

文章编号: 1004-0609(2005)04-0650-05

铁锰多金属矿综合利用新工艺^①

张小云, 田学达, 刘树根, 张萍萍

(湘潭大学 化工学院, 湘潭 411105)

摘 要: 以生物制剂 KZSH01 作为还原剂与铁锰多金属矿发生氧化还原反应, 研究了铁锰矿的细度和还原剂的含量对还原效果的影响, 考察了还原过程中温度和物相的变化, 探讨了 H_2SO_4 用量对 Mn 和 Zn 浸出效果的影响。结果表明: 生物还原剂 KZSH01 可使铁锰矿中 93.0% MnO_2 转化为 MnO , 90.0% Fe_2O_3 转化为 Fe_3O_4 ; Mn 和 Zn 的浸出率均大于 90.0%; Fe 的磁选回收率大于 85.0%, 79.0% Pb 和 82.5% Ag 富集在渣中。

关键词: 生物制剂; 铁锰矿; 还原剂; 磁选; 浸出

中图分类号: TF 111.13

文献标识码: A

Utilization technique of ferromanganese ore

ZHANG Xiaoyun, TIAN Xueda, LIU Shugen, ZHANG Pingping

(School of Chemical Engineering,

Xiangtan University, Xiangtan 411105, China)

Abstract: Biological agent KZSH01 was used as a reductant to deoxidize ferromanganese dioxide ore containing MnO_2 , Fe_2O_3 , Pb, Zn and Ag. The influence of the ore fineness and the reductant content on the deoxidization process was studied. The variety of temperature and content in deoxidization of the ore and H_2SO_4 dosage on the leaching effects of Mn and Zn were investigated. The results show that 93.0% MnO_2 and 90.0% Fe_2O_3 are deoxidized to MnO and Fe_3O_4 , respectively. The leaching rate of Mn and Zn are larger than 90.0%. The magnetic separation recovery rate of Fe is 85.0%, and 79.0% Pb and 82.5% Ag are concentrated in the residue.

Key words: biological agent; ferromanganese ore; reductant; magnetic separation; leaching

湖南道县后江桥矿为铁锰铅锌矿, 成矿面积 6.7 km^2 , 已探明的铁锰储量 2982 万吨, 其中富矿占 82%, 铅锌储量 68 万吨, 原生及氧化铅锌矿石储量 231.2 万吨, 主要金属元素为铁、锰、铅、锌、银。在该矿石中, 锰主要以软锰矿形式存在, 占总锰量的 96.88%; 铁主要以 Fe_2O_3 形式存在, 占总铁的 98.35%, 此矿为铁锰多金属矿的代表性矿床。

我国锰矿石的特征之一是高磷、高铁、高硅^[1, 2]。而道县后江桥矿为一大型低硫、低磷、低硅的优质碱性矿床。由于矿石中铁高锰低, 且含有其他多种有价金属, 其矿物学特性不同于一般的锰矿石, 因此对这类矿石的处理不能沿袭传统的软锰

矿加工方法, 应当寻找一种合理工艺, 综合回收矿石中的各种有用成分。一般而言, 当锰矿为软锰矿, 即锰主要以 MnO_2 存在时, 不论是冶金用锰还是化工用锰, 首先考虑的是将 MnO_2 还原。当以软锰矿为化工原料时, 还原工艺既可以采用湿法, 也可采用火法^[3~6]。火法工艺是传统的还原工艺, 以煤为还原剂, 实现 MnO_2 向 MnO 的转化; 湿法工艺主要以硫化矿(如黄铁矿、闪锌矿、黄铜矿等)、亚铁盐、 SO_2 和其它还原性有机物为还原剂, 在加温或常温工艺条件下制取硫酸锰^[7~11], 且这方面的工艺与理论研究都很多^[12, 13]。显然, 酸性条件下的湿法还原工艺不适合后江桥锰矿, 由于该矿中 Fe

① 基金项目: 湖南省科技厅科技计划重点资助项目(03SSY1011)

收稿日期: 2004-12-10; 修订日期: 2005-03-21

作者简介: 张小云(1971-), 女, 讲师, 硕士。

通讯作者: 张小云, 电话: 0732-8292469; E-mail: snowy@xtu.edu.cn

含量很高, 不仅要消耗大量硫酸, 而且难以回收金属 Fe。传统的富锰渣法也不适合这种矿石, 由于矿石中锰含量很低, 难以获得合格的富锰渣, 且生铁中由于含有 Pb 和 Zn 而使质量无法保证。国外报道用湿法工艺处理锰银矿石, 效果良好^[14], 但这种锰银矿与道县后江桥铁锰矿在矿石性质上区别很大。有研究认为采用竖炉电热分离和回转窑直接还原工艺, 可将道县后江桥矿的铁锰分离, 使锰得到富集, 并综合回收铅锌^[3, 15], 但该法终究未在生产中得到应用, 说明其可靠性还需进一步检验。

