

低品位锰矿处理现状

广州钢材厂 邹学功 仇芝蓉

·摘要· 本文就处理低品位锰矿的各种方法进行叙述。用轧钢厂所排出的酸性洗液浸出低品位锰矿，可综合利用贫锰矿资源，减少废液对环境的污染，并将有可观的经济效益。

·关键词· 低品位锰矿 锰冶金 酸洗废液 环境保护

Present conditions of low grade Manganese ore treatment

Zou xuegong

Abstract: This article describes in detail different ways of treating low grade Manganese ore. One of them is to soak the low grade Manganese ore with the acid liquid discharged from the steel rolling mill. By this way, we will not only make comprehensive use of the low grade Manganese ore, reduce the pollution of the waste liquid to the environment, but also will get appreciable economic profits.

Keywords: low grade Manganese ore, Manganese metallurgy, waste liquid after pickling, environment protection.

1. 前言

锰以各种化合物形式广泛分布于自然界中。自从1770年被人从含水软锰矿中发现以来^[1]，人们用各种方法生产金属锰，锰合金，及锰的化合物，广泛用于工农业及军事等方面。

用湿法冶金的方法从含锰原料中提出锰，十九世纪末就有人研究过，距今已有近百年的历史，在此期间，随着科学技术的进步，生产设备的不断更新，各种处理锰矿石的传统工艺已得到很大程度的改进，但也随着对锰矿的开采，使得富矿资源日益贫乏，如何采用化学冶金方法处理贫锰矿，综合利用锰矿资源，这是一个很吸引人的研究方向，特别是就我国实际情况而言，富锰矿占总储量的小部分，约为9.6%，大部分为贫锰矿，综合利用贫锰矿资源的研究课题则越来越显重要了。

采用化学方法，应用化学试剂处理贫锰矿石提取锰的方法有很多，主要是选择适当的化学试剂使矿石中的锰转变为可溶性的形态进入溶液，与脉石矿物分离，然后净化溶液除去与锰一起溶解的杂质Fe、Al、Si、P、Cu、Co、Ni等，最后用电沉积、沉淀或结晶等方法制取所需的锰产品，如电解锰、氧化锰和各种锰

盐。处理贫锰矿石的化学方法可以按照浸出过程中所形成的可溶性锰盐进行分类，如硫酸盐法、硝酸盐法、氯化盐法、氨基甲酸盐法等。其中每一类方法又可按照所用试剂的不同进一步加以区分。

2. 处理低品位锰矿的方法

2.1 硫酸盐法

在硫酸盐法中，可直接用硫酸对碳酸锰矿或经过还原的氧化锰矿进行浸出^[2]，这种方法是处理锰矿石最传统的湿法冶金方法，对于即有高价又有低价锰的中间锰矿石，如褐锰矿、黑锰矿可以用硫酸—亚硫酸联合浸出，对于二氧化锰矿可直接用亚硫酸浸出，用SO₂浸出软锰矿的工艺特点是用MnO₂矿浆作吸收剂，吸收溶于水的SO₂气体，直接转化为硫酸锰和连二硫酸锰，连二硫酸锰不稳定，遇热分解，离解为MnSO₂和SO₂；美国矿业局E.S.Leaver曾报道，在相当低的温度下，二氧化硫通过两个旋转圆筒逆流通过低品位矿浆生产硫酸锰溶液；R.Blumberg和T.D.Morgan在较高的温度下做过同样的试验，生产出的硫酸盐溶液中只含有很少量的铁，并且没有亚硫酸锰和连二硫酸离子；M.A.Hanna公司的一个子公司锰矿公司于

1943到1944年将日处理锰矿1000吨的工厂投入生产,在反应塔内用 SO_2 浸出锰矿,由于里面反应复杂,以及设备等问题,不能生产足够纯的产品,在达到其设计能力50%时而关闭;化学工程公司发明了一种化学处理方法,在氧存在和高压下用二氧化硫浸出锰矿石矿浆,以此来提高浸出率和氧化连二硫酸,从溶液中回收硫酸锰,并且烧结为氧化物和二氧化硫,产出的二氧化硫可在系统中循环使用;利用二氧化硫浸出海底锰结核在国外有相当多的文献报道,用二氧化硫处理锰结核除了能提取锰还能回收其中的镍、钴、铜等多种有价金属。

