

高铁氧化锰矿综合利用现状及还原焙烧发展趋势

张汉泉, 张鹏飞, 许鑫

(武汉工程大学资源与安全工程学院, 湖北 武汉 430205)

摘要: 锰被广泛应用于钢铁、化工、有色冶金、电池等领域。我国氧化锰矿大多数为高铁低锰的贫矿, 冶炼前大多需要选矿预处理。常用工艺有高炉冶炼法、还原焙烧—浸出法、直接还原—浸出法。其中, 还原焙烧—浸出工艺可以实现铁锰矿物的选择性分离, 综合资源利用率高, 但焙烧过程的能耗很大。对铁锰矿物同步还原反应热力学条件与动力学过程进行研究, 明确氧化铁矿物磁化还原与氧化锰预还原交互作用及同步还原规律、氧化锰和氧化铁矿物相转变和晶型转变规律、还原过程中粘结物的矿物组成和粘结方式, 为实现铁矿物和锰矿物低温还原, 节约能源消耗提供理论依据。

关键词: 氧化锰矿; 铁矿物; 同步还原; 一氧化锰; 磁铁矿

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2023.02.023

中图分类号: TD951 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532(2023)02-0141-09

我国氧化锰矿大多与铁矿物共生, 为高铁低锰型贫矿, 不适合生产铁合金, 制约着我国锰系产品的生产和可持续发展。锰是重要的国家战略储备资源, 目前锰铁合金的需求量急剧上升, 主要用作金属材料的合金元素和脱氧剂、脱硫剂, 是钢中除了铁以外用量最大的元素, 因此有“无锰不成钢”之说。锰及其化合物作为重要的工业原料被广泛应用于化工、轻工、建材等国民经济的各个领域。我国锰矿资源以贫矿为主, 富矿很少, 锰平均品位只有 21.4%。富锰矿(含 Mn 大于 30% 的氧化锰矿和含 Mn 大于 25% 的碳酸锰矿石)资源储量只占 6.4%。锰矿资源中碳酸锰矿资源占全国锰矿资源 55.9%, 氧化锰矿占 25.2%, 其他类型占 18.9%。在一些锰系产品生产集中的地区, 所使用碳酸锰矿品位已经由含锰 18%~20% 降低到 13%~15%, 而另一方面大量含锰 20%~25% 的氧化锰矿, 因利用效率低、成本过高或环境污染严重等问题得不到利用。

锰铁合金生产冶炼主要是锰的高价氧化物受热分解成低价氧化物, 低价氧化物进一步还原成锰金属的过程。由整个还原过程中氧化锰矿入炉

后大部分被消耗在高价锰(MnO_2 、 Mn_2O_3)向低价锰(MnO)还原的中间过程中, 而一氧化锰还原时间很短, 因此如果将氧化锰预还原过程放在炉外进行, 一氧化锰直接入炉, 将会使得整个生产过程时间缩短 40% 以上, 能够实现快速还原, 提高产量、降低电耗、减少排放。初步估计: 使用一氧化锰入炉, 单位电耗降低 30%、冶炼时间缩短 40%、产量提高 30%、二氧化碳排放减少 20%, 节能效果显著。此外在硫酸锰化工生产时, 为从各类高价锰矿石中浸出锰, 首先需要将难溶的氧化锰还原为酸溶性的 MnO , 这一还原过程对湿法冶金锰系产品的生产流程、基建投资、生产成本以及产品品质均有重要影响。氧化锰矿中 MnO_2 、 Mn_2O_3 和 Fe_2O_3 具有同步还原的热力学条件, 通过温度、气氛控制, 促进矿石中高价氧化锰转化为 MnO 的同时, 弱磁性铁矿物 Fe_2O_3 转化为强磁性 Fe_3O_4 , 通过弱磁选提纯, 产品锰铁比大大提高, 实现锰和铁的资源综合利用^[1-2]。因此, 加强高铁氧化锰矿的还原焙烧技术研究, 提高锰资源的利用水平, 降低一氧化锰的生产成本, 对缓解我国锰矿进口压力, 实现我国锰业的可持续

收稿日期: 2021-02-08

基金项目: 国家自然科学基金(51974204)

作者简介: 张汉泉(1971-), 男, 博士, 教授, 主要从事矿物加工、造块理论与工艺研究。

通信作者: 许鑫(1998-), 男, 硕士研究生, 主要从事矿物加工方面的研究。

发展具有十分重要的意义。

1 国内外研究现状

1.1 低品位氧化锰矿利用现状

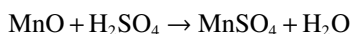
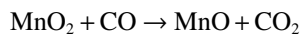
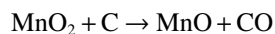
我国低品位氧化锰矿铁含量偏高，冶炼前大多需要选矿。单一的洗矿、重选、强磁选、浮选工艺对于低品位氧化矿的分选效果也不理想，磁选—重选—还原浸出工艺、强磁选—浸出工艺、浮选—磁选—重选联合工艺虽有一定回收效果，但流程复杂^[3-8]。对含铁氧化锰矿利用最有效的手段是采用化学选矿法，其基本原理是还原反应破坏矿物结构，将矿物中不可溶的高价锰还原为可溶性的二价锰。化学选矿法可以分为高炉冶炼法、还原焙烧—浸出法、直接还原—浸出法。

