

## 某难选高铁高磷锰矿石同步还原分离实验研究

付金涛, 胡生操

(长沙有色冶金设计研究院有限公司, 湖南 长沙 410019)

**摘要:** 本文针对云南某地锰品位 13.88%、铁品位 19.87% 的贫锰铁矿石, 在常规物理选矿方法分选效果不佳的情况下, 采用干式抛尾 - 还原焙烧 - 弱磁选铁 - 选铁尾矿强磁选锰工艺处理该矿石。该流程最终获得铁品位 53.89%、回收率 65.53% 的铁精矿和锰品位 27.11%, 锰回收率为 70.26% 锰精矿, 为处理类似低品位铁锰矿石起到了一定的借鉴作用。

**关键词:** 贫锰铁矿抛尾; 还原焙烧; 磁选

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2021.03.025

中图分类号: TD951 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532 (2021) 03-0158-07

我国锰矿床以沉积型以及沉积变质型为主, 大约占总量的 80%, 其次则为风化型矿床<sup>[1]</sup>。锰矿资源在我国的分布极为不平衡, 并且多数矿石的质量差品位低, 有害成分及伴生金属含量较高, 堪布粒度细。我国的锰矿资源中铁含量超标的锰矿石占 73%, 而磷含量超标的占 49.6%, 其主要分布在南方地区, 尤以广西和湖南两省、区为最多, 占全国锰矿储量的 56%<sup>[2-3]</sup>。目前国内多以软锰矿 ( $\text{MnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ) 为原料生产硫酸锰主要采用还原焙烧 - 硫酸浸出 - 浓缩结晶的工艺流程, 软锰矿不溶于硫酸, 必须把它还原成一氧化锰 ( $\text{MnO}$ ), 才能和硫酸反应制得硫酸锰, 因此软锰矿的还原效果将直接决定整个工艺过程中锰的利用率。通过对还原工艺的研究可得知如何控制反应条件, 提高锰利用率, 同时也可以为科研成果的工业化进行较优设计和较优控制, 从而为生产提供理论指导。

锰铁矿石中锰、铁矿物堪布粒度较细, 且多

存在铁锰类质同象现象, 矿石单体解离难度较大。目前针对铁锰矿石的处理方法主要有磁选、重选、浮选、化学浸出、焙烧和火法富集以及衍生的联合工艺, 这些工艺较好地解决了难选铁锰矿的“贫、细、杂”问题<sup>[4-5]</sup>。

云南某锰铁共生矿石, 锰铁比小于 1, 属中铁贫锰矿石。经过探索实验发现常规的强磁选、重选、浮选等方法物理选矿方法均难以有效分离锰、铁两种有用矿物, 故实验利用还原焙烧的方法对锰、铁进行分离, 最终采用强磁抛尾 - 还原焙烧 - 弱磁选铁 - 强磁选锰联合工艺处理该锰铁矿, 取得较好的分选效果。

## 2 试样性质和研究方法

实验样品取自云南某地。由于该矿石埋藏靠近地表, 具有较为严重的风化粉碎现象, 矿样粒度较细水分含量较高, 主要呈黄褐色。

### 2.1 试样多元素分析和物相分析

试样化学多元素分析结果见表 1。

收稿日期: 2020-01-07; 改回日期: 2020-03-07

作者简介: 付金涛 (1989-), 男, 选矿工程师, 研究方向为黑色及有色金属矿分选。

表1 试样化学多元素分析结果 /%

Table 1 Chemical composition of multi-elements of sample ores

| Mn    | MnO <sub>2</sub> | MnO  | TFe   | SiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | CaO   | MgO  | P    | As   |
|-------|------------------|------|-------|------------------|--------------------------------|-------|------|------|------|
| 13.88 | 15.52            | 1.12 | 19.87 | 27.22            | 8.99                           | 13.84 | 0.58 | 0.35 | 0.02 |

矿石中  $Mn / Fe = 0.698 < 2$ ,  $P / Mn = 0.025 > 0.006$ , 表明矿样属于高铁高磷锰矿石, 试样中有用矿物为锰矿物和铁矿物;  $SiO_2$  和  $CaO$  的含量分别为 27.22%、13.84%, 说明脉石矿物主要以硅酸盐以及钙质碳酸盐的形式存在。锰物相以及铁物相结果见表 2、3。

表2 锰物相分析结果

Table 2 Phase analysis of manganese minerals in the sample ores

| 铁相     | 硅酸锰中锰 | 黑锰矿等高价氧化锰中锰 | 碳酸盐中锰 | 合计     |
|--------|-------|-------------|-------|--------|
| 金属量 /% | 1.28  | 11.52       | 1.08  | 13.88  |
| 分布率 /% | 9.22  | 83.00       | 7.78  | 100.00 |

