

# 高磷菱锰矿焙烧-氨浸实验研究<sup>①</sup>

王 杨, 伍成波, 岳 林, 毛 宁, 黄 云, 张高鹏

(重庆大学 材料科学与工程学院, 重庆 400044)

**摘 要:** 采用焙烧-氨浸工艺对重庆城口地区的高磷菱锰矿进行脱磷提锰研究, 在热力学分析的基础上, 考察了焙烧温度、焙烧时间对高磷菱锰矿分解率、活性以及锰浸出率的影响, 并综合分析它们的交互作用, 得到最佳焙烧工艺条件为: 焙烧温度 650 °C, 焙烧时间 100 min。所得焙砂用 16 mol/L 氨水常温浸出 60 min, 锰浸出率为 73.89%; 浸出液蒸发后得到的 MnCO<sub>3</sub> 产品中锰品位 43.51%、磷含量 0.012%。

**关键词:** 高磷菱锰矿; 焙烧; 氨浸; 浸出率; 脱磷

中图分类号: TF111

文献标识码: A

doi: 10.3969/j.issn.0253-6099.2020.05.026

文章编号: 0253-6099(2020)05-0100-04

## Experimental Research on Roasting and Ammonia Leaching of High Phosphorus Rhodochrosite

WANG Yang, WU Cheng-bo, YUE Lin, MAO Ning, HUANG Yun, ZHANG Gao-peng

(School of Materials Science and Engineering, Chongqing University, Chongqing 400044, China)

**Abstract:** Experiments on the dephosphorization and manganese extraction for high-phosphorus rhodochrosite in Chongqing Chengkou district were carried out by adopting a roasting and ammonia leaching process. Based on the thermodynamic analysis, the effects of roasting temperature and roasting time on the decomposition rate, activity and manganese leaching rate of high-phosphorus rhodochrosite were investigated, and interactions among these factors were also comprehensively analyzed. The optimal roasting processing conditions were finally determined. The high-phosphorus rhodochrosite is subjected to a roasting process at 650 °C for 100 min, and then the obtained calcine is leached for 60 min with 16 mol/L ammonia water at room temperature, resulting in the manganese leaching rate at 73.89%. After the evaporation of the leachate, the MnCO<sub>3</sub> product can be obtained with manganese grade of 43.51% and the phosphorus content of 0.012%.

**Key words:** high-phosphorus rhodochrosite; roasting; ammonia leaching; leaching rate; dephosphorization

重庆城口地区有储量丰富的高磷菱锰矿, 然而矿石品位低, 结构复杂, 含有较高的磷和二氧化硅, 不适合直接用来冶炼锰系合金<sup>[1]</sup>。该矿用现有的工艺技术难以生产出合格的锰精矿<sup>[2-3]</sup>, 为此, 本文采用焙烧-氨浸工艺<sup>[4-5]</sup>处理城口菱锰矿, 得到高纯度的 MnCO<sub>3</sub>, 重点研究了焙烧温度、焙烧时间对高磷菱锰矿分解率、活性度和锰浸出率的影响, 为焙烧-氨浸工艺规模化生产锰精矿产品提供依据。

成分如表 1 所示。

表 1 高磷菱锰矿化学成分(质量分数)/%

| MnCO <sub>3</sub> | CaO  | SiO <sub>2</sub> | MgO  | TFe  | S    | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | P    |
|-------------------|------|------------------|------|------|------|--------------------------------|------|
| 36.74             | 3.64 | 9.06             | 1.49 | 0.51 | 0.74 | 2.44                           | 0.87 |

城口菱锰矿中的 P/Mn 质量比达到 0.049 5, 远大于直接用于冶炼锰系铁合金的冶金用锰矿石要求的 P/Mn 不大于 0.006 0<sup>[6]</sup>。

城口高磷菱锰矿的主要物相有 MnCO<sub>3</sub>、CaMg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 和 SiO<sub>2</sub>, Mn 主要以碳酸锰的形式存在。

## 1 实验原料及方法

### 1.1 实验原料

实验所用原料为重庆城口高磷菱锰矿。原料化学

① 收稿日期: 2020-06-17

作者简介: 王 杨(1995-), 男, 安徽合肥人, 硕士研究生, 主要研究方向为冶金新技术。

通讯作者: 伍成波(1965-), 男, 重庆人, 副教授, 主要研究方向为冶金固废处理。

### 1.2 实验设备及方法

实验先对菱锰矿进行焙烧,将其中  $MnCO_3$  分解为  $MnO$ ,再对焙烧矿进行氨浸-过滤-蒸发,得到高纯度的  $MnCO_3$  产品。

焙烧实验:用颚式破碎机将高磷菱锰矿破碎成粒径  $0.25\sim 3\text{ mm}$  的入炉原料并干燥,将干燥后的原料放入  $100\text{ mL}$  石墨坩埚中,将坩埚通过铁丝悬吊于高温立式管式炉的恒温区域反应一定时间,反应结束后在氮气保护下迅速冷却至室温后取出。