高炉冶炼处理是通过高温条件下焙烧，获得富锰渣，进一步还原处理使锰浸出。高炉冶炼可以有效回收矿石中的各种有用金属，但是操作过程中需要高温环境，并且产生粉尘污染环境，适用于处理高品位矿石。还原焙烧浸出工艺是在焙烧过程中加入还原剂或者以焙烧过程中产生还原性气体作为还原剂，将矿石中的锰还原为 MnO，再用酸或者水浸出。焙烧过程的能耗偏高，但综合资源利用率高，技术指标较好。直接还原浸出法，选用合适的还原剂，在一定的浸出条件可直接浸出低品位锰矿，但资源利用率不高。

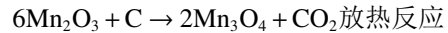
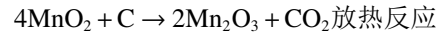
1.2 氧化锰矿还原—浸出工艺

1.2.1 焙烧法还原

现行的氧化锰矿还原技术可分为焙烧法还原和湿法还原两大类，氧化锰矿还原焙烧的基本过程是在 700~1000 °C 下，氧化锰与还原剂 (C、CO、H₂、CH₄ 等) 发生反应，还原成二价锰，焙烧反应完成后采用稀硫酸溶液浸出^[9]。其主要化学反应如下：



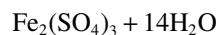
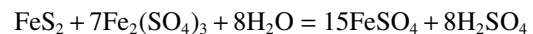
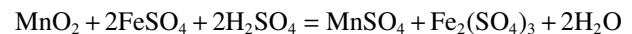
还原反应分步进行，最后还原生成氧化锰。其中生成中间产物的过程属于放热过程，最终还原反应为吸热反应。反应式如下：



针对铁含量较低的低品位锰矿石，直接（湿法）还原浸出法是目前国内外研究者广泛应用的方法，包括两矿一步法、二氧化硫浸出法、连二硫酸钙浸出法、硫酸亚铁浸出法、金属铁直接浸出法、草酸直接浸出法、甲醇直接浸出法、农林副产物（如锯末屑、谷壳等）直接浸出法、电解还原浸出法、醛类有机物还原浸出法、微生物浸取法等，具有能耗低、应用领域广泛、投资少等优点^[10-13]。

1.2.2 两矿法还原—浸出

王恒峰等^[14]针对某地氧化锰矿石呈隐晶质硅质、与脉石矿物胶结紧密、粒度极细、常规物理选矿法基本上不能富集锰的特征，采用黄铁矿酸浸工艺生产硫酸锰，锰浸出率可达 90% 以上。白玉兴^[15]将传统的炭还原—硫酸浸取合二为一，将氧化锰矿 (Mn 26.3%；Fe 2.29%)、炭粉和硫酸混合均匀，使其大部分转化为硫酸锰后，在 600~700 °C 焙烧使重金属盐及可溶性硅酸盐转化为水不溶性氧化物，水浸出硫酸锰的一次收率可达 90%，纯度达到 98.5%，大大提高了锰的利用率，简化了分离提纯工序。李春等^[16]研究了软锰矿和黄铁矿共同焙烧制取硫酸锰反应条件的优化，研究表明：影响 Mn⁴⁺还原为 Mn²⁺的关键是 MnO₂ 和 SO₂ 之间的多相反应，氧化锰矿 (Mn 20.99%，TFe 3.80%)，黄铁矿共同焙烧，锰的转化率达到 91%，为开发利用中低品位氧化锰矿生产硫酸锰开辟了新途径。两矿一步法（黄铁矿与软锰矿）浸出氧化锰矿的化学过程，是通过以下两个氧化—还原反应来实现的。



两矿法浸出反应的化学途径主要是由“Mn⁴⁺氧化 Fe²⁺成 Fe³⁺”和“黄铁矿还原 Fe³⁺为 Fe²⁺”两级氧化还原反应构成的一条闭合的循环反应回路，反应不需高温焙烧，将矿粉混合后直接在硫酸溶液中浸出，避免了粉尘和烟气的污染，减轻了劳动

强度，但对高铁锰矿中铁的回收存在缺陷。两矿法浸出软锰矿制取硫酸锰工艺流程见图1。

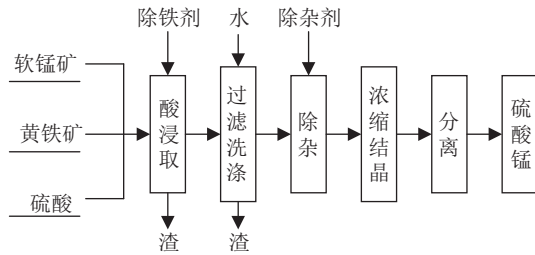


图1 硫酸锰生产工艺流程

Fig.1 Production process of manganese sulfate

袁明亮^[17]采用软锰矿—黄铁矿直接酸浸工艺处理氧化锰矿的实验表明，影响锰浸出率的因素依次为：浸出温度→还原剂用量→反应时间→浸出温度×还原剂用量→酸用量，提高浸出温度、酸用量和反应时间可有效地提高锰浸出率，添加少量还原剂以加快锰矿的浸出是可行的；浸出反应