表3 铁物相分析结果

Table 3 Phase analysis of iron minerals in the sample ores

| 铁相     | 磁铁矿中中铁 | 赤(褐)铁矿中铁 | 碳酸盐中中铁 | 硫化物中中铁 | 硅酸盐中中铁 | 合计     |
|--------|--------|----------|--------|--------|--------|--------|
| 金属量 /% | 0.70   | 18.10    | 0.14   | 0.42   | 0.51   | 19.87  |
| 分布率 /% | 3.52   | 91.09    | 0.70   | 2.12   | 2.57   | 100.00 |

从表 2 可以看出, 锰主要赋存与氧化锰中分布率高达 83.00%, 而硅酸锰中锰分布率碳酸盐中锰分布率分别为 9.22% 和 7.78%, 此类矿物很难通过磁选与脉石矿物分离, 因此锰矿物的最大理论回收率为 90.78%。

由表 3 可得, 矿石中铁主要以赤褐铁矿的形式存在, 仅有少量的磁性铁、菱铁矿和微量硫化铁; 铁的赋存状态较为简单, 呈赤褐铁矿产出的铁占 91.09%, 加上分布在磁铁矿、硫铁矿以及碳酸盐中的铁, 分布率合计为 97.43%, 这即为锰铁矿选矿分选铁矿物时铁的最大理论回收率。

## 2.2 试样粒度组成及金属分布

由于所取试样粒度较细, 且基本小于 2.0 mm 无需破碎。将矿石共分为七个级别, 并对相应的粒级的锰、铁品位以及金属分布率就行考察, 结果见表 4。

表4 试样粒度筛析结果 /%

Table 4 Size screening results of the sample ore

| 粒级 /mm       | 产率 /%  | 品位 /%<br>TFe | Mn    | 分布率 /%<br>TFe | Mn     |
|--------------|--------|--------------|-------|---------------|--------|
| +1           | 5.89   | 19.34        | 13.14 | 5.71          | 5.56   |
| -1+0.5       | 8.50   | 20.45        | 13.96 | 8.71          | 8.52   |
| -0.5+0.355   | 10.66  | 20.37        | 15.03 | 10.88         | 11.51  |
| -0.355+0.154 | 12.29  | 21.12        | 14.59 | 13.01         | 12.88  |
| -0.154+0.074 | 6.33   | 20.66        | 14.88 | 6.56          | 6.77   |
| -0.074+0.045 | 26.15  | 19.92        | 13.86 | 26.11         | 26.04  |
| -0.045       | 30.18  | 19.18        | 13.25 | 29.02         | 28.72  |
| 合计           | 100.00 | 19.95        | 13.92 | 100.00        | 100.00 |

由表 4 可知, 矿石粒度较细, -0.074 mm 粒级占 56.32%, 且铁、锰在 -0.074 mm 粒级的分布率分别为 55.13%、54.76%。

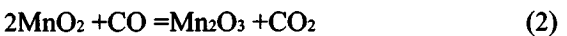
## 2.3 研究原理

首先根据对  $MnO_2$  还原成  $MnO$  和  $Fe_2O_3$  还原成  $Fe_3O_4$  的热力学条件的计算与耦合, 探索软锰矿中铁矿物和锰矿物实现同步还原的合理的温度区间、气氛组成和还原时间条件, 并通过实验室磁选分离实验, 提高铁矿产品的铁品位, 大幅度提高锰矿产品锰含量和锰铁比。

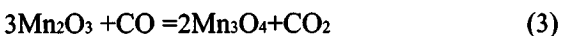
化学反应热力学, 主要研究化学反应的方向和限度, 通常是根据反应自由能的大小和变化, 判断在不同的温度条件下的反应趋势。首先从无机物热力学数据手册<sup>[6-7]</sup>中找到各个反应物以及生成物的标准生成吉布斯自由能  $\Delta_f G_i^\ominus$  与温度的关系式  $\Delta_f G_i^\ominus = A + BT$ , 再标准反应吉布斯自由能与标准生成吉布斯自由能的关系式  $\Delta_r G_T^\ominus = \sum v_i \Delta_f G_i^\ominus$ , 求得各反应的标准吉布斯自由能  $\Delta_r G_T^\ominus$ 。以煤作为还原剂, C 和 CO 起还原作用, 主要反应及其标准自由能如下:



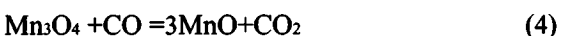
$$\Delta_r G_T^\ominus = 19940 - 192.8T$$



$$\Delta_r G_T^\ominus = -197950 - 24.72T$$



$$\Delta_r G_T^\ominus = -175030 - 0.56T$$



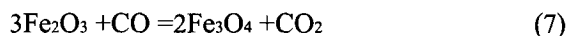
$$\Delta_r G_T^\ominus = -55390 - 28.19T$$