氨浸实验:利用球磨机将焙烧好的试样磨成粒径为  $-0.15\text{ mm}$  的矿粉,将矿粉与浓氨水按一定固液比放入恒温水浴锅中,并同时通入一定比例的  $NH_3$  和  $CO_2$  进行氨浸,将氨浸后的残渣过滤除去,留下滤液进行蒸发,氨浸反应得到的锰氨络合物分解为  $MnCO_3$ 、 $NH_3$  和  $CO_2$ ,得到  $MnCO_3$  固体渣。分析固体渣中锰含量和磷含量。

MnO 含量及活性测定:采用氟化铵掩蔽钙镁-EDTA 配位滴定法测定焙烧矿中  $MnO$  含量<sup>[7]</sup>。采用硫酸滴定法测定  $MnO$  的活性:配置  $pH=2$  的稀硫酸若干,将  $200\text{ mL}$  配制好的稀硫酸倒入小烧杯中,将小烧杯放在  $30\text{ }^\circ\text{C}$  的恒温水浴锅里,称  $3\text{ g}$  焙烧后的菱锰矿试样放入烧杯中,同时用秒表计时,此时溶液的  $pH$  值开始上升,不断用玻璃棒搅拌,用酸度计连续记录  $pH$  值的变化情况,当  $pH$  计显示  $5.5$  时为止。所用时间的倒数表示菱锰矿焙砂的活性度。

### 2 热力学分析

高磷菱锰矿成分比较复杂,涉及到的化学反应较多。为了确定合适的焙烧温度,对高磷菱锰矿在高温条件下可能进行的反应进行了热力学分析。3种碳酸盐分解反应的标准吉布斯自由能( $\Delta_r G^\theta$ )与温度( $T$ )的关系见图1。

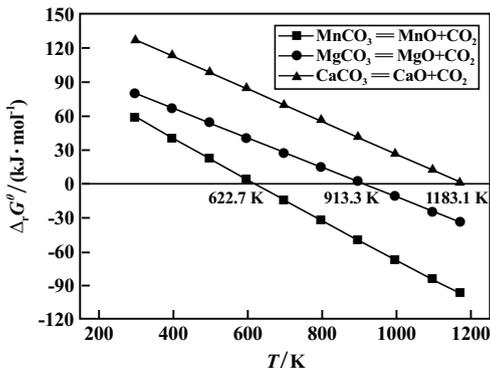


图1 碳酸盐分解反应的  $\Delta_r G^\theta - T$  的关系

从图1可以看到,随着温度升高, $MnCO_3$  分解反应的  $\Delta_r G^\theta$  迅速减小,而另外2种碳酸盐分解反应的

$\Delta_r G^\theta$  变化缓慢,说明温度对  $MnCO_3$  分解的影响要大于另外2种矿物,3种碳酸盐的分解难度为: $CaCO_3 > MgCO_3 > MnCO_3$ 。为保证碳酸锰顺利分解,焙烧温度必须控制在  $622.7\text{ K}$  ( $349.55\text{ }^\circ\text{C}$ ) 以上。

### 3 实验结果及分析

#### 3.1 焙烧条件对分解率的影响

##### 3.1.1 焙烧温度对分解率的影响

菱锰矿质量  $100\text{ g}$ ,焙烧时间  $60\text{ min}$ ,氮气流量  $200\text{ mL/min}$ ,焙烧温度对菱锰矿分解率的影响如表2所示。

表2 不同焙烧温度下菱锰矿的焙烧结果

| 焙烧温度/ $^\circ\text{C}$ | $MnCO_3$ 分解率/% |
|------------------------|----------------|
| 550                    | 29.60          |
| 600                    | 46.95          |
| 650                    | 74.52          |
| 700                    | 92.55          |

从表2可以看出,温度对菱锰矿分解的影响很大。随着温度升高,菱锰矿分解率不断增加, $700\text{ }^\circ\text{C}$ 、焙烧  $60\text{ min}$  后,分解率可达到  $92.55\%$ 。