中， FeS_2 的氧化存在着产物为S和 SO_4^{2-} 的并行反应，酸用量增加，生成的S增多，不利于浸锰反应，过高的硫酸用量不利于锰浸出率的提高，当向浸出体系配加少量的还原试剂时，可显著提高锰浸出率。李照刚^[18]以亚硫酸钠为还原剂，以硫酸为浸出剂，通过考查酸矿比、反应温度、亚硫酸钠用量、反应时间、液固比、搅拌速率等因素对锰、铁浸出率的影响，研究了从软锰矿（ MnO_2 32.87%， Fe_2O_3 14.10%）中还原浸出锰，锰浸出率96.26%，铁的浸出率为2.21%，实现了低品位软锰矿中锰的高效浸出。对亚硫酸钠还原浸出低品位软锰矿中锰的浸出进行了热力学分析和动力学研究，考查温度随时间的变化对锰浸出率的影响，发现锰的浸出过程为扩散—化学反应混合控制，表观活化能为22.36 kJ/mol。不同还原剂浸出氧化锰矿的实验结果见表1^[13,19-22]。

表1 不同氧化锰矿还原—浸出实验

Table 1 Reduction-leaching test of different manganese oxide ore

还原剂	矿种	反应条件	锰浸出率
SO_2	软锰矿	硫酸浓度0.46 mol/L，浸出时间80 min，液固体积质量比4:1，温度40 °C，搅拌速度300 r/min，循环浸出5次， SO_2 流量0.2 L/min	≥95%
硫酸亚铁	软锰矿	硫酸浓度43.10 g/L，硫酸亚铁与软锰矿的质量比1:1.95，反应温度90 °C，反应时间2 h，搅拌转速400 r/min，硫酸铵加入量6.0 g	≥95%
2,3,4,5,6-五羟基己醛	软锰矿	硫酸用量45 mL、反应温度95 °C、2,3,4,5,6-五羟基己醛用量20 g，反应时间6 h	97%
稻草	软锰矿	30 g粒径为100 μm的稻草，在363 K下，用1.4 mol/L的硫酸浸出50 g，反应时间5 h	90.74%
铁屑	硬锰矿和软锰矿	-0.074 mm 80%，铁矿比1:13，酸矿比0.6:1，液固比3:1，室温下浸出60 min	≥97.60%

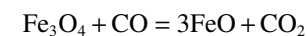
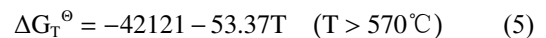
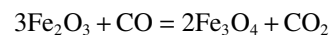
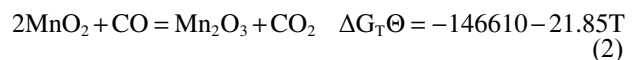
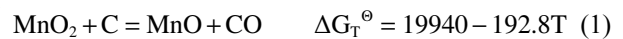
1.2.3 还原剂直接浸出

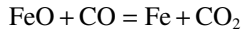
采用废糖蜜、玉米秸秆、蔗髓、酒糟等生物质作还原剂，在硫酸介质中亦可直接浸出低品位软锰矿^[23]。邓益强^[24]进行了软锰矿无煤还原制备硫酸锰新工艺研究，以提高锰浸出率为目标，依据热重分析及核收缩模型，分析软锰矿（品位19.02%）还原、浸出过程的动力学、热力学特征，从理论上得到了较优工艺条件。考查了植物粉料还原剂与软锰矿配比、颗粒粒度、堆料厚度等因素对氧化锰矿还原效果有较大影响。浸出工艺中，反应属固膜扩散控制。在浸出过程中降低颗粒粒度，适当提高浸出温度，可加快浸出反应的速度。实验结果表明，当还原剂与配料比为0.4，浸出体系pH值2.0，浸出温度95 °C，浸出时间为2 h，锰浸出率可达93.23%。

1.3 含铁氧化锰矿还原焙烧

对含铁较高的铁锰矿，为了降低浸出过程中

铁元素杂质的混入，使铁、锰资源分别得到充分利用，最为普遍的工艺较好的方法是首先还原锰铁氧化物相，实现选择性分离，还原焙烧—磁选法仍是目前处理含铁较低品位氧化锰矿。以C、CO作还原剂，以软锰矿（ MnO_2 ）为例，还原反应及其标准自由能如下：





$$\Delta G_T^\ominus = -16950 + 20.64T \quad (T > 570^\circ\text{C}) \quad (7)$$

由图 2 可知，在实验温度范围内，除了反应 (3)、(7) 其他反应的标准吉布斯自由能都小于 0，说明其他各反应均能自发进行。对于反应 (3) 和 (7)，即 MnO 还原 Mn 以及 FeO 还原 Fe 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 (5) 和 $\text{MnO}_2 + \text{CO} \rightarrow \text{MnO} + \text{CO}_2$ 为放热反应，在较低还原气氛中即可完成，且随着温度升高，热效应变化不大；而反应 (6) 为产生富氏体的主要反应，主要通过控制 CO 浓度、焙烧时间来阻碍反应的进行，避免过还原，提高磁铁矿的产率。

