

湖北某高磷高钙低品位碳酸锰矿选矿工艺研究

刘兴平¹, 曾牧源², 陈松¹, 包申旭², 李克尧², 杨思原²

(1. 湖北省地质局第六地质大队, 资源与生态环境地质湖北省重点实验室 湖北 武汉 430022; 2. 武汉理工大学资源与环境工程学院, 湖北 武汉 430070)

摘要: 这是一篇矿物加工工程领域的论文。湖北某碳酸锰矿工艺矿物学研究表明, 该矿石有价矿物为锰方解石、锰白云石和少量软锰矿, 且单体解离度细, 脉石矿物则主要为白云石、石英和云母, 属于难选低品位高钙高磷碳酸锰矿。此类锰矿的相关研究较少, 存在处理工艺复杂、精矿产品品位低、处理成本高等问题。选矿工艺实验研究表明, 在阶段磨矿至-74 μm 产品占 90% 的情况下, 通过一次粗选一次扫选混合磁选精矿精选及精选尾矿再选长流程处理回收含锰矿物, 再采用一段反浮选脱硅进一步富集, 最终可得到 Mn 品位 27.10%、P/Mn 比为 0.009、Mn 回收率 58.21% 的选矿全流程锰精矿, 可与其他低磷锰精矿混合作为冶金工业原料, 以满足实际生产要求。

关键词: 矿物加工工程; 低品位碳酸锰矿; 高钙高磷; 高梯度磁选; 反浮选

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2023.05.025

中图分类号: TD985 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532 (2023) 05-0148-06

锰矿作为最重要的黑色金属矿产资源之一, 在现代工业中扮演着极其重要的角色, 锰及其化合物应用于国民经济的各个领域^[1-2]。其中, 钢铁工业是锰最重要的应用领域, 用锰量占 90%~95%^[3], 主要作为炼铁和炼钢过程中的脱氧剂和脱硫剂, 以及用来制造合金^[2], 其余 5%~10% 的锰用于其他工业领域, 如化学工业 (制造各种含锰盐类)、轻工业 (用于电池、火柴、印漆和制皂等)、建材工业 (玻璃和陶瓷的着色剂和褪色剂) 等^[4]。我国锰矿资源已探明储量超过 4 亿 t, 位居全球第七^[5]。但是大多数锰矿多为难采难选低品位中小型贫矿, 其主要特点可以总结为“贫、薄、杂、细”^[5-8]。随着近年来矿产资源的不断开发, 易处理锰矿愈发减少, 亟需革新工艺来面对庞大的市场需求。

目前氧化锰和碳酸锰矿是锰的主要来源。由于碳酸锰矿容易在矿浆中析出碳酸根离子干扰选矿结果, 氧化锰往往相对于碳酸锰较易回收。一般碳酸锰矿物密度较大, 而与其伴生的脉石矿物

密度较小, 利用重选可有效分离^[4,9-11]。但是我国碳酸锰矿伴生矿物种类复杂、嵌布粒度细、嵌布关系复杂^[11-12], 为了使有价矿物充分单体解离, 需要将锰矿物充分细磨^[13], 与磁选、浮选进行联合选矿获得合适的选矿指标^[9,11,14]。

本文的研究对象的主要含锰矿物为类质同象碳酸锰矿 (锰白云石和锰方解石), 其 Mn-Ca-Mg 类质同象体系中的 Mn 与 Ca 和 Mg 可在一定区间内相互取代, 导致与主要脉石矿物白云石的性质相似, 无法用传统选矿工艺实现有效分离。此外, 本矿石的 P/Mn 比为 0.121, 也超过精矿产品要求近一倍, 进一步提高了分选难度。目前针对同类型锰矿选矿研究较少, 工业上遇到类似锰矿石往往因为达不到较好的选矿效果而放弃开发利用, 造成矿产资源的严重浪费^[10]。针对该锰矿石的特有性质, 本文以阶段磨矿、多段磁选与反浮选相结合, 最终获得了较好的分选指标, 为高钙高磷低品位碳酸锰矿石高效利用提供参考。

收稿日期: 2022-03-11

基金项目: 中央高校基本科研业务费专项资金 (2023IVA005); 湖北省地质局重点项目 (KJ2021-10)

