

某低品位碳酸锰矿选矿实验对比研究

杨凯志，胡真，汪泰，邹坚坚，姚艳清

(广东省科学院资源利用与稀土开发研究所，稀有金属分离与综合利用国家重点实验室，
广东省矿产资源开发及综合利用重点实验室，广东 广州 510651)

摘要：针对某低品位碳酸锰矿，开展了磁、重、浮选以及联合工艺选矿对比实验研究。结果表明，强磁选是处理该矿的较佳工艺流程，通过一次粗选、两次精选、一次扫选、一次精选尾矿再磨磁选的实验流程，最终可获得锰品位 21.04%，回收率 75.55% 的锰精矿产品，该实验研究为同类锰矿的开发提供了依据。

关键词：低品位碳酸锰矿；强磁选；摇床重选；浮选；对比实验

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2023.02.014

中图分类号：TD951 文献标志码：A 文章编号：1000-6532 (2023) 02-0075-06

锰作为黑色金属，用途广泛，主要应用于钢铁冶金、化工、国防、电子、电池等行业，其中 95% 的锰用于冶炼工业，是钢铁冶炼中的重要添加剂^[1]。我国锰储量丰富，但仍不能满足需求，对外依存度高度 50% 以上^[2]，主要因为我国锰矿以贫锰矿为主，且以矿石质量差、品位低、嵌布粒度细的碳酸锰为主，碳酸锰占总锰矿储量的 73% 以上^[3-4]，而富锰矿仅占总锰矿储量的 6% 左右。因此，针对碳酸锰的高效开发利用能极大缓解我国对锰资源的需求，具有重大的意义。

1 原矿性质

四川某低品位锰矿中主要有价金属为锰，锰品位为 10.98%，主要脉石矿物为硅酸盐及碳酸盐矿物，其中 SiO₂ 品位为 31.65%，CaO 品位为 11.36%。锰主要以碳酸锰形式存在，占有率高达 80.70%，氧化锰占有率仅为 5.97%。原矿的主要化学元素分析结果见表 1，物相分析结果见表 2。

从表 3 原矿（破碎至 -2 mm）粒度组成分析结果可知，粒度越细，锰品位及占有率也越低，说明针对该矿石进行选矿实验研究时可适当粗磨，

磨矿细度不宜过细。

表 1 原矿主要化学元素分析结果/%

Table 1 Multi-element analysis results of raw ore

Mn	Fe	S	As	P	MgO	CaO	SiO ₂
10.98	6.23	0.03	0.11	0.074	5.88	11.36	31.65

表 2 锰物相分析结果

Table 2 Analysis results of manganese phase

名称	碳酸锰	氧化锰	硅酸锰	总锰
锰含量/%	8.78	0.65	1.45	10.88
锰占有率/%	80.70	5.97	13.33	100.00

表 3 原矿粒度组成分析结果

Table 3 Result of particle size analysis of raw ore

粒度/mm	产率/%	负累计/%	Mn品位/%	Mn占有率/%
+1	23.41	100.00		
-1+0.5	17.81	76.59	12.64	47.45
-0.5+0.25	12.70	58.78		
-0.25+0.15	7.33	46.08	11.87	29.67
-0.15+0.074	7.41	38.75		
-0.074+0.043	5.20	31.34		
-0.043+0.02	7.86	26.14	8.55	12.58
-0.02+0.01	3.09	18.28		
-0.01	15.19		7.45	10.30
合计	100.00		10.98	100.00

收稿日期：2020-07-28；修回日期：2020-09-06

基金项目：国家重点研发计划“固废资源化”重点专项（2019YFC1904202）；广东省科学院实施创新驱动发展能力建设专项资金项目（2019GDASYL-0302010，2018GDASCX-0109）；云南省对外科技合作计划-省院省校科技合作项目（2018IB028）

作者简介：杨凯志（1990-），男，中级工程师，主要从事稀有稀贵金属选矿技术研究。

通信作者：汪泰（1986-），男，高级工程师，主要从事稀有稀贵金属选矿技术研究。

2 选矿实验研究

2.1 原则流程的确定

碳酸锰矿比磁化系数为 $(50 \sim 125) \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{kg}$ ^[1], 属弱磁性矿物, 而硅酸盐、碳酸盐等脉石矿物一般不具有磁性, 因此可采用强磁选实现锰矿物的富集^[5]; 碳酸锰密度 ($3.3 \sim 3.6 \text{ g/cm}^3$) 与石英、方解石 ($2.4 \sim 2.6 \text{ g/cm}^3$) 等脉石矿物有差异, 也可通过重选工艺对其进行富集; 锰矿一般可浮性较差, 碳酸锰属于可浮性相对较好的锰矿物, 可采用浮选工艺对其进行富集^[6]; 锰矿物性脆易碎、易泥化, 磨矿过程应防止过磨。基于此, 确定图 1 的原则流程。