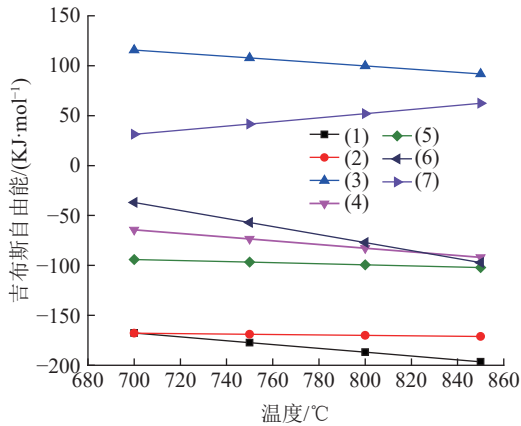


图 2 锰、铁氧化物各还原反应在不同温度下吉布斯自由能的变化

Fig.2 Change of Gibbs free energy for the reduction reactions of manganese and iron oxides at different temperatures

用 XRD、SEM 和化学分析等方法对回转窑工艺还原低品位软锰矿的产物进行表征，结果表明：回转窑还原工艺的产品中锰的还原率可达到 93%。锰主要以一氧化锰形式存在，二氧化硅为石英形态，与少量锰、铁形成硅酸盐，铁和铝主要以硅酸盐形态存在，这种存在方式与铁、铝的氧化物相比，在硫酸浸出中更难溶解浸出^[25]。含铁氧化锰矿还原焙烧—磁选工艺流程见图 3。

郭伟等^[26] 针对含锰 12.85%（以软锰矿形式存在，其分布率占 89.66%）、含铁为 34.25%（赤褐铁矿）的某贫锰铁矿采用还原焙烧—磁选—酸浸工艺处理，认为必须控制好焙烧条件，抑制氧化亚铁的生成，可获得 TFe 58%，回收率 90% 左右

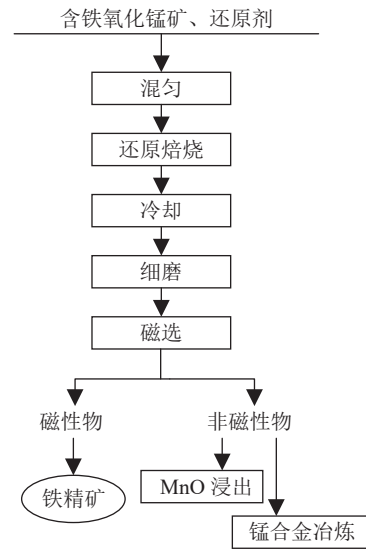


图 3 含铁氧化锰矿还原焙烧—磁选工艺流程

Fig.3 Process flow of reduction roasting-magnetic separation of iron-bearing manganese oxide ore

的铁精矿，锰的浸出率达到 87%，回收率 85% 左右，成功实现了锰和铁的有效分离。含锰褐铁矿中锰在还原工艺过程中的走向和焙砂中锰的赋存状态和嵌布特征研究表明：原矿经过磁化焙烧—弱磁选，得到的铁精矿中，锰含量在 6% 以上，铁锰分离效果较差；原矿经过直接还原焙烧—弱磁选后，得到的铁精矿中，锰品位较低，基本上低于 3%，实现了铁锰的有效分离。磁化焙烧焙砂中，锰主要以方铁锰矿的形式分布在磁铁矿与脉石矿物的集合体中，嵌布粒度细；直接还原焙砂中，锰主要以尖晶石的形式分布在非铁相中，可通过磁选实现铁与锰的有效分离^[27]。

邵国强等^[28] 采用流化床焙烧装置，模拟发生炉煤气气体组分作为还原气体，考查了云南某地区软锰矿还原焙烧的影响因素：煤气中氧化性气体组分的存在，对还原气氛向矿粒微细孔隙的扩散构成了扩散阻力，降低了该锰矿的还原效率。在 700 °C 以下还原得到的产品，在隔绝氧气的条件下自然冷却或者在水中淬冷，均表现出良好的抗氧化特性。通过对工艺参数进行优化，发现在模拟发生炉煤气气氛下，500 °C 流态化还原焙烧 8 min 获得的产品经过防氧化处理后，锰的浸出率可以达到 95% 以上。张汉泉等^[29] 对软锰矿采用气固悬浮还原焙烧—弱磁选工艺，在 700~800 °C，氧化锰转化率大于 90%，除铁率 35%，锰损失率低于 3%，反应时间大幅缩短，产品锰铁比由 2.6 提高到 4.3，为充分利用锰矿资源提供了一定的技

术基础。封志敏等^[30]以烟煤为还原剂对贫锰铁矿进行了磁化还原焙烧研究，最佳焙烧条件为：焙烧温度 600~750 °C，焙烧时间 60 min，原矿粒度 0.300~0.150 mm，还原剂粒度-0.50 mm、添加量 12%~15%；锰铁矿中 MnO_2 转化为 MnO ， Fe_2O_3 转化为强磁性的 Fe_3O_4 。焙烧料经浸出分离回收 Mn，浸锰渣经洗涤后进入磁选作业，实现 Mn 与 Fe 的分离回收。焙烧料浸出条件为：浓硫酸用量 180 mL/kg 原矿，浸出时间 60 min，常温浸出。在此焙烧与浸出条件下，锰的浸出率大于 90%，铁溶出率小于 5%，铁矿物的磁化率大于 90%，铁的磁选回收率大于 89%，总回收率大于 80%。