作者简介: 刘兴平 (1967-), 男, 正高职高级工程师, 研究方向为地质矿产勘查。

通信作者: 杨思原 (1990-), 男, 副教授, 博士研究生导师, 研究方向为矿物加工工程。

1 矿石性质

1.1 原矿化学组成

原矿样品取自矿脉岩心，其具体化学组成经 XRF 检测，结果见表 1，结果表明原矿中 MnO 含

量为 16.06%，Mn 品位为 12.44%；主要杂质为 MgO、SiO₂、CaO、Fe₂O₃ 等，占杂质的 60% 以上；P₂O₅ 含量为 3.435%，P 品位为 1.50%，P/Mn 比为 0.121。

表 1 原矿化学组成 /%
Table 1 Chemical composition of raw ore sample

CO ₂	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃	K ₂ O	CaO
25.38	0.10	8.87	1.50	14.87	3.44	0.68	0.53	21.95
TiO ₂	MnO	Fe ₂ O ₃	As ₂ O ₃	SrO	Y ₂ O ₃	BaO	PbO	-
0.11	16.06	5.32	0.006	0.10	0.01	1.08	0.01	-

1.2 原矿矿物组成

矿样的 X 射线衍射分析结果见图 1。由图 1 可知，锰矿石中主要有用矿物为锰方解石，其次含有少量软锰矿，脉石矿物主要为白云石，其次为石英和黑云母。

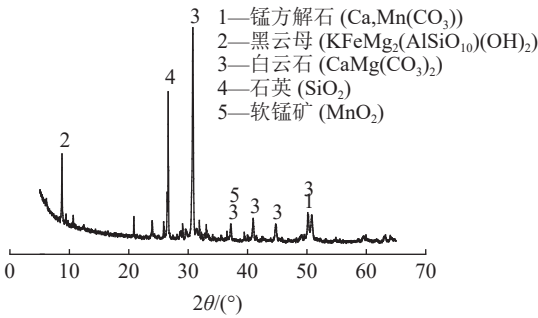


图 1 矿样 XRD
Fig.1 XRD patterns of raw ore sample

1.3 锰矿物分析

由于 XRD 中存在某些波峰无法定性，且偏光显微镜下无法观测到碳酸锰矿，故对矿样中含锰矿物进一步进行电子探针检测 (EMPA)，以对该锰矿物的主要有用矿物种类进行确认，具体检测结果分别见表 2 和图 2。

表 2 EMPA 检测元素含量
Table 2 EMPA testing element content

元素	重量/%	原子/%
C	7.33	14.38
Mg	3.47	3.36
Ca	21.90	12.87
Mn	28.44	12.19
O	38.85	57.19

从检测能谱可知，该矿物 MnO 含量为 16.44%，而 CaO 和 MgO 含量分别为 30.65% 和 5.75%，可知白云石 (CaMg(CO₃)₂) 中 Ca²⁺、Mg²⁺

被 Mn²⁺大量取代，最终形成锰白云石和锰方解石等类质同象系列碳酸锰矿。

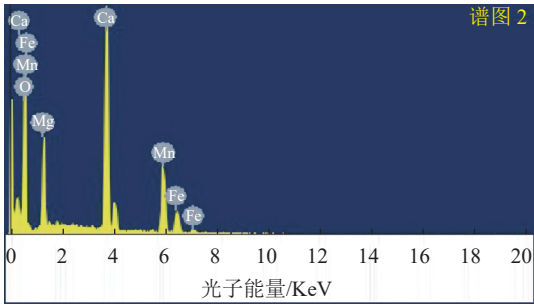


图 2 EMPA 检测能谱
Fig.2 EMPA testing energy spectrum

2 选矿实验

2.1 实验原则流程

碳酸锰矿物属弱磁性矿物，在强磁场中可以得到分选回收，所以先采用高梯度强磁选机对其进行选别^[4,9]，磁选后的精矿进行浮选进一步富集^[15]。初步拟定该锰矿的探索性技术路线为：碎磨-磁选-浮选，其具体选别工艺原则流程见图 3。