利用二氧化硫浸出软锰矿在国内也有研究,长沙化工厂用软锰矿吸收硫酸生产过程中尾气中的二氧化硫,用湿法制成成品硫酸锰,其生产过程是,首先用四层衬铅泡沫塔吸收 SO_2 废气,再将料浆净化,析晶,母液处理,由离心分离机出来的粉状结晶进入干燥炉于 $400\sim 500^\circ\text{C}$ 干燥,其产品达到一级品要求,实践证明,软锰矿含量为45~60%,粒度-100目,二氧化硫含量对 SO_2 吸收影响不大,尾气中含 SO_2 的浓度为0.4~0.5%,矿浆固液比为1:4,温度为 $70\sim 80^\circ\text{C}$,锰的浸出率达90%,二氧化硫的浸出率达97%,排放废气中含 SO_2 在0.03%以下,完全符合环境保护要求;南宁铝厂采用软锰矿吸收炼铜车间铜精矿沸腾炉排放的 SO_2 烟气生产金属锰;云锡公司在生产锡矿中伴随生产大量的锰结核,由于锰结核中的锰主要以锰土状态存在,并含有铅,采用机械选矿收效不大,通过多年的研究实践,证明利用二氧化硫浸出锰并综合回收铜,效果良好。

利用软锰矿吸收有色冶炼厂和一些化工厂所排出的含有二氧化硫的烟气,这些方法具有流程简单综合利用合理,有利于环境保护等优点。但该工艺存在的主要问题是原料消耗大,由于废气中的二氧化硫浓度一般较低,故浸出时间长,生产效率低。

早在1940年,美国曾用二氧化硫、氯化

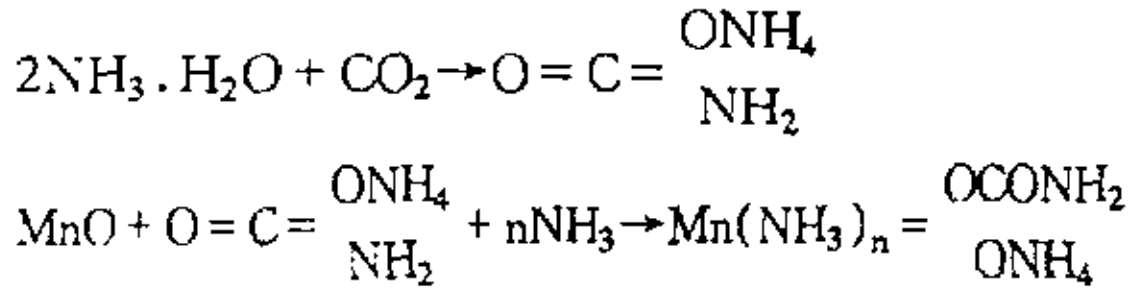
钙浸出软锰矿,生成氯化锰,后来在这试验基础上加以改进,加入石灰,便发展了连二硫酸法的新工艺,基本原理为将锰矿粉配成矿浆,在浸出槽中通入二氧化硫,生成硫酸锰及连二硫酸锰,硫酸钙与残渣一起过滤除去,滤液中加入石灰乳,得到氢氧化锰产品沉淀,过滤后的滤液含有连二硫酸钙,可循环使用。1949年,美国进行了该生产工艺的扩大试验,美国矿业局于1951年到1953年,对阿提拉里矿山含锰为10%的贫锰矿进行了连二硫酸钙法的半工业试验,其处理能力为每日535公斤氢氧化锰产品,最终精矿含锰55~60%,锰回收率为89%^[3];前苏联米哈诺布选矿设计院于1959年对恰图拉和尼科波尔的锰矿泥用连二硫酸法处理的结果表明,可获得含锰为52~61%的氢氧化锰精矿,锰的回收率为83~84%。国内对连二硫酸法也做了大量研究工作,1964~1965年对氧化锰矿——松软锰进行了一系列的试验,并做了投料为500公斤的半工业试验,试验室与半工业性试验结果基本一致,当原矿含锰23%左右时,可获得含锰54~60%的锰精矿,锰的回收率为84~85.3%;应用连二硫酸钙法对云锡锰结核进行半工业试验,当处理含锰20%的锰结核时可获得含锰60%的锰精矿;贵州贫氧化锰矿含锰8.55~26%,采用连二硫酸法处理后,精矿含锰可达51.87~54.14%,回收率为78.83~78.70%。