唐雪峰等^[31]针对某赤铁矿石中褐锰矿含量较高的特点，通过磁化焙烧将赤铁矿还原为磁铁矿，采用弱磁选将铁与锰及脉石分离，并对弱磁选尾矿进行强磁选富集回收锰矿物，铁精矿产率为 71.32%、铁品位为 64.18%、铁回收率为 94.79%，锰精矿产率为 13.78%、锰品位为 27.98%、锰回收率为 79.45%，铁和锰得到了较好的综合回收。广西某低品位锰矿（Mn 9.74%，TFe 14.64%）泥化严重，锰以硬锰矿（ $m MnO \cdot MnO_2 \cdot n H_2O$ ）为主，铁以褐铁矿为主，二者密度及比磁化系数相近，锰铁难以分离。采用洗矿—磁化焙烧（800 °C）—弱磁选联合流程，解决了泥化严重、杂质元素对锰精矿质量影响的问题，较好地实现了锰铁分离。全流程实验可获得铁精矿品位锰 3.42%、铁 59.41%、铁回收率 72.98%；锰精矿 Mn/Fe > 5，锰 36.78%、铁 5.56%、锰回收率 79.68%。锰铁高效分离^[32]。

Veerendra Singh 等^[33]针对原矿铁品位 14.13%，锰品位 32.42% 的某含铁锰矿，采用重选—还原焙烧—磁选的工艺，得到锰铁比为 5.0，锰品位为 42%，锰回收率为 49% 的非磁性产物，添加的膨润土后制备成团块，在锰铁生产过程中，可以替代 15% 以上的高品位块矿，降低的矿石消耗成本高于 8%。Yubo GAO 等^[34-35]对低品位含铁锰矿选择性预还原进行了研究。含铁低品位锰矿石（ MnO_2 和 KMn_8O_{16} ）由 CO 实现选择性还原，铁矿物（ Fe_2O_3 和 $FeO(OH)$ ）转化为 Fe_3O_4 ，锰矿物转化为 MnO ，铁组分经磁选富集。最佳还原条件为：还原温度 600 °C，还原时间 25 min，还原气氛 $CO/CO_2=30%/70%$ ，磁选锰含量由 36% 提高到

45%，磁选铁脱除率为 50%，锰损失率 5%，Mn/Fe 由 2.88 提高到 15 以上。Makhula Mpho 等^[36]采用强磁选工艺处理南非某含铁锰矿（TFe 29.43%，Mn 27%），锰精矿 Mn/Fe < 3，分离效果不明显；采用磁化焙烧—弱磁选（1000 Gs）工艺处理，得到含 Mn 58.44%、Mn 回收率 72.31%、Mn/Fe=23.2 的优质锰精矿和 TFe 51.10%、Fe 回收率 97.18% 的铁精矿产品，方案具有经济可行性。G.V. Rao 等^[37]研究了采用磁化焙烧—磁选工艺处理印度铁锰矿（Mn 32%；Fe 18%，P 0.45%），锰富集到 40%，其中磷含量下降到 0.3%，Mn/Fe 提高到 10 以上，回收率约 70%，并可用强磁选进一步富集；约 60% 以上的 P 与褐铁矿共生出现在磁精产品中，其他则以磷灰石形式分布在非磁性产品锰精矿中。Pereira M J^[38]系统研究了巴西锰硅酸盐—碳酸盐矿尾矿在空气中进行焙烧（800 °C）后矿物密度、孔隙率、比表面积等物理特性和化学组成的变化规律。结果表明，由于矿物（菱锰矿、白云石）中 CO_2 和 OH 的烧失，Mn 的含量可由 27% 提高到 33%，可以作为锰合金冶炼原料。

2 氧化锰矿磁化还原机理研究

不同氧化锰矿的化学组成、矿物组成、结晶粒度、铁矿物与锰矿物之间共生关系有一定差异，因此，弱还原气氛条件下，氧化锰还原成 MnO 和 Fe_2O_3 还原成 Fe_3O_4 的热力学条件的确定与耦合，氧化锰矿中铁锰矿物实现同步还原的合理的粒度区间、温度区间、气氛组成和还原时间条件需进一步明确。还原过程物料粘结物组成和矿相特点不明确，应在查明粘结物结晶机理、形成粘结物的条件，研究有效控制氧化锰矿还原粘结的机制；探索氧化锰矿矿石气固还原两相非稳态传热和传质控制规律，为还原焙烧节能降耗提供依据。

冯雅丽等^[39]进行了低品位软锰矿（Mn 21.69%、TFe 3.14%）焙烧还原实验研究。结果表明，软锰矿焙烧还原依次经历 $MnO_2 \rightarrow Mn_2O_3 \rightarrow Mn_3O_4 \rightarrow MnO$ 过程；生物质焦在焙烧时间和还原效率上优于活性炭粉；在焙烧温度 800 °C，焙烧时间 50 min，生物质焦用量 10% 时，软锰矿还原率可达 98% 以上，还原过程由界面化学反应控制，表现活化能为 43.896 kJ/mol。N.J. Welham^[40]采用差热