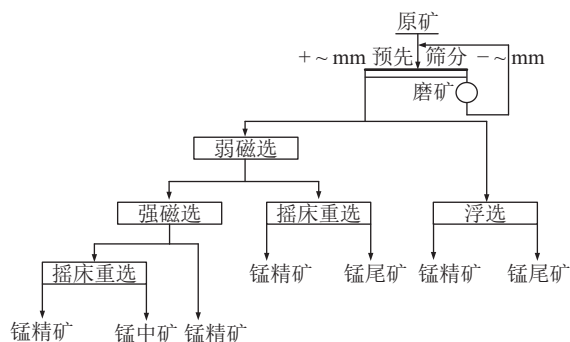


图 1 锰矿回收原则流程

Fig.1 Recovery principle flowsheet of manganese ore

2.2 磨矿产品磁、重、浮选对比实验

2.2.1 磁选实验

强磁选是锰矿回收的主流工艺, 在锰矿工业生产中, 常采用高梯度强磁选工艺分离、富集锰矿^[1]。

2.2.1.1 磁场强度实验

首先, 采用高梯度立环脉动磁选机进行了磁场强度实验, 实验流程见图 2, 实验结果见表 4。

结果表明, 随着磁场强度的增加, 锰品位呈现下降趋势, 强磁尾矿中锰品位可降至 4.36%, 经一段强磁 (0.8 T) 锰总回收率可达 80.66%。强磁产品锰累积品位在 17%~18% 之间, 变化幅度较小, 为保证锰回收率, 确定磁场强度为 0.8 T; 虽然弱磁精矿中锰品位较低, 但弱磁精矿产率较低, 对强磁影响较小, 因此, 不再进行弱磁选作业, 磨矿产品直接进入强磁选。

2.2.1.2 脉动频率实验

通过降低磁场强度虽然能提高精矿中锰品位, 但回收率降幅明显, 适当的增加脉动频率有利于精矿品位的提高, 减少杂质脉石的夹带, 因此开展了脉动频率实验。原矿经 0.5 mm 预先检查

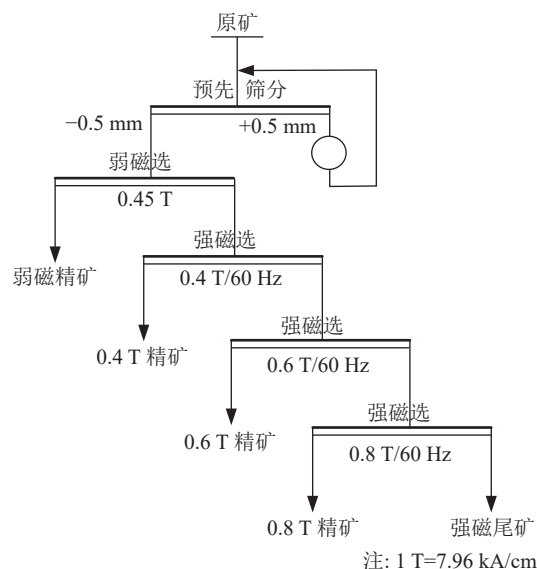


图 2 磁场强度实验流程

Fig.2 Flowsheet of magnetic field intensity

表 4 磁场强度实验结果

Table 4 Test results of magnetic field intensity

产品名称	产率/%		Mn品位/%		Mn回收率/%	
	个别	累积	个别	累积	个别	累积
弱磁精矿	1.80		5.06		0.84	
0.4 T精矿	18.68	20.49	19.52	18.25	33.50	34.33
0.6 T精矿	19.21	39.70	17.59	17.93	31.04	65.37
0.8 T精矿	12.01	51.71	13.86	16.98	15.29	80.66
强磁尾矿	48.29	100.00	4.36		19.34	
原矿	100.00		10.89		100.00	