本研究以一种生物制剂 KZSH01 作为还原剂与软锰矿直接发生氧化还原反应, 并产生大量热能, 氧化还原反应放出的热量足以激发后续反应, 反应过程中, MnO₂ 转化为 MnO, Fe₂O₃ 转化为不溶于硫酸的 Fe₃O₄, Pb 和 Zn 以氧化物形式存在。以硫酸浸出时, Mn 和 Zn 进入浸出液, 磁选可回收 Fe₃O₄, Pb 和 Ag 进入渣中, 实现 Mn 与 Fe 分离并综合回收其他金属。

1 实验材料与方法

铁锰多金属矿试样取自湖南道县后江桥, 多元素分析如表 1 所列。

表 1 铁锰矿试样的元素分析

Table 1 Elements analysis results of ferromanganese ore	
Element	Content
Mn	13.42×10^{-2}
Fe	36.77×10^{-2}
Pb	4.50×10^{-3}
Zn	1.45×10^{-2}
Ag	4.92×10^{-6}
S	1.70×10^{-4}
Co	2.50×10^{-3}
P	2.20×10^{-4}
As	5.00×10^{-5}

生物制剂 KZSH01 为自研产品, 其基本原料为可再生有机物, 含纤维素、半纤维素、木质素, 经物理加工和生化处理后, 制成具有强还原性的固体颗粒, 其主要成分如表 2 所列。

实验在自制的反应器中进行, 采用厚 5 mm 的 304 不锈钢板制成长 20 cm, 宽 10 cm, 高 5 cm 的反应器。

表 2 KZSH01 试样的组分分析
Table 2 Analysis results of main component in KZSH01

Component	Content/ %
H ₂ O	5.83
Volatility	72.11
Ash	7.90
C	45.11
H	5.87
O	0.31
N	40.75

将铁锰矿试样磨至小于 77 μm, 与还原剂 KZSH01 按一定比例均匀混合, 在微量引燃剂作用下直接反应, 反应完毕后将产物迅速隔绝空气冷却, 用 30% 的硫酸搅拌浸出, 浸出完毕后过滤、洗涤, 用永磁磁选机从滤渣中分选 Fe₃O₄, 而 Pb 和 Ag 富集于磁选尾渣中。

2 结果与讨论

2.1 还原实验

2.1.1 还原剂与铁锰矿配比对还原效果的影响

取粒度小于 77 μm 的铁锰矿 100 g, 粒度小于 376 μm 的还原剂 KZSH01 为铁锰矿质量的 10%、15%、20%、25% 和 30%, 在反应器中反应 60 min, 分别测定反应产物中 MnO 和 Fe₃O₄ 的含量并计算转化率。图 1 所示为还原剂用量对转化率的影响。

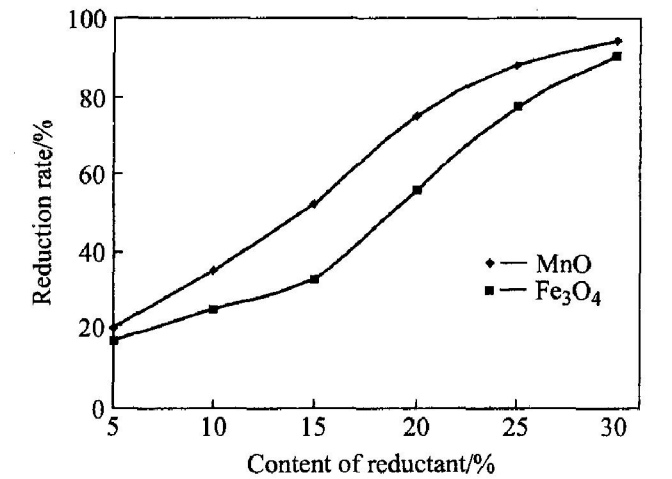


图 1 还原剂含量对转化率影响
Fig. 1 Effect of reductant content on reduction rate

由图 1 可知, 还原剂的含量直接影响还原效果。在本实验条件下, 当还原剂含量为 25% 时, 还原已进行得相当充分, 反应物料中 93.0% MnO_2 转化为 MnO , 90.0% Fe_2O_3 转化为 Fe_3O_4 。当还原剂继续增多时, 还原效果略有增加。考虑到还原剂 KZSH01 较廉价而且适当过量不会对后续工艺带来不利影响, 因此取还原剂的含量为 30% 为宜。