菱锰矿在不同温度下等温焙烧,其分解失重量与焙烧时间的关系见图2。从图2可以看出, $550\text{ }^\circ\text{C}$  与  $600\text{ }^\circ\text{C}$  时,菱锰矿分解失重量随时间变化缓慢。 $650\text{ }^\circ\text{C}$ 、焙烧  $120\text{ min}$  后分解率  $98.5\%$ 。 $700\text{ }^\circ\text{C}$  下焙烧,失重量与时间关系分为3个阶段:前  $10\text{ min}$ ,矿样处于加热阶段,温度较低,分解反应缓慢; $10\sim 60\text{ min}$ ,失重量迅速增加,原因是矿样温度达到最佳速率分解温度,碳酸锰剧烈分解; $60\sim 120\text{ min}$ ,失重量缓慢增加,原因是,经过前期的剧烈反应,矿样中碳酸锰含量已经降低了。 $120\text{ min}$  时失重量为  $14.83\text{ g}$  (理论计算碳酸锰完全分解失重  $14.06\text{ g}$ ,碳酸镁完全分解  $1.64\text{ g}$ ),说明此时碳酸锰已完全分解,且有部分碳酸镁分解生成氧化镁<sup>[8]</sup>。

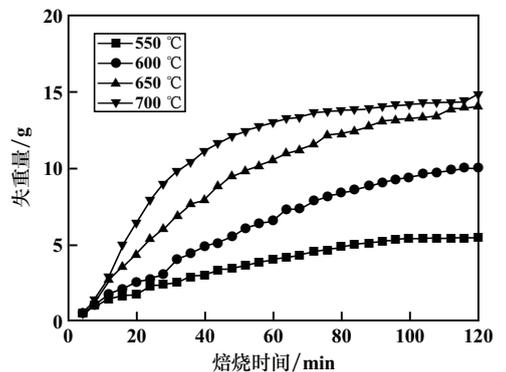


图2 失重量与焙烧时间的关系

### 3.1.2 焙烧时间对分解率的影响

不同焙烧温度下焙烧时间对菱锰矿分解率的影响见图3。图3结果表明,随着焙烧时间增长,菱锰矿分解率提高。550℃下焙烧120min,菱锰矿分解率只有39.81%;700℃下焙烧100min,菱锰矿完全分解。

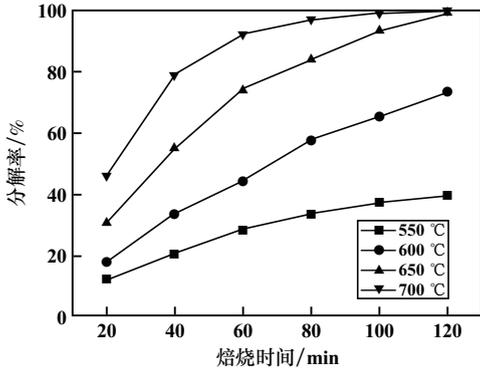


图3 分解率与焙烧时间的关系

### 3.2 焙烧条件对 MnO 活性的影响

高磷菱锰矿在焙烧过程中产生的 MnO 的活性将直接影响到氨浸过程的浸出率。

#### 3.2.1 焙烧温度对活性的影响

称取 10 g 菱锰矿样品,不同焙烧温度下焙烧 60 min, 所得焙砂 MnO 活性度如表 3 所示。

表 3 焙烧矿活性与焙烧温度的关系

| 焙烧温度/°C | MnO 活性度 |
|---------|---------|
| 550     | 0.29    |
| 600     | 0.57    |
| 650     | 0.85    |
| 700     | 0.97    |

表3结果表明,焙烧温度对 MnO 的活性影响明显。550℃时,因为温度较低,菱锰矿分解率低,生成的 MnO 少,出现未烧透现象,所以此时 MnO 活性低。随着温度提高,菱锰矿分解率逐渐增大,生成的 MnO 不断增加,活性也不断提高。

#### 3.2.2 焙烧时间对活性的影响

由前面的实验测得,菱锰矿在 650℃ 和 700℃ 下焙烧得到的活性度较好,因此取这两个温度为等温焙烧温度,焙烧时间对 MnO 活性的影响见图 4。图 4 结果表明,650℃ 时,菱锰矿活性度迅速增加,这是在此温度下,随时间增加,  $MnCO_3$  迅速分解生成 MnO, 使菱锰矿活性度增加,并且在 90~110 min 内有最大的活性度。700℃ 时,菱锰矿活性度迅速增加,且增速要大于 650℃ 时,在 70~90 min 内达到最大,但由于温度较高,存在过烧现象,90 min 后,活性 MnO 转化为非活性 MnO, 导致其最大活性度低于 650℃ 时,并且随着