筛分后, 在磁场强度为 0.8 T 条件下, 分别选择 40、60、80 Hz 进行了脉动频率实验, 实验结果见图 3。

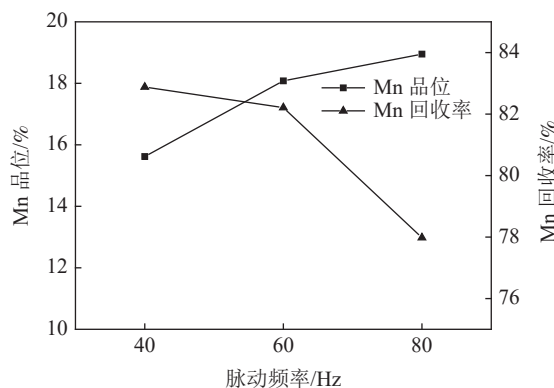


图 3 脉动频率实验结果

Fig.3 Test results of pulsating frequency

结果表明, 随着脉动频率增加锰品位降低, 锰回收率增加, 综合考虑锰品位和回收率, 确定合适的脉动频率为 60 Hz。

2.2.1.3 稳定实验

原矿经 0.5 mm 预先检查筛分，在粗选和扫选的磁场强度为 0.8 T，脉动频率为 60 Hz 条件下进行了一粗一扫的强磁选实验，实验结果见表 5。

表 5 稳定实验结果

Table 5 Test results of stability test process			
产品名称	产率/%	Mn品位/%	Mn回收率/%
粗精矿	49.15	18.05	81.51
扫中矿	4.75	10.23	4.46
尾矿	46.10	3.31	14.02
原矿	100.00	10.88	100.00

结果表明，经一粗一扫，强磁选可获得锰品位 18.05%，锰回收率 81.51% 的粗精矿和品位 10.23%，回收率 4.46% 的扫中矿，尾矿中锰品位降至 3.31%，锰得到了较好的回收。

2.2.2 摇床重选实验

基于矿石密度的差异，原矿经 0.25 mm 预先检查筛分后，开展了摇床重选实验研究，实验结果见表 6。

表 6 摇床重选实验结果

Table 6 Test results of shaking table gravity separation			
产品名称	产率/%	Mn品位/%	Mn回收率/%
精矿	19.69	16.89	30.60
中矿	17.38	10.11	16.16
尾矿	36.07	9.86	32.72
溢流	26.86	8.30	20.52
原矿	100.00	10.87	100.00

结果表明，摇床重选能获得锰品位 16.89%，锰回收率 30.60% 的精矿产品，精矿品位和回收率偏低，尾矿及溢流中锰品位和占有率偏高。

2.2.3 浮选实验

将原矿磨至 -0.074 mm 75.56% 后进行调整剂、捕收剂种类及用量浮选实验，确定了粗选碳酸钠 3000 g/t、水玻璃 1500 g/t、油酸钠 1500 g/t，扫选水玻璃 1000 g/t、油酸钠 300 g/t 的较佳药剂制度并进行了实验研究，实验结果见表 7。结果表明，浮选能获得锰品位 14.06%，锰回收率 69.96% 的粗精矿产品，浮选工艺锰富集比偏低，尾矿中锰品位偏高。

2.2.4 三种工艺指标对比

三种工艺指标的对比结果见表 8。

对比结果表明，单一强磁选获得的精矿指

表 7 浮选实验结果

Table 7 Test results of flotation			
产品名称	产率/%	Mn品位/%	Mn回收率/%
粗精矿	54.04	14.06	69.96
扫中矿	3.86	11.65	4.14
尾矿	42.10	6.68	25.90
原矿	100.00	10.86	100.00

表 8 三种工艺指标对比结果

Table 8 Comparison results of three process indexes			
工艺流程	Mn粗精矿		
	产率/%	Mn品位/%	Mn回收率/%
强磁选	49.15	18.05	81.54
摇床重选	19.69	16.89	30.71
浮选	54.04	14.06	69.96