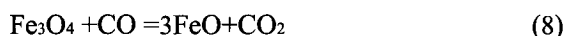
$$\Delta G_T^\ominus = 270960 - 159.52T$$



$$\Delta G_T^\ominus = 113800 - 183.12T$$



$$\Delta G_T^\ominus = -42121 - 53.37T \quad (T > 570^\circ\text{C})$$



$$\Delta G_T^\ominus = 35380 - 40.16T \quad (T > 570^\circ\text{C})$$



$$\Delta G_T^\ominus = -16950 + 20.64T \quad (T > 570^\circ\text{C})$$

表 5 各反应在不同温度下的标准自由能  $\Delta G_T^\ominus$

Table 5 Standard molar Gibbs free energy of formation of each reaction on different temperature

| 温度 / °C | 600        | 700        | 800        | 900        |
|---------|------------|------------|------------|------------|
| (1)     | -148374.4  | -167654.4  | -186934.4  | -206214.4  |
| (2)     | -219530.56 | -222002.56 | -224474.56 | -226946.56 |
| (3)     | -175518.88 | -175574.88 | -175630.88 | -175686.88 |
| (4)     | -79999.87  | -82818.87  | -85637.87  | -88456.87  |
| (5)     | 131699.04  | 115747.04  | 99795.04   | 83843.04   |
| (6)     | -46063.76  | -64375.76  | -82687.76  | -100999.76 |
| (7)     | -88713.01  | -94050.01  | -99387.01  | -104724.01 |
| (8)     | 320.32     | -3695.68   | -7711.68   | -11727.68  |
| (9)     | 1068.72    | 3132.72    | 5196.72    | 7260.72    |

由表 5 可知, 在实验温度范围内, 除反应 (5)、(9) 其他反应的标准吉布斯自由能都小于 0, 说明其他各反应在 600 ~ 900 °C 均能自发进行。而对于反应 (5)、(9), 即 MnO 还原成 Mn 以及 FeO 还原成 Fe 的过程, 温度影响较小, 影响其反应的主要因素为还原用量或还原气氛, 还原剂用量或 CO 浓度过高会促进并加快其反应的进行。理论计算表明, 还原反应  $\text{MnO}_2 + \text{CO} \rightarrow \text{MnO} + \text{CO}_2$  为放热反应, 并且随着温度升高, 热效应变化不大; 而反应 (8) 为产生富氏体的主要反应, 主要通过控制 CO 浓度, 以及焙烧时间来阻碍反应的进行, 避免过还原磁性减弱, 从而提高磁铁矿的产率。

### 3 选矿实验

锰铁矿石中锰矿物与铁矿物的密度以及比磁化系数都相近, 且两者多为共生, 堪布粒度较细, 正因如此锰铁矿石相较普通氧化锰矿石更难选。而磁化焙烧工艺是目前将锰铁矿分离的有效方法之

一, 与之联合的工艺例如重选 - 还原焙烧 - 磁选<sup>[8]</sup>、洗矿 - 焙烧 - 弱磁选 - 摇床<sup>[9-10]</sup>、还原焙烧 - 磁选 - 反浮选<sup>[11]</sup>、还原焙烧 - 酸浸<sup>[12-13]</sup> 都取得了较好的分选效果, 对难选锰铁矿合理的开发和利用具有较好的借鉴作用。

#### 3.1 强磁干式抛尾实验

由于原矿 Mn 含量较低仅为 13.88%, 如果直接进行还原焙烧, 不仅会造成后续实验中大量的能源浪费, 同时也对矿物的还原效果造成一定影响。由于锰铁矿中矿物属于弱磁性矿物, 因此选择用强磁分离出一部分脉石, 以此提高原矿品位, 提升还原效率; 同时考虑到后续的磁化焙烧故实验采用强磁干式抛尾。

抛尾实验主要考察磁场强度的变化其对实验的影响, 抛尾所用仪器为辊式干法磁选机。流程图见图 1, 实验结果见表 6。

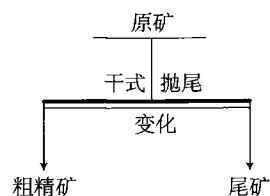


图 1 抛尾流程

Fig. 1 Flowsheet of pre-concentration for tailing discarding

表 6 强磁干式抛尾实验结果

Table 6 Test results of dry-type tailings removal by high-intensity magnetic separation