时间增加,活性度不断降低。

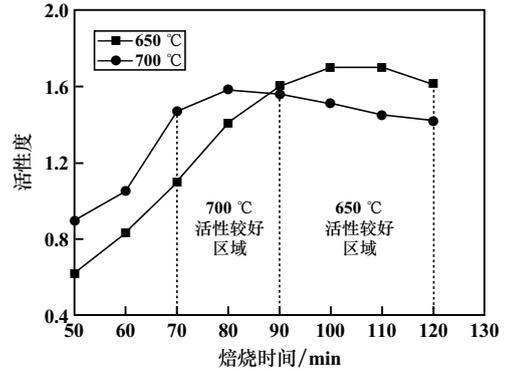


图4 等温焙烧时间与活性度的关系

### 3.3 焙烧条件对浸出率的影响

氨浸实验条件见表 4。

表 4 氨浸实验条件

| 氨水浓度 / (mol · L <sup>-1</sup> ) | 浸出温度 / °C | CO <sub>2</sub> 流量 / (L · h <sup>-1</sup> ) | 浸出时间 / min | 液固比  | 搅拌转速 / (r · min <sup>-1</sup> ) |
|---------------------------------|-----------|---|------------|------|---------------------------------|
| 16                              | 30        | 50  | 60         | 20:1 | 200                             |

#### 3.3.1 焙烧温度对浸出率的影响

对高磷菱锰矿在不同温度下焙烧 60 min 后的焙砂进行氨浸实验,结果见表 5。由表 5 可以看出,随着温度增加,菱锰矿中锰浸出率不断增加。

表 5 焙烧温度与浸出率的关系

| 焙烧温度/°C | 锰浸出率/% |
|---------|--------|
| 550     | 24.24  |
| 600     | 41.12  |
| 650     | 56.20  |
| 700     | 67.03  |

#### 3.3.2 焙烧时间对浸出率的影响

650℃ 和 700℃ 下,焙烧时间对焙砂氨浸效果的影响见图 5。

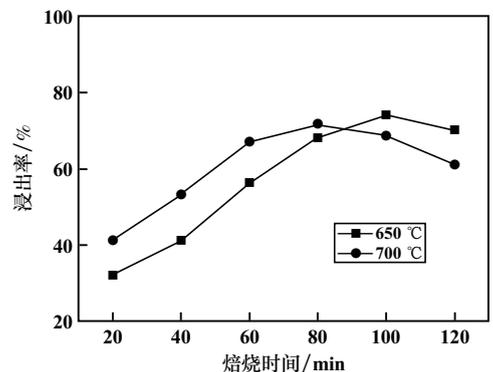


图5 焙烧时间与浸出率的关系

图5结果表明,650℃时,在100min左右浸出率达到最大,为73.89%,这是因为在100min左右,高磷菱锰矿分解率接近100%,生成了大量MnO,但随着焙烧时间增长,MnO活性度下降,导致浸出率下降。700℃时,在80min时浸出率达到最大,为71.60%。700℃时最大浸出率小于650℃时,这是由于温度较高导致发生过烧现象,使活性MnO转化为非活性MnO,浸出率降低。

综合分析分解率、活性度和浸出率之间的交互作用,找出最佳焙烧条件,分析结果见图6。

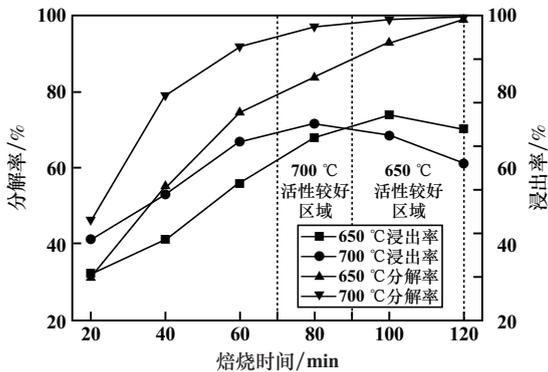


图6 分解率、活性度、浸出率及焙烧条件之间的交互关系

图6结果表明,650℃下,高磷菱锰矿中锰浸出率最大值73.89%,是在焙烧100min左右取得,在此条件下,高磷菱锰矿分解率较高,活性度较好,浸出液蒸发后得到的MnCO<sub>3</sub>产品锰品位43.51%,磷含量0.012%。700℃下,高磷菱锰矿中锰浸出率最大值71.60%,是在焙烧80min左右取得,此时分解率和活性度都较好,MnCO<sub>3</sub>产品锰品位42.33%,磷含量0.015%。综合考虑,在650℃下焙烧100min效果更好,在此条件下锰浸出率较高,产品中锰品位较高和磷含量较低。

(上接第99页)

[7] 王旭,张洪建,皇甫延琦,等. 废弃电路板预分离焊锡处理技术研究[J]. 环境科学导刊, 2015(1):75-77.