连二硫酸钙法所得的产品纯度高,杂质少,可作为冶炼金属锰和中低碳锰铁的优质原料,且生产成本较其它化学处理方法低,是一种较有前途的处理方法。

2.2 氨基甲酸盐法

氨基甲酸盐法能很好地处理贫锰矿,据报道^[4]K.M.leute于1943年转让了一项专利给Electro Manganese Corp.,美国矿业局的R.S.Dean于1956年获得一项改进专利,美国矿业局并且进行了中间扩大实验,后来被Manganese Chemicals Corp.发展成为工业生产规模,起初氧化锰矿破碎为-3/4寸,在

450℃的温度下，用含有饱和水蒸汽的一氧化碳在培烧炉内将二氧化锰还原为一氧化锰，将矿石中的铁转变为 Fe_3O_4 ，还原矿磨成 -30 目，用含氨 18mol/l 和二氧化碳 3mol/l 的溶液浸出，矿石中的 Fe_3O_4 不溶解，锰则按照下式发生反应：



浸出的温度应控制在不能使生成的络合物分解为宜，净化的清液，直接用蒸汽加热以除去氨，使得锰络合物分解并析出碳酸锰和氨气，氨气用水吸收并加入二氧化碳可循环使用，碳酸锰可用于制造各种化学产品，也可烧结为冶金用锰原料。

2.3 硝酸盐法

美国矿业局曾广泛地研究采用二氧化氮浸出二氧化锰粉矿浆^[5]最后锰以硝酸锰形式回收，并加热分解为二氧化锰和二氧化氮，二氧化氮气体可循环使用，所得到的二氧化锰几乎达到化学纯；E.S.Nossen 发明了一种类似的工艺，矿石中的锰首先还原为氧化亚锰，再用硝酸浸出；Bethlehem Steel Co. 的 E.B. Monke 则采用硝酸—二氧化氮在高压釜中进行浸出过程；Bradley - Fitch CO. 的 Wilson Bradley 在 90℃ 时用硫酸铵浸出液处理锰铁矿，得到硫酸锰并回收释放出的氨气；A.T.Sweet 同样用硫酸铵浸出碳酸锰矿，浸出过程中释放出的氨气和二氧化碳形成碳酸铵用来处理含有硫酸锰的浸出液，锰以碳酸锰沉淀形式获得，硫酸铵则可循环使用；W.S.Stringhan 和 G.N.Summers 利用过量的铵盐在 450℃ ~ 550℃ 焙烧锰矿，放出的氨气和二氧化碳结合去沉淀生成的硫酸锰和氯化锰，或者单独沉淀氯化锰，使之变成碳酸锰沉淀，铵盐可循环使用。