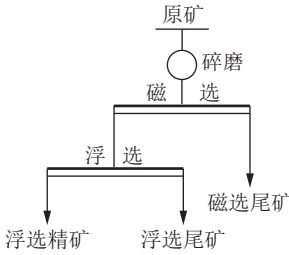


图 3 锰矿选别原则流程
Fig.3 Manganese ore processing flow sheet

2.2 磁选条件实验

2.2.1 磁选矿石细度影响

不同磨矿细度对富集效果的影响较大，故需

要进行磨矿细度实验^[9,12,16]。磁选设备为 SLon 立环式脉动高梯度磁选机, 选定磁场磁感应强度为 0.8 T, 实验结果见图 4。该低品位锰矿因嵌布粒度微细, 随着磨矿细度的增加使得矿物充分单体解离, 当磨矿细度为-74 μm 90.46% 时磁选精矿品位较高为 15.50%, 此时磁选回收率为 39.53%, 因此确定磨矿细度为-0.074 mm 90% 以上。

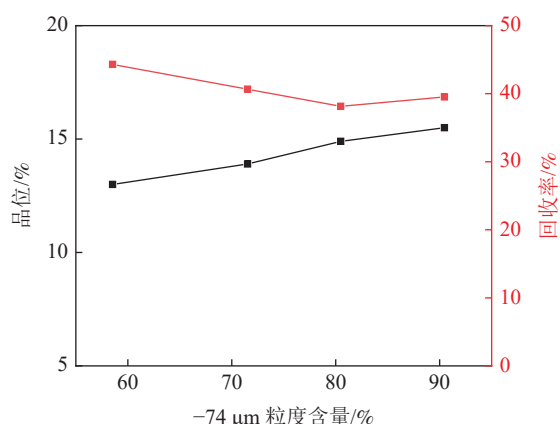


图 4 磨矿细度对磁选精矿品位和回收率的影响

Fig.4 Effects of grinding fineness on the grade and recovery of magnetic separation concentrate

2.2.2 磁场磁感应强度影响

在不同磁场强度下对-0.074 mm 90% 以上矿物进行磁选实验, 结果见图 5。随着磁场强度的提高, 磁选精矿回收率也显著升高, 而品位总体呈现下降趋势。而在磁场强度升高到 1.2 T 和 1.4 T 时, 精矿回收率分别为 56.35% 和 56.98%。在考虑经济成本和技术能力的情况下, 选取 1.2 T 为较佳磁场强度。

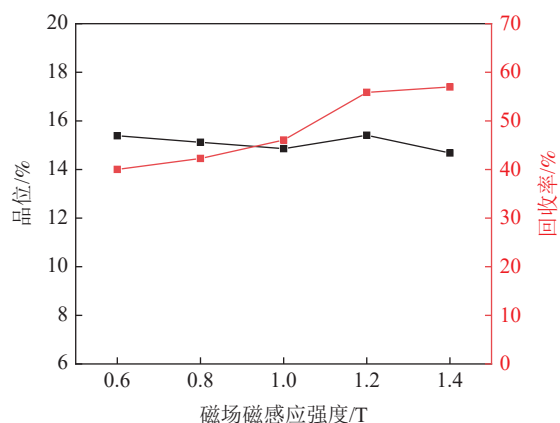


图 5 磁场磁感应强度对磁选精矿品位和回收率的影响

Fig.5 Effects of magnetic field intensities on the grade and recovery of magnetic separation concentrate

2.2.3 短流程磁选结果

该品位锰矿经过磁选粗选后精矿回收率较

低, 磁选尾矿中金属流失比较严重, 因此对粗选尾矿进行扫选得到扫选精矿。磁选结果见表 3, 粗选精矿和扫选精矿合并的精矿品位为 15.26%, 回收率为 83.26%, 整体回收率得到很大的提高, 但混合精矿的品位较低, 还需进一步选别提纯。

表 3 一次粗选一次扫选磁选实验结果

Table 3 Test results of a rough sweep and a scavenging

磁场磁感应强度/T	产品名称	产率/%	Mn/%	回收率/%
粗选 1.2 扫选 1.4	粗选精矿	42.93	16.05	60.31
	扫选精矿	19.42	13.5	22.95
	混合精矿	62.35	15.26	83.26
	尾矿	37.65	5.08	16.74
	原矿	100.00	11.42	100.00

2.3 浮选条件实验

2.3.1 浮选实验方法

单一磁选对该锰矿的富集效果有限, 需采用反浮选流程对磁选混合精矿进一步富集。反浮选以淀粉为抑制剂、十二胺为捕收剂、松醇油为起泡剂^[17-18], 浮选实验流程见图 6。