2.1.2 铁锰矿细度对还原效果的影响

铁锰矿的磨矿细度和还原剂的粒度对还原效果均有影响, 但前者影响显著, 而还原剂粒度为 50~376 μm 对还原效果的影响比较弱。因此, 进行细度实验时, 固定还原剂粒度小于 376 μm 考查不同磨矿细度下转化率的变化。实验中还原剂含量均为 30%, 反应时间为 60 min, 结果如图 2 所示。

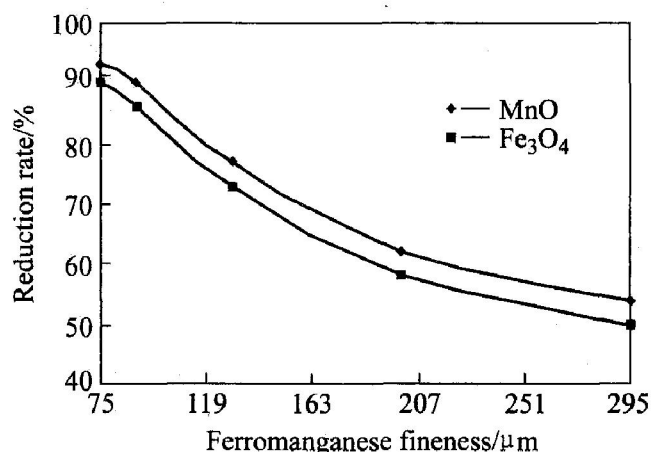


图 2 铁锰矿细度对转化率的影响

Fig. 2 Effect of ferromanganese fineness on reduction rate

从图中可看出, 当铁锰矿细度大于 295 μm 时, MnO_2 和 Fe_2O_3 的转化率均不超过 60%, 当细度达到 77 μm 时, MnO_2 和 Fe_2O_3 转化率可达 90.0% 以上。继续减小磨矿细度, 转化率还可增加。考虑过细的颗粒在生产中不容易实现, 认为细磨至 77 μm 即可。

2.1.3 还原过程中温度的变化

取粒度小于 376 μm 的还原剂 60 g, 细度小于 77 μm 铁锰矿 200 g, 在反应器中引发反应。图 3 所示为还原反应过程中混合物料表面温度与时间的关系曲线。

由图 3 可见, 随着反应的进行, 物料表面温度不断升高, 反应 40 min 后, 温度可达 500 $^{\circ}\text{C}$ 以上, 此温度可持续至 80 min, 再延长反应时间, 由于铁锰矿与 KZSH01 的氧化还原反应已进行完毕, 不再有反应热放出, 因此物料表面温度开始下降。

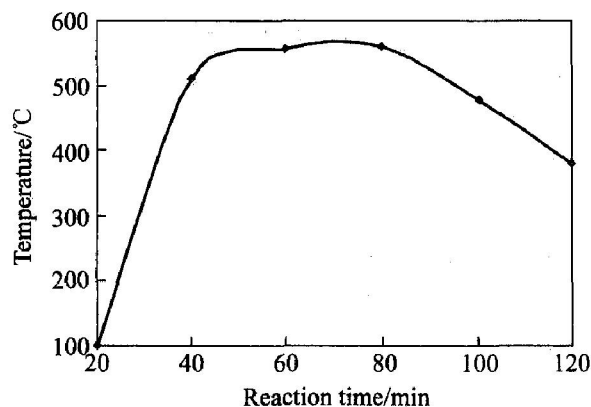


图 3 反应时间与物料表面温度的关系

Fig. 3 Relationship between reaction time and temperature

2.2 浸出实验

还原反应按上述反应条件进行, 反应 60 min 后, 反应物迅速用水喷淋并冷却, 将矿浆浓度调成 40%, 用 30% 稀 H_2SO_4 浸出, 浸出时间为 60 min, 浸出温度为室温。根据铁锰矿中 Mn 和 Zn 的含量计算 H_2SO_4 用量, 分别按理论量的 100%、110% 和 120% 添加 H_2SO_4 , 结果如表 3 所列。

表 3 H_2SO_4 用量对浸出效果的影响

Table 3 Effect of H_2SO_4 dosage on leaching rate

H_2SO_4 dosage/ %	Leaching rate/ %		pH of leaching liquid
	Mn	Zn	
100	73.25	70.60	3.50
110	92.60	90.88	2.20
120	93.54	91.37	1.50