标，无论从锰回收率还是品位均要好于浮选以及摇床重选，因此，确定采用强磁选作为锰回收的粗选工艺。

2.3 强磁粗精矿磁、重选精选对比实验

通过强磁选获得的粗精矿中锰品位偏低，未达到精矿标准，需进一步精选提高精矿品位。因此，开展了强磁粗精矿精选实验，分别进行了强磁精选、摇床重选对比实验。

2.3.1 磁选精选实验

在磁场强度为 0.6、0.7、0.8 T（1 T=7.96 kA/cm）条件下进行了磁选精选条件实验（两次精选），实验结果见表 9。

表 9 强磁精选实验结果

Table 9 Test results of high intensity magnetic cleaning				
精选条件	产品名称	作业产率/%	Mn品位/%	Mn作业回收率/%
0.8 T/60 Hz	精矿	56.55	20.13	65.38
	中矿2	13.88	16.85	13.44
	中矿1	29.57	12.47	21.18
	强磁粗精矿	100.00	17.41	100.00
0.7 T/60 Hz	精矿	48.44	21.39	59.35
	中矿2	13.94	17.24	13.76
	中矿1	37.62	12.48	26.89
	强磁粗精矿	100.00	17.46	100.00
0.6 T/60 Hz	精矿	42.76	21.69	53.33
	中矿2	16.22	16.32	15.22
	中矿1	41.02	13.33	31.44
	强磁粗精矿	100.00	17.39	100.00
0.7 T/50 Hz	精矿	52.08	20.56	61.33
	中矿2	12.95	17.24	12.79
	中矿1	34.97	12.81	25.66
	强磁粗精矿	100.00	17.42	99.77

注：精选1和精选2条件一致。

结果表明,随着磁场强度降低,精矿锰品位增幅较小,回收率下降明显。当磁场强度为 0.7 T 时,能获得锰品位 21% 以上精矿产品。进一步降低脉动频率,锰品位降至 20.56%,因此,合适的精选磁场强度和脉动频率分别为 0.7 T、60 Hz,此时能获得锰品位 21.39%,作业回收率为 59.35% 的精矿产品。

2.3.2 摇床重选精选实验

强磁粗精矿开展摇床重选实验,获得三种产品,实验结果见表 10。

产品名称	作业产率/%		Mn品位/%		Mn作业回收率/%	
	个别	累积	个别	累积	个别	累积
精矿	22.19	40.03	23.51	20.72	29.56	46.98
中矿	17.83		17.24		17.42	
尾矿	59.97	/	15.60	/	53.02	/
强磁粗精矿	100.00		17.65		100.00	

结果表明,强磁粗精矿经摇床重选能获得锰品位 23.51%,作业回收率 29.56% 的精矿产品,说明摇床重选对提高锰品位有很好的效果,但作业回收率偏低。

综上所述,重、磁精选对比结果表明,摇床重选由于作业回收率偏低,不适合从强磁粗精矿中获得产品。因此,最终确定采用强磁选作为精选工艺,精选条件为 0.7 T、60 Hz。

2.4 强磁精选尾矿磁、重选对比实验

从表 9 可知,获得的强磁精选尾矿(中矿 1+中矿 2)中锰品位在 14% 左右,占有率在 40% 左右,针对这部分强磁精选尾矿进行了磁选及摇床富集,探索进一步提高锰回收率的可能性。

2.4.1 磁选实验

进入到强磁精选尾矿中的锰矿物,很有可能未单体解离,因此在磁场强度为 0.7 T、脉动频率为 60 Hz 的情况下,对强磁精选尾矿进行了磨矿和不磨矿的条件对比实验,实验结果见表 11。

结果表明,强磁精选尾矿经磨矿后磁选,可获得锰品位 20.33%,锰作业回收率 70.80% 的精矿产品,这部分精矿可并入强磁精选精矿作为精矿产品。

2.4.2 摇床重选实验

对强磁精选尾矿进行了摇床重选,获得了三种产品,实验结果见表 12。

实验条件	产品名称	作业产率/%	Mn品位/%	Mn作业回收率/%
再磨	精矿	48.27	20.33	70.80
	尾矿	51.73	7.82	29.20
	强磁精选尾矿	100.00	13.86	100.00
不磨	精矿	40.11	19.56	56.41
	尾矿	59.89	10.13	43.59
	强磁精选尾矿	100.00	13.91	100.00

注:采用 0.2 mm 筛网进行预先筛分磨矿。

产品名称	作业产率/%	Mn品位/%	Mn作业回收率/%
精矿	30.66	21.36	47.50
尾矿	51.36	11.65	43.39
溢流	17.97	6.99	9.11
强磁精选尾矿	100.00	13.79	100.00

结果表明,强磁精选尾矿进一步摇床,能获得锰品位 21.36%,锰作业回收率 47.50% 的精矿产品,但与强磁选相比作业回收率偏低。因此,确定强磁选作为强磁精选尾矿中锰的回收工艺。

2.5 强磁精扫尾矿摇床重选实验

基于摇床重选对提高锰品位有明显效果,因此对表 11 中的强磁精扫的尾矿进行了摇床重选实验,探索进一步降低尾矿中锰品位,实验结果见表 13。

产品名称	作业产率/%	Mn品位/%	Mn作业回收率/%
精矿	25.27	8.23	29.58
中矿	40.27	6.53	37.41
尾矿	34.45	6.73	33.01
强磁精扫尾矿	100.00	7.03	100.00