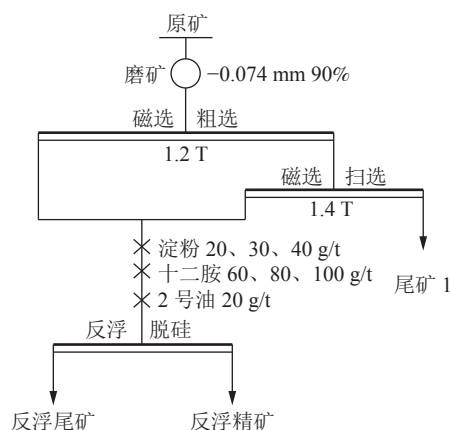


图 6 磁-浮联合选别流程

Fig.6 Magnetic separation-flotation flow sheet

2.3.2 反浮选抑制剂淀粉用量影响

分别设置反浮选抑制剂淀粉用量为 20、30 和 40 g/t, 十二胺与松醇油用量为 100 g/t 和 20 g/t, 结果见图 7。三种药剂制度下浮选作业精矿回收率逐渐升高, 其中淀粉用量为 40 g/t 时回收率较高 (82.75%), 而品位与其他条件差距不大 (16.32%), 因此确定淀粉用量为 40 g/t。

2.3.3 反浮选捕收剂十二胺用量影响

反浮选捕收剂十二胺用量分别设置为 60、80 和 100 g/t, 淀粉与松醇油用量为 40 g/t 和 20 g/t, 实验结果见图 8。三种药剂用量制度下浮选作业精矿回收率随着捕收剂用量的升高而逐渐降低, 其

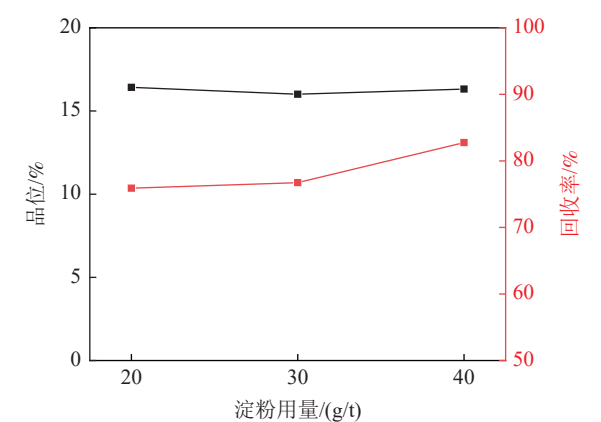


图 7 淀粉用量对浮选精矿品位和回收率的影响
Fig.7 Effect of starch dosages on the grade and recovery of flotation concentrate

中十二胺用量为 60 g/t 时回收率较高（85.88%），而品位与其他条件差距不大（16.02%），与其他两个条件相差不大，故而确定十二胺用量为 60 g/t。

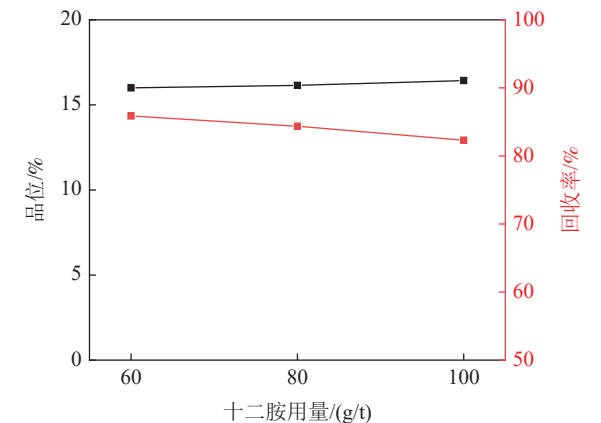


图 8 十二胺用量对浮选精矿品位和回收率的影响
Fig.8 Effect of dodecylamine dosages on the grade and recovery of flotation concentrate

2.4 全流程优化实验

2.4.1 阶段磨矿

由于该锰矿石的单体解离度较细，为避免磨矿带来过多细泥（-10 μm）影响选矿指标稳定性^[1]，采用阶段磨矿与直接磨矿进行对比实验。对比该表结果可知，当直接磨矿为 10 min 时，可以获得-74 μm 含量达到 92.37% 的磨矿产品，然而其中含有 44.56% 的细泥。而采用阶段磨矿（第一段 4 min +第二段 2 min）时，其磨矿产品在达到 -74 μm 90% 以上要求的同时，细泥含量大幅度降低至 19.23%，故而需在全流程实验中采用阶段磨矿。