| 磁场 / T | 产品名称 | 产率 / % | 品位 / % |       | 回收率 / % |        |
|--------|------|--------|--------|-------|---------|--------|
|        |      |        | TFe    | Mn    | Fe      | Mn     |
| 1.0    | 粗精矿  | 67.42  | 22.83  | 15.59 | 77.39   | 76.00  |
|        | 尾矿   | 32.58  | 13.81  | 10.19 | 22.61   | 24.00  |
|        | 合计   | 100.00 | 19.89  | 13.83 | 100.00  | 100.00 |
| 1.2    | 粗精矿  | 78.48  | 22.52  | 15.31 | 88.86   | 86.88  |
|        | 尾矿   | 21.52  | 10.30  | 8.43  | 11.14   | 13.12  |
|        | 合计   | 100.00 | 19.89  | 13.83 | 100.00  | 100.00 |
| 1.4    | 粗精矿  | 85.97  | 22.09  | 15.03 | 95.10   | 92.43  |
|        | 尾矿   | 14.03  | 7.01   | 7.55  | 4.90    | 7.57   |
|        | 合计   | 100.00 | 19.97  | 13.98 | 100.00  | 100.00 |
| 1.6    | 粗精矿  | 86.01  | 21.78  | 14.77 | 94.28   | 91.20  |
|        | 尾矿   | 13.99  | 8.12   | 8.76  | 5.72    | 8.80   |
|        | 合计   | 100.00 | 19.87  | 13.93 | 100.00  | 100.00 |

由表 6 可以看出随着磁场强度的增加, 粗精矿的 Fe、Mn 品位一直下降, 回收率则一直上升。综合考虑选取 1.4 T 为较佳抛尾磁场, 此时粗精矿

中 Fe、Mn 品位各提高了 2.12%、1.05%，两者回收率下降不超过 8%，且抛尾率达 14.03%。

3.2 还原焙烧实验

还原焙烧实验是指在一定温度和还原气氛下，使得试样的 Fe、Mn 等金属氧化物转为相应的低价金属氧化物，从而提高铁矿物和锰矿物的磁性，根据两者磁性的差异先将磁性较强的铁矿物选出，尾矿则后续进行强磁提锰的过程。

3.2.1 还原焙烧 - 弱磁选铁实验

磁化焙烧所用试样是原矿在 1.4 T 强磁干式抛尾后所得。实验主要从焙烧温度、焙烧时间、还原剂用量、磨矿细度四个条件考察对于弱磁选铁的影响。由于考虑到后续尾矿需要强磁选锰，故弱磁选铁流程采用一粗一扫流程，进一步降低尾矿中 Fe 的含量。实验流程图见图 2。

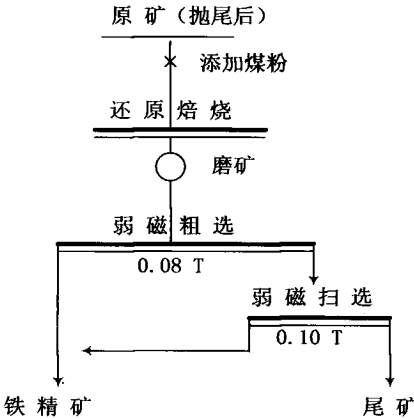


图2 还原焙烧 - 选铁流程

Fig.2 Test flowsheet of reduction roasting-iron separation

3.2.1.1 焙烧温度实验

改变焙烧温度条件进行实验，其他条件初步定为：焙烧时间 45 min，煤粉用量 10%，磨矿细度 -0.045 mm 70%。焙烧矿采用水冷方式冷却，实验结果见表 7。

由表 7 可以看出，随着温度的升高，铁精矿 TFe 品位逐渐上升，回收率则先增加后减小。又当温度超过 800℃，铁精矿品位上升幅度较小，且回收率下降较快，综合尾矿中 Mn 的品位及回收率，

采用 800℃ 为较佳焙烧温度，此时铁精矿 TFe 品位 50.45%，回收率为 72.87%。

表 7 焙烧温度实验结果

Table 7 Test results of roasting temperature

| 条件 /℃ | 产品名称 | 产率 /%  | 品位 /% |       | 回收率 /% |        |
|-------|------|--------|-------|-------|--------|--------|
|       |      |        | TFe   | Mn    | Fe     | Mn     |
| 700   | 铁精矿  | 33.87  | 47.23 | 8.69  | 72.51  | 19.52  |
|       | 尾矿   | 66.13  | 9.17  | 18.35 | 27.49  | 80.48  |
|       | 合计   | 100.00 | 22.06 | 15.08 | 100.00 | 100.00 |
| 750   | 铁精矿  | 32.56  | 49.89 | 8.41  | 73.44  | 18.18  |
|       | 尾矿   | 67.44  | 8.71  | 18.27 | 26.56  | 81.82  |
|       | 合计   | 100.00 | 22.12 | 15.06 | 100.00 | 100.00 |
| 800   | 铁精矿  | 31.88  | 50.45 | 8.17  | 72.87  | 17.26  |
|       | 尾矿   | 68.12  | 8.79  | 18.33 | 27.13  | 82.74  |
|       | 合计   | 100.00 | 22.07 | 15.09 | 100.00 | 100.00 |
| 850   | 铁精矿  | 29.88  | 50.56 | 8.29  | 68.33  | 16.48  |
|       | 尾矿   | 70.12  | 9.99  | 17.90 | 31.67  | 83.52  |
|       | 合计   | 100.00 | 22.11 | 15.03 | 100.00 | 100.00 |