结果表明,强磁精扫尾矿进一步摇床,锰品位没有明显提高,说明强磁精扫尾矿中的锰很难进一步回收。

2.6 磁选磨矿细度实验

通过上述磁、重、浮对比实验研究,最终确定采用单一强磁选作为锰回收的工艺。矿物的单体解离度直接影响锰选别效果的好坏,因此,在确定的流程下对入选粒度进行了实验研究,实验流程见图 4,实验结果见表 14。

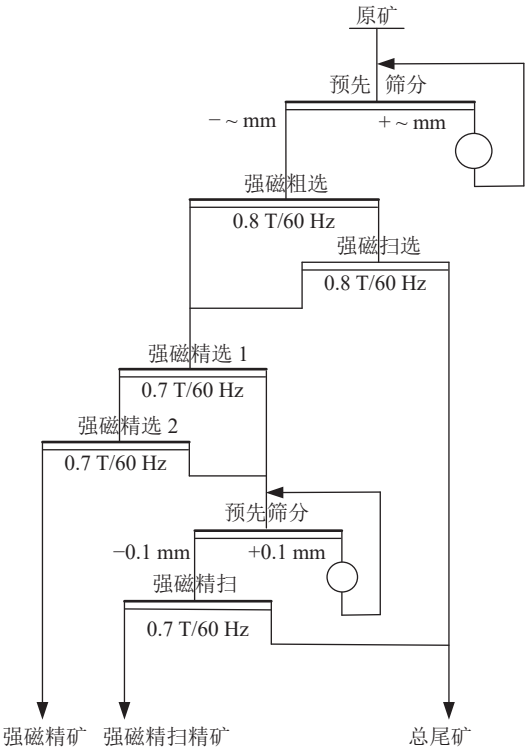


图4 磨矿细度实验流程
Fig.4 Test flowsheet of grinding fineness

表14 磨矿细度实验结果
Table 14 Test results of grinding fineness

筛孔尺寸/ mm	产品名称	产率/%		Mn品位/%		Mn回收率/%	
		个别	累积	个别	累积	个别	累积
0.5	强磁精矿	26.11		21.39		51.52	
	强磁精扫精矿	12.81	38.92	20.33	21.04	24.03	75.55
	总尾矿	61.07	/	4.34	/	24.45	/
	原矿	100.00	/	10.84	/	100.00	/
0.2	强磁精矿	22.63		22.65		47.26	
	强磁精扫精矿	11.22	33.85	20.62	21.98	21.33	68.59
	总尾矿	66.15	/	5.15	/	31.41	/
	原矿	100.00	/	10.85	/	100.00	/

结果表明，预先筛分从 0.5 mm 降至 0.2 mm 后，获得的强磁精矿中锰品位提高至 21.98%，但锰回收率降至 68.59%，增加磨矿细度不利于锰的回收，因此，选择 0.5 mm 作为预先筛分尺寸。

3 结 论

- (1) 四川某锰矿中锰品位仅为 10.88%，属于贫锰矿，锰主要以菱锰矿的形式存在。
- (2) 对原矿、强磁粗精矿以及强磁精选尾矿

分别进行了强磁选、摇床重选及浮选工艺的对比实验研究，最终采用全磁选工艺能获得较佳的技术指标。

(3) 采用一段强磁粗选、两段强磁精选、一段强磁精扫、一段强磁扫选的工艺流程，在给矿锰品位 10.88% 的情况下，获得锰品位 21.04%，锰回收率 75.55% 的强磁精矿产品，实现金属锰的清洁、高效回收。

参考文献：

[1] 代典, 梁欢, 何东升, 等. 湘西地区微细粒级难选菱锰矿浮选试验研究[J]. 矿产综合利用, 2020(4):76-81.

DAI D, LIANG H, HE D S, et al. Experimental study on the flotation of a micro-grained refractory rhodochrosite in western Hunan area[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2020(4):76-81.

[2] 雷晓力, 胡永达, 杜轶伦, 等. 锰矿资源现状及开发利用思考[J]. 中国矿业, 2015, 24(S1):19-21.

LEI X L, HU Y D, DU Y L, et al. Current situation of manganese ore resources and consideration on its development and utilization[J]. China Mining, 2015, 24(S1):19-21.