由表可看出, H_2SO_4 用量可显著影响 Mn 和 Zn 的浸出率。当 H_2SO_4 用量为理论量的 100% 时, 由于矿物中其他酸溶性杂质消耗了一部分 H_2SO_4 , 使 Mn 和 Zn 浸出率偏低, 浸出液的 pH 值较高。过高的 H_2SO_4 用量也不必要, 会导致浸出液的 pH 值过低, 影响后续硫酸锰除杂调 pH 值。

2.3 磁选实验

从浸出液中分离和回收 Mn 和 Zn 产品后, 滤饼经洗涤后进入磁选作业, 回收 Fe_3O_4 。磁选实验在弱磁场永磁筒式磁选机中进行, 磁场强度为 20 A/m。由于 Fe_3O_4 为强磁性矿物, 磁选分离相当容易, 一次磁选即可得到品位为 69.50% Fe 的磁选精矿, 回收率为 85.0%, 结果如表 4 所列。

由表 4 可知, Pb、Ag 主要富存于尾矿中, 为

表 4 磁选实验结果

Table 4 Magnetic separation results			
Component	Magnetic concentrate	Tailings	Filtering cake
Fe	6.95×10^{-1}	14.430×10^{-2}	4.42×10^{-1}
Mn	2.00×10^{-2}	6.500×10^{-3}	1.38×10^{-2}
Zn	1.00×10^{-3}	2.100×10^{-3}	1.50×10^{-3}
Pb	1.50×10^{-3}	1.040×10^{-2}	5.60×10^{-3}
Ag	8.00×10^{-7}	1.245×10^{-5}	6.15×10^{-6}

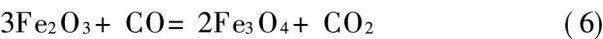
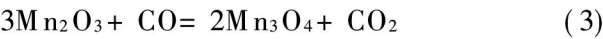
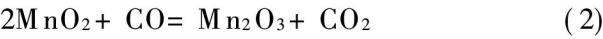
Pb、Ag 的回收创造了条件。但磁选精矿中的 Pb、Ag 含量也较高,是由于原矿中 Pb、Ag 以隐晶结构嵌布于铁锰矿中所致。将磁选精矿细磨至 50 μm,用稀 HCl 浸出 120 min,可使铁精矿中 Pb 含量降至 0.02%,从而得到合格的铁精矿。

3 机理探讨

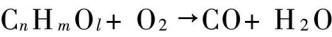
本研究工艺的关键在于使用生物制剂 KZSH01 作为还原剂,使铁锰矿中 MnO₂ 转化为 MnO, Fe₂O₃ 转化为 Fe₃O₄。在一定温度和合适的还原气氛下,锰氧化物与铁氧化物的还原过程相似,从高价氧化物到低价氧化物依次进行^[3]:



传统工艺以煤或焦炭作还原剂,C 和 CO 起还原作用,主要反应如下:



生物制剂 KZSH01 在引燃剂作用下,首先可与空气反应:



上述反应发生后,释放出大量热量,使体系温度逐步升高至 600 ℃左右,产生的还原性气体 CO (传统工艺用煤或焦炭燃烧产生还原性气体 CO),可导致反应(2)、(3)、(4)、(6)进行。由于反应体系没有外部加热,温度是靠自身反应热产生,因此温度仅能维持在 600 ℃左右,反应(5)、(7)、(8)不可能进行。反应在不同时间段的物相测定也可以证

实上述推论,结果如表 5 所列。

表 5 反应时间与反应体系物相变化

Table 5 Variety of reaction product content and reaction time				
Reaction time/ min	Content/ %			
	MnO ₂	MnO	Fe ₂ O ₃	Fe ₃ O ₄
20	10.65	8.71	26.26	25.54
30	8.52	10.46	18.38	33.20
40	6.39	12.00	13.13	38.30
50	3.20	14.81	9.45	41.88
60	1.50	16.20	5.25	45.95

由于传统工艺用煤或焦炭作还原剂,能耗高,燃烧产生大量 SO₂ 气体,污染环境;而生物制剂来自于再生资源生物质,因此用该生物制剂作还原剂,解决了能源和污染问题,且二者的基本还原反应原理相似。

4 结论

1) 生物制剂 KZSH01 可作还原剂,与铁锰多金属矿发生氧化还原反应,矿物中 93.0% MnO₂ 还原为 MnO, 90.0% Fe₂O₃ 还原为 Fe₃O₄。

