

锰矿直接制备高纯碳酸锰工艺研究

袁明亮, 邱冠周

(中南大学矿物工程系, 湖南 长沙 410083)

摘要:采用广西某地低品位碳酸锰矿为原料,以硫酸浸出、浸出液除杂、碳化结晶工艺制备得到高纯碳酸锰产品。试验发现,碳酸锰产品的粒度大小严重影响产品的质量。产品中杂质存在着极限值,并与晶体粒度有关。晶体粒度增大,杂质含量增加,因此,晶体的粒度控制是整个工艺的关键。试验结果显示,通过调整结晶工艺条件可有效降低产品粒度,从而降低产品杂质含量。

关键词:碳酸锰矿;晶体;粒度;杂质

中图分类号:TF111.3 **文献标识码:**A **文章编号:**1000-6532(2001)06-0013-04

1 前言

我国锰矿资源丰富,现有锰矿石储量近 1 亿 t,其中碳酸锰矿石占 73.06%,氧化锰矿占 21.16%,主要分布在广西、湖南等地^[1]。然而,我国锰矿资源的特点是贫矿多,富矿少,品位大于 30%的锰矿仅占 6.14%,其中碳酸锰矿平均含锰 21.14%。这类锰矿在冶炼过程中使锰冶炼产品质量下降,冶炼能耗大为提高^[2],根据国家对冶金用锰矿石的技术要求,这类锰矿大多不适于直接入炉冶炼。如何经济合理地利用这类贫锰资源是一急待解决的课题,多年的生产实践表明,采用湿法流程,直接从矿石生产锰盐产品为一可行之径。

高纯碳酸锰广泛应用于电子工业,作为高性能磁性材料的主要原料,目前,国内外主

要采用电解金属锰为原料制得^[3],近年的研究试图以廉价原料代替锰盐产品,但工艺尚处于研究阶段^[4]。

本研究以广西碳酸锰矿为原料,采用湿法加工工艺直接制备高纯碳酸锰,取得了较好的效果,产品质量达到了软磁铁氧体用碳酸锰的国家标准。

2 原料条件和试验方法

试验所用锰矿取自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,矿物嵌布粒度细,采用常规选矿方法锰品位只能提高 3%~5%。表 1 为碳酸锰物相组成,表 2 为碳酸锰矿主要的化学成分。

试验所用其他原料如硫酸、氨水、硫化

表 1 碳酸锰矿锰物相分布

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 碳酸锰化学成分/%

Mn	Fe	Al ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	MgO	Pb	S	K	P	Ni
21.87	6.24	3.06	24.96	6.79	1.54	0.03	0.13	0.07	0.016	0.005

铵、碳酸氢铵等药剂均为化学纯。

将锰矿原料磨至-100 目大于 95%，按比例加入到稀释的硫酸溶液中，启动搅拌器并将溶液加热至一定温度，浸出反应开始；浸出反应结束时加入一定量二氧化锰，继续反应约 30min，进行固液分离，渣洗涤后将洗涤液返回浸出；浸出液中加入一定量硫化铵并搅拌反应 30min，再进行固液分离，向得到的净化液中按比例加入碳酸氢铵进行碳化结晶，分离出固体粉末，洗涤、烘干即可得到碳酸锰产品。

3 试验结果

3.1 碳酸锰矿石的酸性浸出

碳酸锰矿是一种较易浸出的矿物。对碳酸锰矿的硫酸浸出结果^[5]显示，浸出温度的升高可明显提高浸出反应速度，当温度为 90℃，反应进行到 60min 时，锰浸出率已经达到 98% 以上，再延长反应时间，溶液中的铁等杂质含量有所增加；硫酸用量的增加也会使浸出速度提高，但同时也会使矿石中的铁、铝等杂质大量进入浸出液，从而增加后续作业的负担。

3.2 浸出液水解净化

在浸出过程中，铁、铝杂质会随锰进入浸出液，一般须进行除杂处理。常用的方法是调整矿浆的 pH 值，使铁、铝以氢氧化物的形式沉淀下来，然后通过固液分离将其除去。试验中，在浸出结束后，加入一定量二氧化锰，将浸出液中的二价铁氧化为三价铁，调整矿浆 pH 至 4.5~5.0，并将矿浆过滤，二氧化锰加入量以化学反应式计算得到。