[3] 廖兵, 刘静, 徐芬. 硫酸锰溶液电解制备二氧化锰技术研究进展[J]. 矿产综合利用, 2019(4):16-20.

LIAO B, LIU J, XU F. Review of preparation of manganese dioxide from manganese sulfate solution[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2019(4):16-20.

[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(1):93-96.

LI F P, ZHU G C, TIAN J. Study on green chemical process of enriching and recovering manganese from low-grade manganese carbonate ore[J]. Minerals and Geology, 2005 (1):93-96.

[5] 黄斌, 李向益, 曾茂青, 等. 高碳酸盐型锰矿选矿试验[J]. 矿产综合利用, 2017(4):38-41.

HUANG B, LI X Y, ZENG M Q, et al. Mineral processing experiment of high carbonate manganese ore[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2017(4):38-41.

[6] 汤振宏, 阙绍娟. 广西某高硫低品位碳酸锰矿选矿试验研究[J]. 有色金属(选矿部分), 2017(5):51-54.

TANG Z H, QUE S J. Experimental study on beneficiation of a high sulfur low-grade manganese carbonate ore in Guangxi[J]. Non ferrous Metals (beneficiation), 2017(5):51-54.

Comparative Study on Beneficiation Test of a Low Grade Manganese Carbonate Ore

Yang Kaizhi, Hu Zhen, Wang Tai, Zou Jianjian, Yao Yanqing

(Institute of Resources Utilization and Rare Earth Development, Guangdong Academy of Sciences, State Key Laboratory of Rare Metal Separation and Comprehensive Utilization, Guangdong Provincial Key Laboratory of Mineral Resources Development and Comprehensive Utilization, Guangzhou, Guangdong, China)

Abstract: According to characteristics of a low-grade manganese carbonate ore, it made a respective use of high gradient magnetic separation and shaker gravity separation, as well as experimental study on flotation process of the ore. Experimental results showed that wet high-intensity magnetic separation was the reasonable way to deal with the mine. The magnetic concentrate with Mn grade of 21.04% and Mn recovery of 75.55% could be obtained by adopting high intensity process of one-stage roughing, one-stage scavenging, two-stage cleaning, and regrinding magnetic separation of cleaning tailings. The experimental study provides a basis for the development of similar manganese ores.

Keywords: Low grade manganese carbonate; Magnetic separation; Gravity separation; Flotation; Comparison Test

(上接第 55 页)

[4] 石永彬. 回转窑混煤高效稳定燃烧数值模拟研究 [M]. 湘潭: 湘潭大学, 2014: 5.

SHI Y B. Numerical simulation study on high-efficiency and stable combustion of mixed coal in rotary kiln [M]. Xiangtan: Xiangtan University, 2014: 5.

[5] 孙朋, 胡宜斌. 山东某褐铁矿磁化焙烧-磁选试验研究[J]. [矿冶工程](#), 2019, 39(2):61-64.

SUN P, HU Y B. Experimental study on magnetic roasting-

magnetic separation of a limonite in Shandong[J]. [Mining and Metallurgical Engineering](#), 2019, 39(2):61-64.

[6] 柳林, 王威, 刘红召, 等. 磁化焙烧-磁选回收某褐铁矿中铁的试验研究 [J]. [矿产综合利用](#), 2019(4): 33-37.

LIU L, WANG W, LIU H Z, et al. Research on recovery of iron from limonite by magnetization roasting and magnetic separation. Multipurpose Utilization of Mineral Resources [J]. 2019(4): 33-37.

Numerical Simulation of Temperature Field in Rotary Kiln during Limonite Magnetization Roasting

Wang Minghua, Li Shuang, Lv Xiaohong, Zhang Shuoda, Gong Zhenyu, Lou Taiping

(School of Metallurgy, Northeastern University, Shenyang, Liaoning, China)

Abstract: Rotary kiln is an important industrial large-scale heating equipment. Measuring and calculating its internal heat and temperature distribution is of great significance for the reasonable design of rotary kiln and the setting of process parameters such as material flow rate and heating temperature in the process of operation, so as to achieve the purpose of saving energy. This paper analyzes the variation of heat, gas temperature, material temperature and kiln wall temperature with kiln length in the process of limonite reduction roasting in rotary kiln. The calculated results are in good agreement with the measured results. It is of certain significance to understand the distribution law of heat and temperature and reasonably arrange the process parameters of flue gas combustion and material distribution.

Keywords: Limonite; Magnetization roasting; Rotary kiln; Numerical simulation of temperature field