分析和 XRD 分析的方法对氧化锰矿还原规律进行了研究, MnO_2 、细磨锰钾矿 ($\gamma\text{-MnO}_2$)、褐锰矿分别研究可在 25 °C、500 °C、700 °C 的温度条件下还原成 MnO , 即使是细磨的褐锰矿, 其中间产物也为 Mn_3O_4 , 600 °C 时, 细磨的褐锰矿 30 min 可还原成 MnO , 而未磨的褐锰矿即使在 800 °C 温度条件下, 也只能还原成 Mn_3O_4 , 结果表明, 在不增加还原炉大小的情况下, 可以通过还原料预磨来提高还原度, 而且细粒还原产品也有利于后续的浸出作业。A. A. El-Geassy 等^[41] 也采用热重法研究了高锰铁矿 (TFe 50.15%, Mn 4.46%) 在 80CO—20CO₂ 气氛中、600~1000 °C 条件下铁锰矿磁化焙烧特征及行为, 结果表明, 600~800 °C 时, 铁矿物转化为磁铁矿, 出现少量碳化铁, 800~1000 °C 出现富士体和金属铁, 而 MnO_2 转化为 MnO 。弱磁选分选铁精矿中铁回收率为 94.4%, Mn 含量下降到 2.5%。Y. V. 斯瓦达^[42] 针对低 Mn/Fe 比的低品位锰矿石, 通过选择性的碳还原 (850 °C) 使氧化铁还原成磁铁矿, 然后利用磁选分离出磁铁矿而得以富集。锰矿的碳热还原使赤铁矿和针铁矿矿物转化为磁铁矿 (Fe_3O_4), 磁铁矿随后进入磁性产物, 最终非磁性产物中含铁量为减少, 而锰含量增加, Mn/Fe 比从 1.52 增加到 6.2, 把磁性产物磨到-75 μm , 能提高锰回收率。

R. H. Eric^[43]、Yuanbo Zhang 等^[44-45] 研究了在 1100~1350 °C 条件下 Mamatwan 锰铁矿的铁矿物的直接还原规律和锰铁还原动力学, 研究表明, 随着反应温度升高和矿石颗粒减小, 还原速度下降, 在最初的 4 min 扩散控制还原阶段, 铁矿物 (Fe_2O_3) 转化为 Fe_3O_4 , 锰矿物 (MnO_2) 转化为 MnO , 总的还原率为 30%; 后期还原过程中出现了硅酸盐, 反应受化学反应控制, 气固还原反应活化能为 153.32 kJ/mol, 后期 Mn^{2+} 的扩散、碳与硅酸盐固溶体之间反应活化能为 310.4 kJ, 强还原气氛条件下, 会出现 $\text{Mn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ 组分, 不利于后续磁分选。K. S. Abdel Halim 等^[46] 研究了用固体碳对氧化锰矿进行预还原, 以降低锰铁的生产成本。含 MnO_2 57.2%、 Fe_2O_3 32.4 的地氧化锰矿在 800~1000 °C 的回转窑内进行预还原, 用 X 射线衍射、X 荧光分析、扫描电镜和能谱仪对还原样品进行检测, 用热重分析法和质谱仪研究了还原动力学机理。结果表明, 氧化锰矿还原度随着温

度的升高而增大, 还原温度为 1000 °C 时, MnO_2 还原度达到最大, 产物 MnO_2 为 1.72%, MnO 为 45.13%, Fe_2O_3 被还原为 FeO ; 半工业实验指标为 MnO_2 为 2.55%, MnO 为 44.60%, 预还原过程是分布进行的, 反应活化能为 129 kJ/mol, 固相扩散对氧化锰矿碳热还原法预还原过程影响较大。T. Sharma^[47] 研究了以焦炭作还原剂, 采用磁化焙烧—磁选工艺处理低品位锰矿 (Mn36.8%), 以提高矿石 Mn/Fe, 用浸出法制取电池级氧化锰材料。研究了在 323~363 K 的温度范围内, 添加黄铁矿, 采用硫酸浸出的搅拌速度、温度、颗粒大小、硫酸浓度、黄铁矿用量等参数。研究表明, 影响还原效率的主要因素有温度、焦炭用量和矿石粒度。锰的品位和回收率有交互作用, Mn/Fe 提高, 回收率下降, 浸出动力学符合一级反应规律, 反应活化能为 31 kJ/mol, 反应速度随着温度升高、酸度增强、粒度减小、黄铁矿用量增减而增大。

此外, 利用微波加热技术对软锰矿进行的碳热还原反应有显著的催化作用, 可以在较低的温度下进行还原反应, 使其还原速度加快而且还原程度彻底。采用微波焙烧氧化锰的还原温度只需 380~450 °C。为了使微波焙烧还原软锰矿能够实现产业化的应用, 近年来国内相关的研究机构和企业已经开展了许多卓有成效的工作, 但是尚需要经过长期的生产实践考验。王海川等^[48] 研究了微波辅助加热 (1623~1673 K) 下 C 和 SiC 两种还原剂对 Mn 氧化物的还原动力学特性。结果表明, 两种还原剂还原 MnO_2 时的质量损失率和全锰 TMn 的变化均随时间的增加而增加, 且用 C 作还原剂时质量损失率和全锰 TMn 的变化较大, 最大质量损失率达到 46.45%, 最大 TMn 达到 66.35%, 两种还原剂还原 MnO_2 的反应速率均受化学反应控制, C 还原时速率方程是时间的 1 次方, SiC 还原时的速率方程是时间的 2/3 次方, 还原速率常数与两种还原剂用量均成线性关系。

由于焙烧温度、磁化还原气氛等热力学因素对锰矿物和铁矿物还原焙烧铁物相变化的影响, 氧化锰和氧化铁矿相转变、晶型转变规律、晶粒长大规律不明确; 含铁锰矿同步还原确定合理的调控机制缺乏理论依据。磁化还原焙烧过程中铁矿物与氧化锰矿物的物相变化规律及交互影响

