用高炉锰铁制取四氧化三锰的试验研究

徐　飞,张芬芬,秦　璜
(有色金属华东地质勘查局,江苏　南京　210007)

摘要:目前国内多数厂家选用金属锰和原生锰矿石为原料,经过硫酸浸出、锰盐溶液经氧化制取 Mn_3O_4。本研究以高炉锰铁为原料,盐酸浸出,氯化锰溶液经除杂、沉锰、氧化最终获得含 Mn71.4%,$SiO_2$0.0045%,CaO0.0035%,比表面 14.3m^2/g,无硒高纯 Mn_3O_4,为制取高纯 Mn_3O_4提供了一种新的原料。

关键词:锰铁;沉锰;氧化;四氧化三锰
doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2014.06.011
中图分类号:TD989;TQ115　**文献标志码**:A　**文章编号**:1000-6532(2014)06-0043-03

高纯四氧化三锰是电子工业用来生产锰锌铁氧体软磁材料的重要原料,锰锌铁氧体软磁材料具有狭窄的剩磁感应曲线,可以反复磁化,且直流电阻率高,可以避免涡流损失,被广泛应用于电视机、计算机的零件中,该材料对原料四氧化三锰中重金属及 SiO_2、Ca、Mg 等元素含量要求很严格。

目前国内主要生产厂家用金属锰粉氧化生成,也有用化学沉淀法将矿石用硫酸浸出,除杂后将纯净的硫酸锰溶液经沉锰氧化后得四氧化三锰。前者因用固体氧化故制得的四氧化三锰,比表面积较小,一般在5~10m^2/g,后者因矿石中成分复杂,给生成的锰盐除杂带来一定困难,往往 SiO_2、Ca、Mg 杂质达不到产品要求。

而锰铁在冶炼时,炉料中的磷、硅等氧化物被碳还原进入炉渣,而炉料中其他氧化物 Ca、Mg、Al_2O_3 等较 MnO 更稳定,在锰铁冶炼条件下,不可能被碳还原,几乎全部进入炉渣,这就为酸浸溶液除杂提供了十分有利的条件,以锰铁为原料采用化学沉淀法更容易生产出大比表面低硅、低钙镁的四氧化三锰。

1　工艺路线

试验采用的工艺路线见图1。

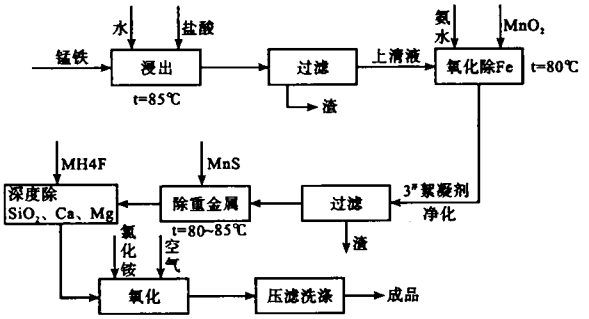

图1　锰铁生产 Mn_3O_4工艺

Fig.1　Technical process of Mn_3O_4 produced by ferromanganese

2　试验步骤

2.1　浸出

试验采用的原料为高炉锰铁,牌号为 FeMn74,主要化学成分见表1。

收稿日期:2014-05-14
作者简介:徐飞(1985-),男,助理工程师。

万方数据

表 1　化学成分分析结果/%

Table 1　Chemical analysis results

Mn	C	SiO_2	S	P
74.60	7.0	1.0<	0.03	0.04

将锰铁破碎至-0.1mm，将试样放入容器中，液固比为 4∶1，将容器置于水浴器中，边搅拌边缓慢加入35%的盐酸，加热至85℃反应3h，反应终点 pH =2.0～2.5，反应完全后过滤，滤渣用纯净水在真空过滤机上洗涤 2～3 次保持 Mn 回收率在98%以上。发生的主要反应为：