2.4 氯盐法

利用氯盐法处理贫锰矿也是用得较多的方法，用盐酸浸出碳酸锰矿或者还原焙烧后的氧化锰矿是其中一种氯化物法，另一种是用氯气

直接对锰矿石进行氯化，前一种方法与用硫酸或者硝酸浸出的方法相似^[6]，后一种方法是在碳的存在下，对贫锰矿或含锰冶金炉渣用氯气氯化；有人在 25 ~ 175℃ (最好 75 ~ 90℃)，PH 值小于 1 的情况下用浓盐酸浸出海底锰结核^[7]，用盐酸浸出法^[3]加工海洋锰结核，在常温下，Ni、Co、Cu、Fe、Mn 等元素溶解，采用萃取法从浸出液中除去三氯化铁，经处理后可得到二氧化铁和盐酸，用金属锰处理去铁后的溶液并得到混合沉淀物，混合的沉淀物可在碳酸铵溶液中溶解并萃取回收铜和镍，然后从分级萃取后的精炼成品中萃取钴，置换沉淀后剩下的水溶液经过凝聚并回收二氧化锰，使用铝作还原剂，将其在 1273K 的温度下熔炼，得到金属锰，本方法不足之处是整个流程均需采用耐腐蚀材料，但由于此法可回收和两次利用盐酸，从而较硫酸法更为经济；前苏联学者也曾在碳酸锰矿石处理工艺过程中用盐酸浸出锰。

I.P.Whitehouse 和 M.E.Graham 转让了一项专利给 Republic Steel Corp.，用水蒸汽和氯化氢气体的混合物去氯化锰矿石中的锰，锰以氯化物的形态浸出，相对地分离铁；W.E.Morshall 转让了一项专利给 Armco Steel Corp.，这个方法是在 980℃ 的高温下，利用氯化氢气体氯化锰和铁，并使之挥发出来；还有好几种方法可以用来分离这些金属化合物，R.T.Mcmillon, T.L.Turner 和 J.E.Conley 对于固体氯化剂例如 $CaCl_2$ 作了广泛研究，将固体 $CaCl_2$ 与矿石在 1000℃ 下混合，锰和铁变成氯化物，用湿法冶金的方法将其分离；有人将 MnO 或 $MnCO_3$ 与 $CaCl_2$ 混合，在 900℃ - 1200℃ 温度下，在实验室规模大的反应器内进行反应，发现当温度达到 1100℃ 时， $MnCl_2$ 挥发较大，但 $CaCl_2$ 挥发也随之增大，当添加 SiO_2 并将温度降至 950℃， $CaCl_2$ 蒸汽压下降很多，而碳酸锰在 950℃ 与 $CaCl_2$ 反应，这个反应进行比较好，一些铁、锰和 $CaCl_2$ 被挥发出来，冷凝的蒸汽在 $MgCl_2 - NaCl - KCl$ 熔盐熔池内保持 500℃，通过电解可从熔盐中回收 99.9% 的锰；利用氯化盐法处理贫锰矿及海底

锰结核, 在很多资料中都有报道。

2.5 软锰矿直接浸出法

现在国内有好几个厂家采用黄铁矿与硫酸直接浸出软锰矿制备硫酸锰或电解二氧化锰^[8], 桂阳电解锰厂采用软锰矿和黄铁矿为原料, 常压硫酸浸出生产一水硫酸锰, 首先将软锰矿和黄铁矿分别磨成100~200目的矿粉, 将水和硫酸先加入化合桶, 通蒸汽加热使温度升到70~90℃, 加入所需的MnO₂、FeS矿粉, 浸出3~4小时, 分析铁离子合格后进行液固分离, 再用MnCO₃或石灰水中和, 冷却除去钙镁然后再过滤, 可得到合格的硫酸锰溶液, 直接蒸发得到合格的一水硫酸锰产品, 用这个方法处理锰矿石。

2.6 硫酸亚铁——硫酸还原浸出法

用轧钢厂酸洗废液浸出贫锰矿是一种研究较多的方法, 钢铁厂生产规模巨大, 产出的酸洗液数量很多, Richard.D.Hoak和James Coull利用酸洗废液处理从品位14.7%到26.9%的氧化锰矿, 锰的回收率可达98%^[9]; 用亚铁处理软锰矿, 氧化过量的亚铁离子, PH值至5~5.5, 沉淀Fe(OH)₃, 可得到一水硫酸锰产品; 印度的S.C.Das, D.K.Sahoo和P.K.Pao对用硫酸亚铁浸出二氧化锰有比较详细的研究, 用硫酸亚铁浸出软锰矿, 在温度为90℃时, 浸出时间为一小时, 锰浸出率为90%以上, 当加入一定量的硫酸, 可防止胶体的生成; 用酸洗废液处理二氧化锰矿是一种有相当广阔前程的方法。