规律，在氧化锰获得高效还原的同时，有效控制铁矿物的磁化还原效率，减少铁矿物的欠还原的同时，避免过还原，还原产物通过弱磁选分离提纯，实现产品锰铁比的大幅度提高的同时，高效回收铁资源。

3 结 论

(1) 含铁氧化锰矿的直接（湿法）还原浸出法具有能耗低、操作流程简单、投资少等特点，但还原效率不高；还原焙烧—磁选法具有工艺流程短、还原率高、操作方便等特点，将矿物中不可溶的高价锰还原为可溶性的二价锰。还原焙烧—磁选法仍是目前处理含铁低品位氧化锰矿、使锰铁氧化物实现选择性分离的最有效的方法之一。

(2) 建议研究氧化锰矿中 MnO_2 、 Mn_2O_3 和 Fe_2O_3 同步还原的热力学条件及动力学规律，通过温度、气氛控制与调节，在矿石中高价氧化锰转化为 MnO 的同时，弱磁性铁矿物 Fe_2O_3 转化为强磁性 Fe_3O_4 ，通过弱磁选提纯，锰铁比提高到5以上，以提高锰硅合金冶炼效果、降低锰硅合金冶炼排放，或为锰浸出提供优质原料，实现锰和铁资源的综合利用。

参考文献：

[1] Veerendra Singh, Tarun Chakraborty, Sunil K Tripathy. A review of low grade manganese ore upgradation processes[J]. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, 2019.

[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. Status of China Mn-ore in resources exploitation and the sustainable development[J]. *China's Manganese Industry*, 2011, 29(3):13-16.

[3] 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, 33(2):79-81.

ZHANG F P, XU B J. Research status of beneficiation of manganese oxide ores[J]. *Hydrometallurgy of China*, 2014, 33(2):79-81.

[4] 李勇, 罗星, 夏瑜. 广西某氧化锰矿选矿试验研究[J]. *矿产综合利用*, 2020(5):64-68.

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):64-68.

[5] Zhou F, Chen T, Yan C, et al. The flotation of low-grade manganese ore using a novel linoleate hydroxamic acid[J]. *Colloids & Surfaces A Physicochemical & Engineering Aspects*, 2015, 466:1-9.

[6] 武芳芳, 钟宏, 王帅. 氧化锰矿还原工艺技术研究进展[J]. *应用化工*, 2012, 41(8):1443-1447.

WU F F, ZHONG H, WANG S. Research progress of manganese oxide ores reduction process[J]. *Applied Chemical Industry*, 2012, 41(8):1443-1447.

[7] 李同庆. 低品位软锰矿还原工艺技术与研究进展[J]. *中国锰业*, 2008, 26(2):4-17.

LI T Q. Technology of low grade pyrolusite ore reduction process and recent advances[J]. *China's Manganese Industry*, 2008, 26(2):4-17.

[8] Zhuo Cheng, Guocai Zhu, Yuna Zhao. Study in reduction-roast leaching manganese from low-grade manganese dioxide ores using cornstalk as reductant[J]. *Hydrometallurgy*. 2009, (96): 176-179.

[9] Xike Tian, Xiaoxia Wen, Chao Yang, et al. Reductive leaching of manganese from low-grade manganese dioxide ores using corncob as reductant in sulfuric acid solution[J]. *Hydrometallurgy*. 2010, (100): 157-160.

[10] 贺周初, 彭爱国, 郑贤福, 等. 两矿法浸出低品位氧化锰矿的工艺研究[J]. *中国锰业*, 2004, 22(2):62-64.

HE Z C, PENG A G, ZHENG X F, et al. Study on technology of low grade manganese oxide ore by two ore method[J]. *China's Manganese Industry*, 2004, 22(2):62-64.

[11] 卢宗柳, 都安治. 两矿法浸出氧化锰矿的几个工艺问题[J]. *中国锰业*, 2006, 24(1):39-42.

LU Z L, DU A Z. Some technical problems on soaking methods of MnO ore[J]. *China's Manganese Industry*, 2006, 24(1):39-42.

[12] 袁明亮, 庄剑鸣. 用硫酸亚铁渣直接浸出低品位软锰矿[J]. *矿产综合利用*, 1994(6):6-9.

YUAN M L, ZHUANG J M. Direct leaching of low-grade pyrolusite with ferrous sulfate slag[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 1994(6):6-9.

[13] 张田, 王海峰, 王家伟, 等. 软锰矿有机还原制备硫酸锰的实验[J]. *矿产综合利用*, 2018(3):77-80.

ZHANG T, WANG H F, WANG J W, et al. Experiment of preparation of manganese sulfate by organic reduction using pyrolusite[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2018(3):77-80.