$$Mn+2HCl\rightarrow MnCl_2+H_2\uparrow$$

$$Fe+2HCl\rightarrow FeCl_2+H_2\uparrow$$

2.2　**氧化除 Fe**

试验采用福建省连城锰矿强磁选锰精矿，Mn 含量 49.20%，粒度为-0.1mm，将过滤后的上清液加热至 85℃并缓慢加入二氧化锰粉，加入量为理论量的 1.1 倍，锰粉加完后搅拌 0.5h，然后用氨水将溶液微调至 pH = 5.0～5.5，用铁氰化钾溶液检查 Fe^{2+}的存在，若 Fe^{2+}未完全被氧化为 Fe^{3+}，则仍需用盐酸将 pH 调至2.0～2.5 进一步氧化直至 Fe^{2+}完全消失，除 Fe 后的溶液放置净化 1.5h 过滤，滤渣在过滤机上洗涤，Mn 作业回收率在 98.48%。

2.3　**除重金属**

除重金属一般采用金属硫化物，有人认为采用硫化剂在酸液中会有 H_2S 析出，污染环境，建议用 S·D·D，用量小，效果好，本次试验沉淀剂为 MnS，采用连城锰矿浮选所得的硫化锰精矿，Mn50% 左右，粒度为-0.074mm80%，锰粉加入为理论量的 1.2 倍，反应温度为 85℃，主要反应为：

$$R^{2+}+MnS\rightarrow RS\downarrow+Mn^{2+}$$

反应完全后加入 3# 絮凝剂静置 2～3h，静置时间长短关系到产品质量的好坏，静置过程中能使 SiO_2、Ca、Mg、Al_2O_3 等随之沉降，此段 Mn 作业回收率在 99% 左右。

2.4　**深度除 Ca、Mg**

除 Ca、Mg 采用氟化铵作为 Ca、Mg 的沉降剂，反应温度为 85℃，时间为 0.5h，净化 3h 过滤脱渣。

2.5　**沉锰**

将纯净的 $MnCl_2$ 溶液边搅拌边缓慢地加入到 NH_4OH 溶液中，生成 $Mn(OH)_2$ 沉淀。

$$MnCl_2+2OH^-\rightarrow Mn(OH)_2\downarrow$$

控制 PH 不大于 10.5，将 $MnCl_2$ 溶液静置 1h，过滤洗涤。

2.6　**氧化**

由 $Mn(OH)_2$ 氧化为 Mn_3O_4 反应为：

$$6Mn(OH)_2+O_2\rightarrow 2\ Mn_3O_4+6H_2O$$

在由 $Mn(OH)_2$ 氧化为 Mn_3O_4 时，如不对溶液的电势进行控制，热力学认为 $Mn(OH)_2$ 将有可能被氧化为 Mn_2O_3，因此，选择适当的助剂加入到溶液中再鼓入空气氧化，溶液的电势变化不大，添加剂可以起到稳定溶液电势的作用，此次试验助剂选用氯化铵，用 1.5L 单槽浮选机的充气管直接将空气通入容器中，加温搅拌，反应时间为 3h，生成的 Mn_3O_4 沉淀经洗涤过滤烘干得最终产品，比表面积 14.20m^2/g，得到的四氧化三锰主要化学成分见表 2，制取的 Mn_3O_4 与国内外产品主要指标对比结果见表 3。

表 2　四氧化三锰主要化学成分/%

Table 2　Main components of Mn_3O_4

Mn	Na_2O	K_2O	S	SiO_2	Ca	Mg	Pb	Al
71.4	0.001	0.002	0.015	0.0045	0.0035	0.003	0.001	0.001<

表 3　本次试验制取的 Mn_3O_4 与国内外产品主要指标对比

Table 3　Main index contrast between the produced Mn_3O_4 and the products at home and abroad