2.7 细菌冶金法

利用细菌从锰矿石中浸出锰, 国内外都有相当多的报道^[10], 五十年代, 美国矿业局的Perhims用芽孢杆菌对内华达州和明尼苏达州的低品位锰矿的四个矿样进行锰的浸出研究, 平均浸出率为97.5%, 并于1962年发表了扩大试验报告, 试验规模为203~360公斤矿样; 日本学者从1962年开始用氧化硫杆菌浸出锰, 浸出的矿石含有部分碳酸锰, 在细菌浸出液中加入硫磺粉作为细菌能源, 使锰矿石中的锰呈可溶性硫酸锰溶浸出来, 锰浸出率达97%;

1979年, 毛矩凡等人利用氧化亚铁硫杆菌把硫酸亚铁氧化成硫酸高铁用于浸出硫酸锰和菱锰矿, 对于在矿山开展贫锰矿的利用和低二氧化硫的综合利用, 消除公害等进行了新尝试; 近十年来, 美国、前苏联、印度等国学者开展了异养微生物浸锰, 将其还原成易溶于水的二价锰, 有的异养菌可以产生有机酸使氧化锰转变为离子状态或金属有机络合物进入溶液, 以达到浸出目的, 有些学者认为锰结核的生物提取法比之非生物湿法冶金提取法的速度慢, 但生物法可以半连续性每天进行, 只要求比较少的能源和试剂, 成本低, 因此有工业生产的可能性, 但至今未见报导。

2.8 硫酸化焙烧法

处理矿石除了液相浸出也可以用硫酸化焙烧的方法将矿石中的锰转变为硫酸锰, 然后用水将其浸出^[11]。据报导用二氧化硫气体和空气混合去焙烧含锰矿石, 形成的硫酸锰用水浸出, 用固定床可提取75.62%的锰, 用沸腾床则只有65.70%, 其最佳条件是: 固定床粒度小于60目, 700℃, 二氧化硫为每分钟60毫升, 空气为每分钟340毫升, 焙烧的时间为120分钟; 沸腾床粒度小于10目、700℃、焙烧时间为40分钟, 二氧化硫流量每小时15升, 空气流量为每分钟85升。利用硫酸化焙烧处理贫锰矿, 可将矿石中的锰变成可溶性的硫酸锰, 而铁以不溶性的氧化铁形态存在, 这就可将焙烧矿直接用水浸出, 免去除铁工序, 直接生产硫酸锰或电解锰产品; 有人利用含2000ppmSO₂、3% O₂、10% H₂O, 剩下为N₂的废气处理锰结核, 铁的溶出相当低, 其它的金属如Mn、Cu、Ni、Co的溶出率为20~50%。有资料报道, 在400℃时, 用SO₂-O₂混合气体处理干燥的锰结核, 应用X射线分析可知锰、铜、镍、钴的氧化物都被硫酸化转变为相应的硫酸盐, 但矿石中的主要成分铁则没有硫酸化, 而由α-FeOH(针铁矿)转变为α-Fe₂O₃(赤铁矿), 因此铁就能与其它金属分离, 对氧化锰矿进行硫酸化焙烧时, 可直接加入黄铁矿或其它含硫剂。

2.9 其它化学方法

H.A.Hancock, D.J.Fray 利用碳或煤把二氧化锰溶于酸性溶液中^[12]，在碳或煤的存在条件下，矿石中的二氧化锰还原为二价锰，并溶于酸性溶液，这个反应对温度要求很强，最好接近于溶液的沸腾温度，锰的回收率可达到90%以上。