2.4.2 一次粗选一次扫选混合精矿精选及精选尾矿再选磁选实验

在标准的一次粗选一次扫选短流程磁选基础

上对混合锰精矿采用进一步精选以提高品位，并对该精选扫选以提高锰回收率，实验结果见表 4。从实验结果可以看出，精矿 1 和精矿 2 品位分别为 20.50% 和 18.60%，混合精矿回收率为 70.37%，品位为 19.81%，通过该流程可以得到品位较高的锰精矿。同时，对比直接磨矿和分段磨矿分选效果可以发现，分段磨矿的混合精矿品位和回收率均高于一段直接磨矿，证实了通过使用分段磨矿的方法降低磁选给矿中的细粒级含量，可避免矿泥过多对磁选精矿品位的负面影响。

表 4 一次粗选一次扫选混合精矿精选及精选尾矿再选磁选实验结果

Table 4 Test results of magnetic cleaning of a roughing-scavenging mixed concentrate and its tailings reseparation				
磨矿方法	产品名称	产率/%	Mn/%	回收率/%
一段磨矿	精矿1	33.64	17.30	47.57
	精矿2	17.72	15.10	21.87
	混合精矿	51.36	16.54	69.44
	尾矿1	39.71	6.83	22.17
	尾矿2	8.93	11.50	8.39
二段磨矿	原矿	100.00	12.23	100.00
	精矿1	30.25	20.50	46.24
	精矿2	17.40	18.60	24.13
	混合精矿	47.65	19.81	70.37
	尾矿1	44.32	7.70	25.44
	尾矿2	8.03	7.00	4.19
	原矿	100.00	13.41	100.00

2.4.3 磁选-反浮选联合全流程实验

为了使锰精矿得到更高的品位，基于反浮选脱硅单因素条件实验结果，采用反浮选流程对磁选混合精矿进一步富集提纯。实验流程及实验结果分别见图 9 和表 5。从实验结果可以看出，磁选混合精矿通过反浮选之后精矿品位有明显提升，其浮选精矿 Mn 品位为 27.1%、回收率为 58.21%，证实了阶段磨矿-磁选获得的精矿经反浮选脱除脉石矿物后获得了较好的效果。

由于本文研究对象高钙高磷碳酸锰矿中较多的 Mg 含在白云石中，无法有效通过常规选矿工艺脱除至电解锰原料达标所需品位。冶金用锰矿则对 P/Mn 比有一定要求，经过磁选精矿单一浮选全流程实验可得较高品位的 Mn 精矿，然而其 P/Mn 比为 0.009，较 YB/T 319-2015 标准中的 0.006 略高。虽然可采用生物浸出法进一步脱磷^[9]，然而考虑该工艺成本较高，更合理的处理方法是将全流程锰精矿与其他低磷锰精矿混合作为冶金工业的达标原料。

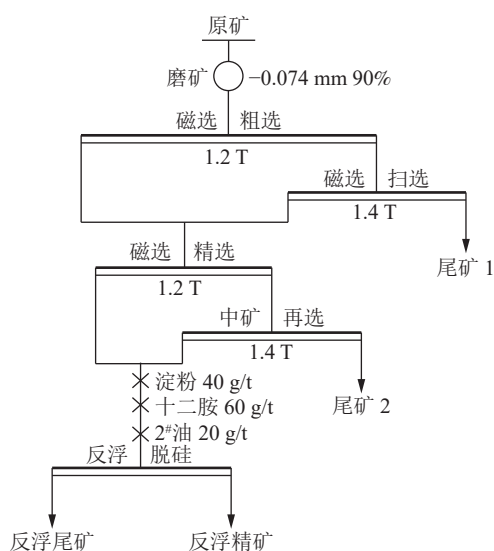


图9 磁选-反浮选流程

Fig.9 Flowsheet of magnetic separation combined with reverse flotation

表5 磁选-反浮选联合流程实验结果

Table 5 Experimental results of flowsheet of magnetic separation combined with reverse flotation

条件	产品名称	产率/%	Mn/%	回收率/%
阶段磨矿 磁浮联合	精矿	28.60	27.10	58.21
	尾矿1	43.21	6.70	21.74
	尾矿2	9.03	7.20	4.88
	尾矿3	19.16	10.54	15.17
	原矿	100.00	13.32	100.00