3.2.1.2 焙烧时间实验

焙烧时间实验条件为：焙烧温度为 800℃，煤粉用量 10%，磨矿细度 -0.045 mm 70%。焙烧矿冷却采用水冷方式，改变焙烧时间进行磁化焙烧实验，结果见表 8。

表 8 焙烧时间实验结果

Table 8 Test result of roasting time

| 条件 /℃ | 产品名称 | 产率 /%  | 品位 /% |       | 回收率 /% |        |
|-------|------|--------|-------|-------|--------|--------|
|       |      |        | TFe   | Mn    | Fe     | Mn     |
| 30    | 铁精矿  | 28.63  | 50.26 | 8.38  | 65.08  | 15.91  |
|       | 尾矿   | 71.37  | 10.82 | 17.77 | 34.92  | 84.09  |
|       | 合计   | 100.00 | 22.11 | 15.08 | 100.00 | 100.00 |
| 45    | 铁精矿  | 31.89  | 50.51 | 8.16  | 72.92  | 17.20  |
|       | 尾矿   | 68.11  | 8.78  | 18.39 | 27.08  | 82.80  |
|       | 合计   | 100.00 | 22.09 | 15.13 | 100.00 | 100.00 |
| 60    | 铁精矿  | 32.69  | 50.53 | 7.59  | 74.81  | 16.46  |
|       | 尾矿   | 67.31  | 8.26  | 18.70 | 25.19  | 83.54  |
|       | 合计   | 100.00 | 22.08 | 15.07 | 100.00 | 100.00 |
| 80    | 铁精矿  | 31.15  | 50.62 | 8.23  | 71.25  | 17.03  |
|       | 尾矿   | 68.85  | 9.24  | 18.14 | 28.75  | 82.97  |
|       | 合计   | 100.00 | 22.13 | 15.05 | 100.00 | 100.00 |

由表 8 可见，随着焙烧时间的延长，铁精矿的 TFe 品位变化较小，但回收率先上升后下降；当焙烧时间达到 60 min 时，铁精矿回收率达到最大为 74.81%，此时尾矿中 Mn 的品位及回收率均为最高，Mn 品位为 18.70%，回收率为 83.54%，因此较佳焙烧时间选择 60 min。

3.2.1.3 还原剂用量实验

还原剂采用武钢煤粉，改变煤粉用量进行实验，其他实验条件为：焙烧温度 800℃，焙烧时间 60 min，磨矿细度 -0.045 mm 70%。焙烧矿采用水冷方式，弱磁选采用一粗一扫流程。实验结果见表 9。

表 9 还原剂用量实验结果

Table 9 Test result of reduction agent dosage

| 配比 /% | 产品名称 | 产率 /%  | 品位 /% |       | 回收率 /% |        |
|-------|------|--------|-------|-------|--------|--------|
|       |      |        | TFe   | Mn    | Fe     | Mn     |
| 8     | 铁精矿  | 28.86  | 50.35 | 8.23  | 65.54  | 15.70  |
|       | 尾矿   | 71.14  | 10.74 | 17.93 | 34.46  | 84.30  |
|       | 合计   | 100.00 | 22.17 | 15.13 | 100.00 | 100.00 |
| 10    | 铁精矿  | 32.68  | 50.38 | 7.46  | 74.46  | 16.16  |
|       | 尾矿   | 67.32  | 8.39  | 18.79 | 25.54  | 83.84  |
|       | 合计   | 100.00 | 22.11 | 15.09 | 100.00 | 100.00 |
| 12    | 铁精矿  | 33.58  | 50.53 | 7.16  | 76.85  | 15.98  |
|       | 尾矿   | 66.42  | 7.70  | 19.04 | 23.15  | 84.02  |
|       | 合计   | 100.00 | 22.08 | 15.05 | 100.00 | 100.00 |
| 15    | 铁精矿  | 31.98  | 50.66 | 7.21  | 73.67  | 15.36  |
|       | 尾矿   | 68.02  | 8.51  | 18.68 | 26.33  | 84.64  |
|       | 合计   | 100.00 | 21.99 | 15.01 | 100.00 | 100.00 |

由表 9 可见，随着还原剂用量的增加，铁精矿 TFe 品位变化较小，而回收率先增加后减小，可能原因是随着还原剂用量增加至过量，导致铁矿石过还原产生富氏体，从而影响磁选效率导致产率下降。铁精矿 Fe 回收率在还原剂用量 12% 时达到较大为 76.85%，因此选择 12% 为较佳还原剂用量。

3.2.1.4 磨矿细度实验

由于实验矿石锰铁致密共生的特点，需要进一步细磨才能使铁、锰较好地单体解离，从而提高磁选分选效率。改变磨矿细度进行实验，焙烧条件为：焙烧温度 800℃，焙烧时间 60 min，还原剂用量 12%。冷却方式采用水冷方式，实验结果见表 10。