2) 矿物经还原后,Mn 和 Zn 的硫酸浸出率大于 90.0%,Fe 的磁选回收率大于 85.0%,从渣中可综合回收 Pb 和 Ag。

3) 影响还原效果的主要因素是铁锰矿的细度和还原剂的含量,H₂SO₄ 用量是影响 Mn 和 Zn 浸出效果的主要因素。

REFERENCES

[1] 周柳霞. 我国锰矿山的开发现状及问题与建议[J]. 中国锰业, 2000, 18(1): 4-7.
ZHOU Lir-xia. Present situation and suggestion of chinese manganese mines exploitation[J]. China Manganese Industry, 2000, 18(1): 4-7.

[2] 谭柱中. 世界锰矿石深加工技术的发展[J]. 中国锰业, 1997, 15(4): 30-34.
TAN Zhur-zhong. Development of deep processing of manganese ore in the world[J]. China Manganese Industry, 1997, 15(4): 30-34.

[3] 任世觉. 工业矿产资源开发利用手册[M]. 武汉: 武汉工业大学出版社, 1993. 18-37.
REN Shir-jue. Industrial Minerals Resource Exploitation and Processing Handbook[M]. Wuhan: Wuhan

- Industry University Press, 1993. 18-37.
- [4] Recap Z, Mufide B. Recovery of MnSO_4 from low-grade pyrolusite ores, and of MnSO_4 and silver from manganese-silver ores [J]. Separation Science and Technology, 1996, 30(3): 477-486.
- [5] Abbruzzese C. Percolation leaching of manganese ore by aqueous sulfur dioxide [J]. Hydrometallurgy, 1990, 25(1): 85-97.
- [6] Vracar R Z, Cerovic K P. Manganese leaching in the FeS_2 - MnO_2 - O_2 - H_2O system at high temperature in an autoclave [J]. Hydrometallurgy, 2000, 55(1): 79-92.
- [7] 袁明亮, 梅贤功, 庄剑明, 等. 软锰矿两矿法选择性浸出 [J]. 中国有色金属学报, 1996, 6(3): 22-25.
YUAN Ming-liang, MEI Xian-gong, ZHUANG Jian-ming, et al. Selective leaching of manganese dioxide ore with two ore method [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 1996, 6(3): 22-25.
- [8] 贺周初, 彭爱国, 郑贤福, 等. 两矿法浸出低品位软锰矿的工艺研究 [J]. 中国锰业, 2004, 22(2): 35-37.
HE Zhou-chu, PENG A-guo, ZHENG Xian-fu, et al. A study on the two-ores method of leaching low grade pyrolusite [J]. China Manganese Industry, 2004, 22(2): 35-37.
- [9] 杨幼平, 黄可龙. 植物粉料——硫酸法直接浸出软锰矿的实践 [J]. 中国矿业, 2001, 10(5): 54-56.
YANG You-ping, HUANG Ke-long. Test of pyrolusite direct leaching in sulphuric acid with addition of plant powder as reducing agent [J]. China Mining Magazine, 2001, 10(5): 54-56.
- [10] 白玉兴, 张振伟. 中贫品位软锰矿直接还原为硫酸锰工艺研究 [J]. 无机盐工业, 2001, 33(6): 6-7.
BAI Yu-xing, ZHANG Zhen-wei. A study on middle-low grade pyrolusite direct reducing to manganese sulfate [J]. Inorganic Salts Industry, 2001, 33(6): 6-7.
- [11] Abou-El-Sherbini K S. Simultaneous extraction of manganese from low grade manganese dioxide ore and beneficiation of sulphur slag [J]. Separation and Purification Technology, 2002, 27(1): 67-75.
- [12] Acharya C, Kar R N. Studies on reaction mechanism of bioleaching of manganese ore [J]. Minerals Engineering, 2003, 16(10): 1027-1030.
- [13] Lee J Y, Kim S B. Characterization and reactivity of natural manganese ore catalysts in the selective catalytic oxidation of ammonia to nitrogen [J]. Chemosphere, 2003, 50(8): 1115-1122.
- [14] JIANG Tao, YANG Yong-bin. Simultaneous leaching of manganese and silver from manganese-silver ores at room temperature [J]. Hydrometallurgy, 2003, 69(1-3): 177-186.
- [15] PENG Jie-hui, LIU Chun-peng. Kinetics of leaching sphalerite with pyrolusite simultaneously by microwave irradiation [J]. Trans Nonferrous Met Soc China, 1997, 7(3): 152-154.

(编辑 李艳红)