3 结论

(1) 湖北某碳酸锰矿 Mn 含量为 12.44%、Ca 含量为 15.68%、P/Mn 比为 0.121, 表明该锰矿为高钙高磷低品位贫锰矿。原矿中有用矿物主要为碳酸锰矿以及少量软锰矿, 主要脉石矿物则为白云石, 其次为石英、黑云母。其中, 碳酸锰矿为锰白云石和锰方解石类质同象系列。

(2) 磨矿细度实验表明, 当原矿磨至 -0.074 mm 90% 以上时, 大部分有价碳酸锰矿方可以单体解离。磁选条件实验表明, 以原矿为给料, 采用一次粗选一次扫选短流程, 可得到 Mn 品位为 15.26%, 回收率为 83.26% 的磁选混合精矿。浮选条件实验表明, 以阶段磨矿磁选混合精矿为给料, 在反浮选药剂淀粉、十二胺、松醇油用量分别为 40、60、20 g/t 时, 可得到 Mn 品位为 16.02%, 回收率为 85.88% 的反浮选粗选精矿。

(3) 全流程优化实验表明, 采用阶段磨矿可有效降低细泥含量, 对后续实际生产中选矿指标

稳定性有帮助。此外, 以阶段磨矿产品为给料, 采用一次粗选一次扫选混合磁选精矿精选及精选尾矿再磁选, 可得到 Mn 品位为 19.81%, 回收率为 70.37% 的磁选混合精矿。为了进一步获得高品位锰精矿, 采用一段反浮选脱硅对该磁选精矿富集提纯, 可以获得 Mn 品位为 27.1%、Mn 回收率为 58.21%、P/Mn 比为 0.009 的选矿全流程锰精矿。

参考文献:

- [1] 邓文兵, 张彦文, 孔令湖, 等. 中国锰矿资源现状与国家级锰矿床实物地质资料筛选[J]. 中国矿业, 2019, 28(9):175-182.
- [2] DENG W B, ZHANG Y W, KONG L H, et al. Current status of manganese ore resources in China and selecting for national physical geological data of manganese ore deposits[J]. China Mining Magazine, 2019, 28(9):175-182.
- [3] 李勇, 罗星, 夏瑜. 广西某氧化锰矿选矿实验研究[J]. 矿产综合利用, 2020(5):58-62.
- [4] LI Y, LUO X, XIA Y. Experimental research on mineral processing of a manganese oxide ore in Guangxi[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2020(5):58-62.
- [5] 代典, 梁欢, 何东升, 等. 湘西地区微细粒级难选菱锰矿浮选实验研究[J]. 矿产综合利用, 2020(4):76-81.
- [6] 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.
- [7] Singh V, Chakraborty T, Tripathy S K. A review of low grade manganese ore upgradation processes[J]. Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review, 2019, 41(6):417-438.
- [8] 林平, 陈方正. 我国锰矿资源的需求态势和利用策略[J]. 中国市场, 2007(40):20-22.
- [9] LIN P, CHEN F Z. Demand situation and utilization strategy of manganese ore resources in China[J]. China Market, 2007(40):20-22.
- [10] 杨茂春, 肖东升, 敖江, 等. 某低品位氧化锰矿磁选实验研究[J]. 矿冶工程, 2020, 40(1):73-76.
- [11] YANG M C, XIAO D S, AO J, et al. Magnetic separation of a low-grade manganese oxide ore[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2020, 40(1):73-76.
- [12] 贾宝亮, 孙亚峰, 王小钊, 等. 陕西镇安某高磷混合型铁锰矿选矿实验研究[J]. 矿产综合利用, 2021(1):83-87.
- [13] JIA B L, SUN Y F, WANG X Z, et al. Experimental study on beneficiation of a high phosphorus mixed ferromanganese ore in Zhenan, Shaanxi Province[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2021(1):83-87.
- [14] 付金涛, 胡生操. 某难选高铁高磷锰矿石同步还原分离实验研究[J]. 矿产综合利用, 2021(3):158-164.
- [15] FU J T, HU S C. Experimental study on a refractory low-grade

ferromanganese ore[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2021(3):158-164.

[9] Elliott R, Barati M. A review of the beneficiation of low-grade manganese ores by magnetic separation[J]. *Canadian Metallurgical Quarterly*, 2020, 59(1):1-16.