3.3 含锰溶液硫化除杂

重金属离子对产品的使用性能影响较大，浸出液中的重金属离子如不除去将进入

产品中。工业上常用的方法是添加硫化物，使重金属离子形成硫化物沉淀。试验采用硫化铵为沉淀剂，反应温度控制在 60~70℃，沉淀时间为 30min。

3.4 净化液碳化结晶

以净化后的含锰溶液为底液，加入碳酸盐溶液进行锰的碳化结晶。试验采用碳酸氢铵作为碳化剂。

3.4.1 NH₄HCO₃ 初始浓度对锰收率的影响

碳酸锰溶液过饱和度可表示为：

$$\gamma = C/C_{\text{饱}}$$

式中，C——MnCO₃ 浓度，C_饱——MnCO₃ 饱和度和，NH₄HCO₃ 初始浓度是影响过饱和度的重要因素。图 1 是 NH₄HCO₃ 初始浓度对锰收率的影响，从图中不难看出当 NH₄HCO₃ 初始浓度很低时，MnCO₃ 成核速度小，反应速率低，随着 NH₄HCO₃ 初始浓度增大，反应速率明显提高，但 NH₄HCO₃ 初始浓度过高会使得溶液局部过碱而形成 Mn(OH)₂ 沉淀，影响产品质量。

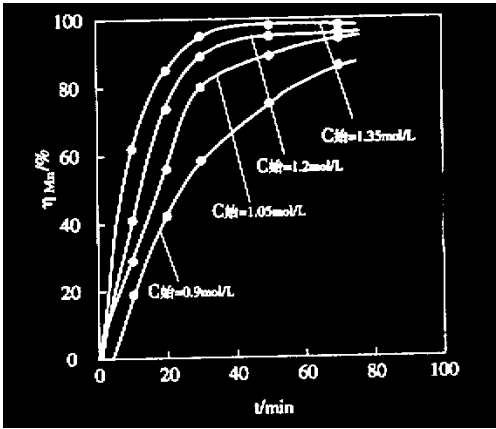


图 1 NH₄HCO₃ 初始浓度对锰收率的影响
温度 25℃，pH=6.8

3. 4. 2 反应温度对锰收率的影响

图 2 给出了温度对锰收率的影响。高温时碳酸锰的成核速度及晶体长大速度加快, 缩短了碳酸锰沉降时间。图 2 显示, 随着反应温度的增加, 碳酸锰的沉降速度和锰回收率均有所增大, 然而, 即使在常温条件下, 产品回收率也能达到 98% 以上, 说明碳酸锰沉降过程活化能不大。

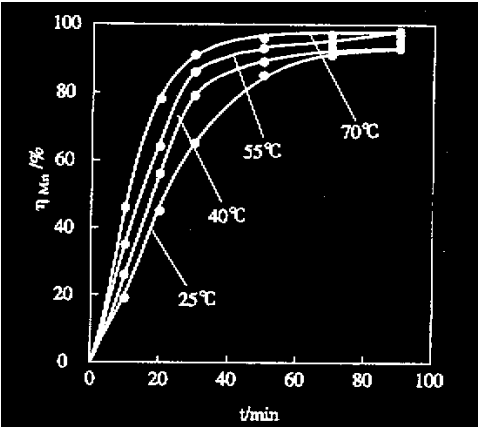


图 2 反应温度对锰收率的影响
pH=6.8, C_始=1.05mol/L

3. 4. 3 溶液 pH 值对锰收率的影响

溶液 pH 值影响晶体产率的原因是因为 pH 值的变化使溶液中碳酸锰过饱和度随之变化, 图 3 为 pH 值对碳酸锰收率的影响, 溶液 pH 值增加, 碳酸锰结晶速度增大, 结晶时间缩短, 在低 pH 值时, 结晶时间达 100min, 锰收率也只有 90%, pH 值增大至 7 时, 达到同样锰收率的结晶时间缩短到 20min 左右, 但是 pH 值过高, 溶液也会产生局部过碱现象, 使锰离子生成氢氧化锰, 影响产品质量。