在糖或式淀粉存在下，酸浸氧化锰矿或锰结核可回收锰，10克含锰21.4%的锰结核，粒度小于100目，在糖浆存在下，用3M浓度的硫酸于90~100℃浸出60分钟，每克结核需要0.2克糖浆，Mn、Ni、Co、Cu的回收率几乎可达100%，铁的回收率也达98%，而不采用糖浆，则Mn、Ni、Co、Cu和Fe的回收率分别为51%、79%、36%、93%和72%。

J.C.Agarwal, H.E.Barner 等人用含有一价铜离子、氨、碳酸铵的海水溶液浸出锰结核发生的反应：

$$\text{MnO}_2 + 2\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+ + 2\text{NH}_3 + (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{MnCO}_3 \downarrow + 2\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+} + 2\text{OH}^-$$

生成的 $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ 与通入的 CO 发生下列反应

$$2\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+} + \text{CO} + 2\text{OH}^- \rightarrow 2\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+ + 2\text{NH}_3 + (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$$

总的反应为： $\text{MnO}_2 + \text{CO} \rightarrow \text{MnCO}_3$ ，亚铜离子在此反应中是一种中间产物，采用此法可将矿石中98%的锰还原为二价状态。

有人采用地下浸出法对地下二氧化锰矿进行直接浸出^[13]，采用地下浸出法可省去采矿作业过程，对节省成本是十分有利的。

在工业生产对苯二酚过程中，硫酸锰可作为一种副产品回收^[14]，此法是国外工业硫酸锰的主要来源之一，在生产对苯二酚过程中用软锰矿作氧化剂，使苯胺氧化对苯二酚，副产

品废液中含有硫酸锰、硫酸铵和游离酸，可用石灰中和其中的游离酸，过滤溶液，除去未反应的二氧化锰和硫酸钙等不溶物，蒸发溶液至饱和，结晶、干燥得硫酸锰产品。

3. 结语

综上所述，处理贫锰矿石的方法有很多，究竟采用何种方法，取决于经济效益，可根据所需处理矿石的种类和性质，矿石产地，各种化学试剂供应的情况和价格，以及所需求的种类加以选择；我国的钢铁产量规模巨大，轧钢厂排出大量的酸洗废液，充分利用这部分废酸处理氧化锰矿，能消除废酸对环境的污染，有利于环境保护，又能综合利用低品位锰矿资源，对于类似的情况应组织力量加紧研究，以期能够生产价廉质优的锰冶金化工产品。

参考文献

- [1] 锰合金冶金学 [西德] G. 福尔克特主编，喻辉译，上海科技出版社，1978年
- [2] V.O.Nwoko, Chem Age India 1980, 31 (3), 262-5, 269
- [3] “美国贫锰矿的连二硫酸处理法”，长沙黑色金属矿山设计院，《矿山设计报导》，1974.1
- [4] R.S.Dean, Min.Engng.4 (1), PP55-60 (1952)
- [5] L.D.Norman and R.C.Kirby, V.S.Bur Mines Inform.Circ.8160 (1963)
- [6] V.S.Patent.4, 150, 091
- [7] “用盐酸浸出法处理海洋锰结核”..中国锰业, 1989.3
- [8] “软锰矿-黄铁矿-硫酸直接浸出硫酸锰的反应原理”，中国锰业, 1989.5
- [9] Richard D.Hoak, James Coull, Chem.Eng.Progres 46, No.3, 158-62 (1950)
- [10] Thomas I.Mercz; JohnC.Madgwick, Proc., Australas.Inst.Min.Metan.1982, 283, 43-6
- [11] C.A.Vol.66; 107137q
- [12] H.A.Hancock, D.J.Fray, Trans - Inst.Min.Metall., Sect.C 1986. (march) C27, C34
- [13] C.A.Vol.79; 138810b
- [14] U.S.Pat.2, 043, 912 (June 9, 1936)

动态·简讯

抓管理，促效益

二冶轻片厂在今年1~2月份生产低潮中以精制改革为动力，抓管理，使低铁锌饼、锌带、铸晶锌板、铝合金板的销量有大幅度的增长，销售收入增加42万元。