[10] Yuan S, Zhou W T, Han Y X, et al. Separation of manganese and iron for low-grade ferromanganese ore via fluidization magnetization roasting and magnetic separation technology[J]. *Minerals Engineering*, 2020, 152:1-14.

[11] 郭腾博, 李少平, 黄超军, 等. 碳酸锰矿选矿工艺研究现状与进展[J]. *金属矿山*, 2019(12):118-123.

GUO T B, LI S P, HUANG C J, et al. Research status and development of beneficiation process of manganese carbonate ore[J]. *Metal Mine*, 2019(12):118-123.

[12] 张周位, 陈文祥, 黄苑龄, 等. 贵州某低品位碳酸锰矿工艺矿物学及选矿实验研究[J]. *矿产综合利用*, 2018(3):66-69.

ZHANG Z W, CHEN W X, HUANG Y L, et al. Experimental study on process mineralogy and mineral processing of a low-grade manganese carbonate ore in Guizhou[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2018(3):66-69.

[13] 张风平, 徐本军. 我国氧化锰矿石选矿工艺研究现状[J]. *湿法冶金*, 2014(2):79-81.

ZHANG F P, XU B J. Research status of beneficiation of manganese oxide ores[J]. *Hydrometallurgy of China*, 2014(2):79-81.

[14] 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. Experimental research on beneficiation of high carbonate manganese ore[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2017(4):38-41.

[15] Oladunni F O, Alabi O. Effect of sodium oleate concentration variations on froth flotation of manganese ore[J]. *International Journal of Nonferrous Metallurgy*, 2019(8):25-33.

[16] Sharath Kumar B. Influence of mineralogy on the dry magnetic separation of ferruginous manganese ore — a comparative study[J]. *Minerals*, 2021: 1-20

[17] 戴思行, 王欠欠, 刘诚, 等. 淀粉类调整剂在矿物浮选中的研究进展[J]. *矿产综合利用*, 2021(4):73-79.

DAI S X, WANG Q Q, LIU C, et al. Research progress of starch-based regulators in mineral flotation[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2021(4):73-79.

[18] 朱一民. 2020 年浮选药剂的进展[J]. *矿产综合利用*, 2021(2):102-118.

ZHU Y M. Development of flotation reagent in 2020[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2021(2):102-118.

[19] 张萍萍, 田学达, 张小云, 等. 一种黑曲霉对高磷锰矿脱磷的研究[J]. *矿业研究与开发*, 2006, 26(5):42-44.

ZHANG P P, TIAN X D, ZHANG X Y, et al. Study on dephosphorization of phosphorus-rich manganese ore with an *aspergillus niger*[J]. *Mining Research & Development*, 2006, 26(5):42-44.

Beneficiation Process of Low-Grade Manganese Carbonate Ore with High Phosphorus and Calcium in Hubei Province

Liu Xingping¹, Zeng Muyuan², Chen Song¹, Bao Shenxu², Li Keyao², Yang Siyuan²

(1.Hubei Provincial Geological Bureau, Sixth Geological Brigade, Hubei Key Laboratory of Resources and Ecological Environment Geology, Wuhan, Hubei, China; 2.School of Resources and Environmental Engineering, Wuhan University of Technology, Wuhan, Hubei, China)

Abstract: This is an essay in the field of mineral processing engineering. The process mineralogy study of a manganese carbonate ore from Hubei Province shows that the main valuable minerals of this ore are kutnohorite, calcimangite and a small amount of pyrolusite with fine monomer dissociation, the gangue minerals are dolomite, quartz and mica. The present manganese carbonate ore belongs to refractory low-grade manganese carbonate ore with high calcium and phosphorus. There are few studies on this type of manganese ore, thereby the treatment process is complicated with the low product grade and the high cost. The mineral processing results of this study reveal that, under the condition of 90% of the products from stage grinding to -74 μm , manganese minerals were recovered by magnetic separation through the process of cleaning mixed concentrate with one roughing and one cleaning tailings, and further enriched by one-stage reverse flotation desilication. Finally, a manganese concentrate with Mn grade of 27.10%, P/Mn ratio of 0.009 and Mn recovery of 58.21% was obtained, which can be mixed with other low-phosphorus manganese concentrates as the metallurgical industrial raw material to meet the industrial requirements.

Keywords: Mineral processing engineering; Low-grade manganese carbonate ore; High phosphorus and calcium; High gradient magnetic separation; Reverse flotation