生产厂	原料	主要元素含量/g									比表面
		Mn	SiO_2	CaO	S	Na_2O	K_2O	MgO	Al_2O_3	Pb	/($m^2\cdot g^{-1}$)
国内某公司	金属锰	≥71	≤150	≥100	≤0.05(%)	≥50	≤100				5.0～7.0
福建连城锰矿	原生 MnS，MnO_2 矿	71.3	70	100	200	50	20	50		10	10～20
南非 MMC 公司	金属锰	≧71	≦150	≦100		≦100	≦50	200	≦20		11～14
本次试验	高炉锰铁	71.4	45	35	150	20	20	30	<10		14.2

（下转 61 页）

万方数据

271.
[5]Schippers, A. and Sand, W. Bacterial leaching of metal sulfides processes by indirect mechanisms via thiosulfate or via polysulfides and sulfur[J]. Appl. Environ. Microbiol. 1999, 65:319-325.
[6]Jochen Petersen, David G. Dixon. Competitive bioleaching of pyrite and chalcopyrite[J]. Hydrometallurgy, 2006, 83:40-49.

Bioleaching of Baiyin Waste rocks Containing Copper with Mesophilic Bacteria

Shu Rongbo[1,2], Tao Xiuxiang[2], Cheng Rong[1], Liu Houming[1]
(1. Institute of Multipurpose Utilization of Mineral Resources, CAGS, Research Center of Multipurpose Utilization of Metal Mineral Resources of China Geological Survey, Chengdu, Sichuan, China;
2. China University of Mining and Technology, Xuzhou, Jiangsu, China)

Abstract: A bacterium BY 1# which was separated from acid mine drainage of Baiyin copper mine could be applicable to the oxidative bioleaching of pyrite. The bacteria have good shear resistance and metal resistance. The results showed that the problem of passivation would occur in bioleaching process with the bacteria. The phenomenon could lead to low copper extraction even for extending leaching time. The iron extraction was 57.24% and copper extraction was 42.16% after 60 days of bioleaching at 10% inoculum size, 5% pulp density, particle size of 400 mesh and 175 revolutions per minutes(rpm) in an orbital shaker.

Keywords: Pyrite; Chalcopyrite; Copper-waste rocks; Bioleaching

(上接44页)

3 结　论

用锰铁为原料制备高纯的氯化锰溶液经除杂沉锰氧化制取四氧化三锰,既具备用矿石原料生产的四氧化三锰比表面积大的优点,又能达到用金属锰粉制取四氧化三锰高纯度的要求,试验证明,用锰铁作原料能够制取低硅、低钙、低镁,比表面积大,无硒的高纯四氧化三锰,为制取高纯 Mn_3O_4 提供新的生产途径。

参考文献:

[1]谭柱中,梅光贵,李维健,等. 锰冶金学[M]. 中南大学出版社,2004.
[2]张三田. 用原生锰矿制取高纯四氧化三锰[J]. 中国锰业,2000(3):22—23.
[3]彭清静,尹红,彭晓春,等. 菱锰矿制取高纯碳酸锰的研究[J]. 无机盐工业,1998(4):12.

Experimental Research on Preparing Manganous-manganic Oxide with Blast Furnace Ferromanganese

Xu Fei, Zhang Fenfen, Qin Huang
(East China Mineral Exploration and Development Bureau, NanJing, JiangSu, China)

Abstract: Manganous-manganic oxide was prepared by sulfuric acid leaching and manganese solution oxidation using metal manganese and reduction manganese as raw materials. High purity Mn_3O_4 with specific surface area of 14.3m^2/g without selenium was made containing 71.4% of Mn, 0.0045% of SiO_2 and 0.0035% of CaO by hydrochloric acid leaching, purification, manganese precipitation and oxidation using blast furnace manganese as materials, which provides a new raw material for preparing high purity Mn_3O_4.

Keywords: Ferromanganese; Settlement of manganese; Oxidation; Manganous-manganic oxide

万方数据