表 10 磨矿细度实验结果

Table 10 Test results of grinding fineness

| -0.045 mm 含量 /% | 产品名称 | 产率 /%  | 品位 /% |       | 回收率 /% |        |
|-----------------|------|--------|-------|-------|--------|--------|
|                 |      |        | TFe   | Mn    | Fe     | Mn     |
| 60              | 铁精矿  | 35.08  | 49.03 | 8.79  | 77.79  | 20.45  |
|                 | 尾矿   | 64.92  | 7.56  | 18.48 | 22.21  | 79.55  |
|                 | 合计   | 100.00 | 22.11 | 15.08 | 100.00 | 100.00 |
| 70              | 铁精矿  | 33.38  | 50.43 | 7.21  | 76.10  | 15.95  |
|                 | 尾矿   | 66.62  | 7.94  | 19.04 | 23.90  | 84.05  |
|                 | 合计   | 100.00 | 22.12 | 15.09 | 100.00 | 100.00 |
| 80              | 铁精矿  | 32.13  | 51.33 | 6.67  | 74.73  | 14.17  |
|                 | 尾矿   | 67.87  | 8.22  | 19.12 | 25.27  | 85.83  |
|                 | 合计   | 100.00 | 22.07 | 15.12 | 100.00 | 100.00 |

|    |     |        |       |       |        |        |
|----|-----|--------|-------|-------|--------|--------|
| 90 | 铁精矿 | 30.08  | 51.73 | 6.53  | 70.35  | 13.01  |
|    | 尾矿  | 69.92  | 9.38  | 18.79 | 29.65  | 86.99  |
|    | 合计  | 100.00 | 22.12 | 15.10 | 100.00 | 100.00 |

由表 10 可知，随着磨矿细度的增加，铁精矿的 TFe 品位逐渐上升，而回收率则逐渐减小；尾矿中 Mn 回收率随磨矿细度的增加而增加，在 -0.045 mm 80% 时，尾矿 Mn 品位达到较大为 19.12%，Mn 回收率为 85.83%。综合考虑，采用 -0.045 mm 80% 为较佳磨矿细度。

3.2.2 磁化焙烧 - 强磁选锰实验

锰矿物在经过弱磁选铁后，主要富集在选铁尾矿中，然而尾矿中锰品位仍然较低，因此尾矿需进一步强磁，从而获得锰精矿，实验流程见图 3，实验结果见表 11。

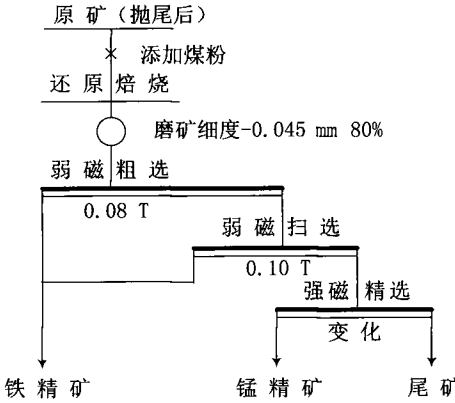


图 3 强磁选锰流程

Fig.3 Test flowsheet of recovering manganese by high-intensity magnetic separation

表 11 强磁选锰实验结果

Table 11 Test results of recovering manganese by by high-intensity magnetic separation

| 磁场 /T | 产品名称 | 产率 /%  | 品位 /% |       | 回收率 /% |        |
|-------|------|--------|-------|-------|--------|--------|
|       |      |        | TFe   | Mn    | Fe     | Mn     |
| 0.8   | 锰精矿  | 38.26  | 7.89  | 27.55 | 13.65  | 69.67  |
|       | 铁精矿  | 30.56  | 51.42 | 6.62  | 71.07  | 13.37  |
|       | 尾矿   | 31.18  | 10.83 | 8.23  | 15.28  | 16.96  |
|       | 合计   | 100.00 | 22.11 | 15.13 | 100.00 | 100.00 |
| 1.0   | 锰精矿  | 41.55  | 8.04  | 27.06 | 15.10  | 74.46  |
|       | 铁精矿  | 30.48  | 51.59 | 6.56  | 71.06  | 13.24  |
|       | 尾矿   | 27.97  | 10.96 | 6.64  | 13.85  | 12.30  |
|       | 合计   | 100.00 | 22.13 | 15.10 | 100.00 | 100.00 |
| 1.2   | 锰精矿  | 43.98  | 8.69  | 26.11 | 17.30  | 75.80  |
|       | 铁精矿  | 30.55  | 51.48 | 6.74  | 71.20  | 13.59  |
|       | 尾矿   | 25.47  | 9.98  | 6.31  | 11.50  | 10.61  |
|       | 合计   | 100.00 | 22.09 | 15.15 | 100.00 | 100.00 |
| 1.4   | 锰精矿  | 46.32  | 9.18  | 25.09 | 19.21  | 77.07  |
|       | 铁精矿  | 30.40  | 51.52 | 6.64  | 70.74  | 13.39  |
|       | 尾矿   | 23.28  | 9.56  | 6.18  | 10.05  | 9.55   |
|       | 合计   | 100.00 | 22.14 | 15.08 | 100.00 | 100.00 |

