw - materials base for manganese in Russia[J]. Metallurgist, 2002, 46(9-10):297.

A Study on Enriching Manganese by Roasting Low-grade Manganese Carbonate Ore with Ammonium Salt

JIN Xiao-zhu¹, YANG Zhong-ping¹, CHEN Zhu-bing¹, MA Ya-jun²

(1. Guilin Research Institute of Geology for Mineral Resources, Guilin, Guangxi 541004 China;

2. Shaoxing Pingtong Group Co., Ltd, Shaoxing, Zhejiang 312050 China)

Abstract: A process of enriching manganese was investigated. The best conditions were obtained. It shows that when roasting the mixture of ore and NH_4Cl (1:1~1:1.2) in muffle for 60~90 min at 400~450°C, and leaching the calcine with 60~90°C hot water for 10~20 min(L:S=5:1~10:1), the Mn recovery is higher than 90%. The Mn^{2+} can be precipitated by NH_3 and CO_2 released from roasting process. After filtering and drying, the manganese concentrate was prepared(Mn > 50%).

Key words: low-grade manganese carbonate ore; enriching; ammonium salt; roasting