[8] 李凌晨,杨建广,闫万鹏,等. SnCl<sub>4</sub>-HCl体系废电路板元器件的分离及锡的回收[J]. 中国有色金属学报, 2019,29(7):1543-1550.

[9] 姚蕾,张德华. 微波辅助浸取废弃电路板中铅锡铋[J]. 化工进展, 2015,34(3):879-883.

[10] Szabolcs Fogarasi, Florica Imre-Lucaci, Melinda Fogarasi, et al. Technical and environmental assessment of selective recovery of tin and lead from waste solder alloy using direct anodic oxidation[J]. Journal of Cleaner Production, 2019,213:872-883.

[11] Honorata Kazimierzczak, Zbigniew Świątek, Piotr Ozga. Electrodeposition of tin-zinc-bismuth alloys from aqueous citrate-EDTA baths[J].

## 4 结 论

1) 提高焙烧温度和焙烧时间都有利于高磷菱锰矿的分解,但在700℃下焙烧120min,将导致高磷菱锰矿中的部分碳酸镁分解。

2) 提高焙烧温度有利于提高MnO活性度,但焙烧时间延长将导致部分MnO失活;650℃时,焙烧110min后,MnO开始失活;700℃时,焙烧90min后,MnO开始失活。

3) 城口地区高磷菱锰矿的最佳焙烧条件为:焙烧温度650℃,焙烧时间100min。焙砂采用16mol/L氨水常温浸出60min,锰浸出率为73.89%;浸出液蒸发后得到的MnCO<sub>3</sub>产品锰品位为43.51%、磷含量为0.012%。

## 参考文献:

[1] 洪世琨. 我国锰矿资源开采现状与可持续发展的研究[J]. 中国锰业, 2011,29(3):13-16.

[2] 曾令熙,朱志敏. 重庆城口锰矿的工艺矿物学特征[J]. 矿物学报, 2014,34(3):374-378.

[3] 陈文祥,邓强,张周位,等. 贵州菱锰矿高梯度磁选过程中矿物结构及其磁性能变化[J]. 矿冶工程, 2018,38(4):57-60.

[4] 李赋屏,朱国才,田君. 从低品位碳酸锰矿石中富集回收锰的绿色化学工艺研究[J]. 矿产与地质, 2005,19(1):93-96.

[5] 陈继斌. 还原焙烧-氨浸法处理松桃高磷菱锰矿的试验[J]. 中国锰业, 1994(2):43-47.

[6] YB/T 319—2015. 冶金用锰矿石[S].

[7] 吴颖红. 锰矿渣中一氧化锰含量的测定[J]. 水泥技术, 2007(3):80-81.

[8] 张汪年,许欢,王玺堂,等. 白云石烧结新工艺的研究[J]. 非金属材料, 2020,43(2):19-22.

引用本文:王 杨,伍成波,岳 林,等. 高磷菱锰矿焙烧-氨浸实验研究[J]. 矿冶工程, 2020,40(5):100-103.

Electrochimica Acta, 2020,338:135889.

[12] 陈向,廖德华. 磁处理强化碳酸氢钠沉淀稀土浸出液过程的研究[J]. 矿冶工程, 2020,40(3):99-101.

[13] 何明明,尤海侠,赵春龙,等. 含锂矿物机械化学强化提锂工艺[J]. 过程工程学报, 2019,19(1):126-135.

[14] 崔瑞,刘昕,张义闹,等. 球磨机钢球球径制度对磨碎速率的影响研究[J]. 矿冶工程, 2019,39(1):39-43.

[15] Aslibeiki B, Kameli P. Structural and magnetic properties of Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> cermet synthesized by mechanical ball milling[J]. Ceramics International, 2020,46(12):20116-20121.

引用本文:范武略. 球磨强化盐酸-氯化铁体系浸出废弃线路板中的锡[J]. 矿冶工程, 2020,40(5):97-99.