由表 11 可见，随着磁场强度的增加，锰精矿中 Mn 品位逐渐下降，而 Mn 回收率逐渐上升。综合锰精矿中 TFe 的含量，选择 1.0 T 为较佳强磁选锰磁场强度，此时可获得 Mn 品位 27.06%、Mn 回收率 74.46% 的锰精矿。

4 推荐流程

根据条件实验研究结果，确定适宜的抛尾磁场强度 1.4T，焙烧温度为 800℃，焙烧时间为 60 min，还原剂用量 12%，磨矿细度 -0.045 mm 80%，强磁选磁场强度为 1.0 T。考虑到铁精矿品位不高，对选铁部分增加了一精一扫，流程见图 4，实验结果见表 12。

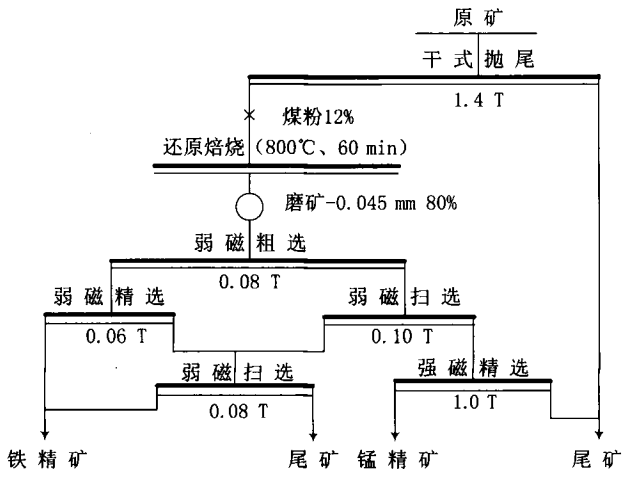


图 4 推荐实验流程

Fig. 4 Flowsheet of the recommended test

表 12 推荐实验流程结果

Table 12 Results of the recommended test

| 产品名称 | 产率<br>/% | 品位 /% |       | 回收率 /% |        |
|------|----------|-------|-------|--------|--------|
|      |          | TFe   | Mn    | Fe     | Mn     |
| 铁精矿  | 24.26    | 53.89 | 5.48  | 65.53  | 9.58   |
| 锰精矿  | 35.97    | 8.01  | 27.11 | 14.44  | 70.26  |
| 尾矿   | 39.77    | 10.05 | 7.04  | 20.03  | 20.17  |
| 合计   | 100.00   | 19.95 | 13.88 | 100.00 | 100.00 |

由表 12 可知，通过推荐流程实验，最终可以得到 TFe 品位为 53.89%，回收率为 65.53% 的铁精矿，以及 Mn 品位为 27.11%，回收率为 70.26% 的锰精矿。

5 结 论

(1) 该矿石风化粉碎现象严重粒度较细，Mn、Fe 含量分别为 13.88%、19.87%，锰铁比仅为 0.70 且磷锰比高达 0.025，因此属于高铁高磷锰矿石；而其中脉石矿物主要以硅酸盐以及钙质碳酸盐的形式存在。由物相分析可知，锰主要以氧化锰和碳酸盐的形式存在，铁主要以赤（褐）铁矿的形式存在。

(2) 通过热力学计算可得，除反应（5）、（9）外，其他反应在实验温度范围内均可自发进行；同时为避免富氏体的生成，应该控制 CO 浓度以及焙烧时间来阻碍反应（8）的进行，从而减少过还原。

(3) 在常规的重选、强磁选、浮选工艺对该矿石分选效果较差的情况下，考虑采用磁化焙烧—弱磁选铁—选铁尾矿强磁提锰工艺处理该矿石。实验考察了抛尾磁场强度、磁化焙烧条件、强磁选锰磁场强度对指标的影响，确定的适宜分选条件为：抛尾磁场强度 1.4 T，焙烧温度为 800℃，焙烧时间为 60 min，还原剂用量 12%，磨矿细度 -0.045 mm 80%，强磁选锰磁场强度为 1.0 T。

(4) 根据推荐实验流程，得到的最终指标为：铁精矿 TFe 品位 53.89%，回收率为 65.53%；锰精矿 Mn 品位 27.11%，Mn 回收率为 70.26%。

参考文献：

[1] 王尔贤. 中国的锰矿资源 [J]. 电池工业, 2007, 12(3):184-188.  
WANG E X. Manganese ore resources in China [J]. Battery Industry, 2007, 12(3):184-188  
[2] 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.  
HONG S K. Research on the status quo and sustainable development of manganese resources in China [J]. China Manganese Industry, 2011, 29(3):13-16.  
[3] 余文刚, 毛治超, 孙春叶. 我国锰矿资源及评价方法综述 [J]. 金属世界, 2013(2):22-24.  
YU W G, MAO Z C, SUN C Y. Overview of manganese ore

resources and evaluation methods in China [J]. Metal World, 2013(2):22-24.