3. 4. 4 晶体的粒度控制及其对产品质量的影响

溶液中锰离子经碳化反应生成碳酸锰晶体时溶液中 SO₄²⁻、Cl⁻、NH₄⁺、Na⁺、K⁺ 等可溶性离子吸附在晶体上, 需通过洗涤将其除去, 洗涤用水采用蒸馏水。

试验对漂洗次数及洗涤水温度对洗涤效

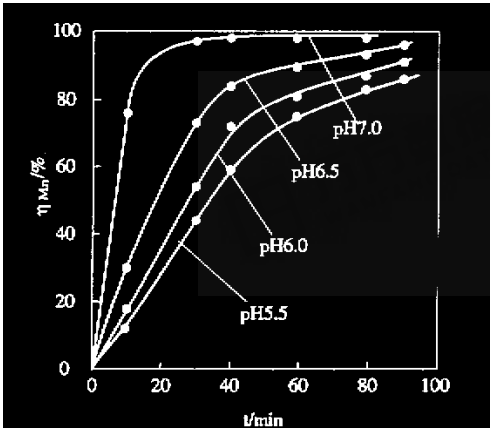


图 3 溶液 pH 值对锰收率的影响
温度 25℃, C_始=1.05mol/L

果的影响进行了探讨, 结果表明, 在漂洗温度为 50℃、洗涤 6~7 次的情况下可获得最佳的洗涤效果。

然而, 试验发现, 洗涤过程中产品中可溶性杂质含量会出现极限值, 即当洗涤 6~7 次后, 再增加洗涤次数, 产品中杂质含量不发生变化, 并且, 当晶体平均粒径增大时, 晶体的漂洗越来越困难, 产品中 SO₄²⁻、Cl⁻、NH₄⁺、Na⁺、K⁺ 等杂质含量明显增加, 即晶体粒径越大, 极限值越大。

这是因为晶体产品可溶性杂质成分主要存在于晶体内部, 晶体颗粒表面的杂质含量极小, 在晶体成核和开始长大时, 杂质离子就吸附在颗粒表面, 随着晶体的长大和附聚作用的进行, 吸附在表面的杂质即被包裹在晶体内核, 这部分杂质无法以水漂洗除去。因此, 在结晶过程中, 降低产品的粒度对提高产品纯度极为重要。

试验结果显示, 降低结晶过程温度、提高沉淀剂的浓度、适当提高溶液的 pH 值并缩短反应时间可有效地降低晶体产品的粒度, 产品粒度可控制在 5μm 左右, 此时产品中杂质含量通过洗涤可达到国标的质量要求(见表 3)。

表 3 碳酸锰产品检测结果/%

Mn	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	Ca	Mg	SiO ₂	Al	Na	K	Pb
>44.4	<0.035	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.011	<0.005	<0.003

4 结 论

以低品位碳酸锰矿为原料,采用湿法化学浸出、浸出液净化除杂、净化液碳化结晶工艺制备得到了符合软磁铁氧体用碳酸锰国家标准的碳酸锰产品。

该工艺中锰矿浸出、浸出液除杂的操作和工艺参数的控制与一般锰盐加工过程基本一致,不同的是,在碳酸锰沉淀过程中,对结晶条件的选择应综合考虑其对结晶速度、锰回收率和晶体粒度的影响,由于晶体粒度的增大会直接影响产品质量,因此必须严格控制结晶过程工艺参数,以降低最终产品的粒

度。

参考文献:

1 孙家富.我国锰矿资源现状及锰业发展对策[J].中国锰业,1994,12(6):3~5.
2 本刊编辑部.我国锰矿业的生产发展概况[J].中国锰业,1994,12(1):3~7.
3 Chuo Denki kogyo Co. Ltd,High purity manganese carbonate production,Jpn. Kokai Tokkyo Koho 81,45,828,Mar,1981.
4 Murai,Takumi,et al,Manufacture of high-purity manganese carbonate,Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 04,108,614,May,1992.
5 袁明亮.菱锰矿酸浸过程杂质行为[J].中南工业大学学报,1996,27(1):40~44.

Preparation of High-purity Manganese Carbonate from Manganese Ore

YUAN Ming-liang,QIU Guan-zhou

(Central South University,Changsha,Hunan,China)

Abstract: The high-purity manganese carbonate is prepared by the process of leaching, removing impurities and crystallizing from Guangxi's low-grade manganese ore. Experiment results show that the powder size of manganese carbonate will influence product quality. There exist limit value of impurity content in the product and the impurity content increase with the powder size increasing. Therefore,controlling the powder size is the key factor of the technique. Test results express that the powder size can be decreased by controlling crystallizing condition,and then the impurity content can be decreased.

Key words: Manganese carbonate ore;Crystal;Powder size;Impurity

欢迎订阅《有色矿山》

《有色矿山》系国家科委批准向全国公开发行的刊物,是实用性很强的有色金属矿山采、选综合性期刊。本刊主要报道国内外矿山建设生产和科研成果,介绍国内外矿山采用的新技术、新工艺、新材料、新设备和加强科学管理、提高经济效益、降低能耗等经验,在各有色矿山、黄金矿山及其他企业本刊物有很大的影响。

本刊为双月刊,单月 15 日出版。2002 年将改为大 16 开本,每年 6 期,每期定价 8.00 元,全年 48.00 元。订

读者可向编辑部索取订单,或直接从邮局汇款到编辑部订阅。

本刊还可刊登广告,价格从优。
联系地址:北京市复兴路 12 号《有色矿山》编辑部 邮编:100038 联系电话:(010)63962233—3218
传真:(010)63963662