[4] 谢丹丹, 童雄, 张洪花, 等. 铁锰矿的选矿工艺及其研究进展 [J]. 中国锰业, 2016, 34(2):4-7.

XIE D D, TONG X, ZHANG H H, et al. Beneficiation process of iron-manganese ore and its research progress [J]. China Manganese Industry, 2016, 34(2):4-7.

[5] 朱宾, 陆智, 刘子帅. 广西某低品位难选锰矿选矿试验研究 [J]. 矿山机械, 2015(10):101-105.

ZHU B, LU Z, LIU Z S. Experimental study on the beneficiation of a low-grade refractory manganese ore in Guangxi [J]. Mining Machinery, 2015(10):101-105.

[6] 梁英教, 车荫昌. 无机物热力学数据手册 [M]. 沈阳: 东北大学出版社, 1993.

LIANG Y J, CHE Y C. Thermodynamic data manual of inorganic materials [M]. Shengyang: Northeastern University Press, 1993.

[7] 李国峰, 韩跃新, 高鹏, 等. 高磷鲕状赤铁矿深度还原过程中磷在金属相富集热力学研究 [J/OL]. 矿产综合利用 :1-5[2020-03-07]. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/51.1251.TD.20190513.0922.040.html>.

LI G F, HAN Y X, GAO P, et al. Thermodynamic Study on Phosphorus Enrichment in Metallic Phase during Deep Reduction of High Phosphorus Oolitic Hematite [J/OL]. Comprehensive utilization of mineral resources: 1-5 [2020-03-07]. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/51.1251.TD.20190513.0922.040.HTML>.

[8] Singh V, Ghosh T K, Ramamurthy Y, et al. Beneficiation and agglomeration process to utilize low-grade ferruginous manganese ore fines[J]. International Journal of Mineral

Processing, 2011, 99(1):84-86.

[9] 詹海青, 卢琳, 程秦豫, 等. 广西某低品位铁锰矿选矿工艺研究 [J]. 中国锰业, 2013, 31(4):27-29.

ZHAN H Q, LU L, CHENG Q Y, et al. Study on beneficiation process of a low grade iron and manganese ore in Guangxi [J]. China Manganese Industry, 2013, 31(4):27-29.

[10] 陈于海, 胡佛明, 程传麟, 等. 超贫磁铁矿高压辊磨-粗细双抛尾选矿工艺研究 [J]. 矿产综合利用, 2019(4):46-49+25.

CHEN Y H, HAO F M, CHENG G C L, et al. Study on beneficiation process of ultra-lean magnetite ore by high pressure roller grinding-coarse and fine double pelletizing [J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2019(4):46-49+25.

[11] 戴惠新, 赵志强. 云南某难选锰铁共生矿石选矿试验研究 [J]. 金属矿山, 2008(2):53-56.

DAI H X, ZHAO Z Q. Experimental study on the beneficiation of a refractory manganese and iron ore in Yunnan [J]. Metal Mine, 2008(2):53-56.

[12] 郭永楠, 薛生晖, 黎红兵, 等. 回转窑处理中低品位锰矿实验研究 [J]. 矿冶工程, 2013, 33(2):97-100.

GUO Y N, XUE S H, LI H B, et al. Experimental study on the treatment of low grade manganese ore in rotary kiln [J]. Mining and Metallurgy Engineering, 2013, 33(2):97-100

[13] 王建英, 张新龙, 张铁柱. 磁化焙烧对褐铁矿磁性能的影响 [J]. 矿产综合利用, 2018(6):66-72.

WANG J Y, ZHANG X L, ZHANG T Z. Effect of magnetization roasting on magnetic properties of limonite [J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2018(6):66-72.

## Experimental Study on a Refractory Low-grade Ferromanganese Ore

Fu Jintao, Hu Shengcao

(Xitieshan Filiale, Western Mineral Co., Ltd., Xitieshan, Qinghai, China)

**Abstract:** In this paper, a kind of low-grade ferromanganese ore with manganese grade of 13.88% and iron grade of 19.87% in Yunnan province was used in the case of poor sorting effect of conventional physical beneficiation method. The ore was treated by dry magnetic tailing - reduction roasting - weak magnetic separation iron - iron tailings. The process finally obtained iron grade 53.89%, recovery rate of 65.53% iron concentrate and manganese grade 27.11%, manganese recovery rate of 70.26% manganese concentrate, which played a certain reference role for the treatment of similar low-grade iron manganese ores .

**Keywords:** Low-grade ferromanganese ore; Discarding tailings; Magnetic separation