[14] 王恒峰, 刘林. 难选氧化锰矿石制取硫酸锰工艺试验研

- 究[J]. *现代矿业*, 2009, 477(1):43-46.
- WANG H F, LIU L. Experimental study on preparation of manganese sulfate from refractory manganese oxide ores[J]. *Modern Mining*, 2009, 477(1):43-46.
- [15] 白玉兴, 张振伟, 姜润田, 等. 中贫品位软锰矿直接还原为硫酸锰工艺研究[J]. *无机盐工业*, 2001(06):6-7.
- BAI Y X, ZHANG Z W, JIANG R T, et al. Study on the preparation of manganese sulfate by direct reduction from medium and low grade pyrolusites[J]. *Inorganic Chemicals Industry*, 2001(06):6-7.
- [16] 李春, 何良惠, 李升章, 等. 软锰矿与黄铁矿共同焙烧制备硫酸锰的研究[J]. *化学世界*, 2000(2):66-69.
- LI C, HE L H, LI S Z, et al. Study on preparation of manganese sulfate by roasting manganese dioxide ore and pyrite[J]. *Chemical World*, 2000(2):66-69.
- [17] 袁明亮, 邱冠周. 软锰矿直接还原浸出的研究[J]. *矿产综合利用*, 2000(5):4-8.
- YUAN M L, QIU G Z. Direct reductive leaching of manganese dioxide ore[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2000(5):4-8.
- [18] 李照刚. 亚硫酸钠还原浸出软锰矿的工艺研究 [D]. 昆明: 昆明理工大学, 2017.
- LI Z G. Study on reductive leaching of pyrolusite with sodium sulfite[D]. Kunming: Kunming University of science and technology, 2017.
- [19] 魏汉可, 刘咏, 谭秀民, 等. 用 SO_2 从软锰矿中还原浸出锰的试验研究[J]. *湿法冶金*, 2015(6):458-460.
- WEI H K, LIU Y, TAN X M, et al. Research on reduction leaching of manganese from pyrolusite using SO_2 in sulfuric acid medium[J]. *Hydrometallurgy of China*, 2015(6):458-460.
- [20] 赵祝鹏, 罗洪涛, 陈华强, 等. 硫酸亚铁浸出软锰矿及浸出液中铁离子的处理[J]. *有色金属*, 2012(2):49-51.
- ZHAO Z P, LUO H T, CHEN H Q, et al. Ferrous sulfate leaching pyrolusite and the treatment of iron ions in the leaching solution[J]. *Nonferrous Metals*, 2012(2):49-51.
- [21] 高昭伟, 王海峰, 王家伟, 等. 以稻草为还原剂硫酸浸出软锰矿动力学研究[J]. *矿冶工程*, 2018(4):83-86.
- GAO Z W, WANG H F, WANG J W, et al. Kinetics of sulfuric acid leaching of pyrolusite with straw as a reducing agent[J]. *Mining and Metallurgical Engineering*, 2018(4):83-86.
- [22] 张东方, 田学达, 欧阳国强, 等. 银锰矿中锰矿物的铁屑还原浸出工艺研究[J]. *中国锰业*, 2007, 25(1):24-26.
- ZHANG D F, TIAN X D, OUYANG G Q, et al. Reducing leaching of manganese mineral in silver-manganese ore with scrap iron as reductant[J]. *China's Manganese Industry*, 2007, 25(1):24-26.
- [23] 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(1-4): 84-86.
- [24] 邓益强, 乐志文. 软锰矿无煤还原制备硫酸锰新工艺研究[J]. *广西轻工业*, 2007(10):38-40.
- DENG Y Q, YUE Z W. Study on a new process for preparation of manganese sulfate from pyrolusite by non coalreduction[J]. *Light Industry Science and Technology*, 2007(10):38-40.
- [25] 卢国贤, 袁爱群, 周泽广, 等. 2 种回转窑工艺还原低品位软锰矿的效果评价[J]. *中国锰业*, 2014, 32(3):25-29.
- LU G X, YUAN A Q, ZHOU Z G, et al. Effect of products from two rotary kiln processes on reduction of low grade pyrolusite ore[J]. *China's Manganese Industry*, 2014, 32(3):25-29.
- [26] 郭伟, 杨亚森, 吕慧峰, 等. 某难选贫锰铁矿的选矿试验研究[J]. *现代冶金*, 2013, 41(3):22-27.
- GUO W, YANG Y S, LV H F, et al. Experimental study on beneficiation of a refractory low manganese iron ore[J]. *Modern Metallurgy*, 2013, 41(3):22-27.
- [27] 刘红召, 王威, 王守敬, 等. 含锰褐铁矿焙烧——磁选工艺中锰的行为研究[J]. *矿产保护与利用*, 2017(3):75-79.
- LIU H Z, WANG W, WANG S J, et al. Behaviors of manganese in roasting-magnetic separation process for manganese bearing limonite[J]. *Conservation and Utilization of Mineral Resources*, 2017(3):75-79.
- [28] 邵国强, 朱庆山, 谢朝晖. 软锰矿流态化低温还原实验研究[J]. *中国锰业*, 2016, 34(2):29-33.
- SHAO G Q, ZHU Q S, XIE Z H. Study on the fluidizing reduction of pyrolusite at low temperature[J]. *China's Manganese Industry*, 2016, 34(2):29-33.
- [29] 张汉泉, 余永富, 陆小苏, 等. 软锰矿悬浮还原焙烧试验研究[J]. *矿冶工程*, 2010, 30(4):40-43.
- ZHANG H Q, YU Y F, LU X S, et al. Study on reducing roasting of suspending manganese oxide ore[J]. *Mining and Metallurgical Engineering*, 2010, 30(4):40-43.
- [30] 封志敏, 宁顺明, 余宗华. 磁化还原焙烧工艺处理贫锰铁矿的研究[J]. *矿冶工程*, 2009, 29(3):65-68.
- FENG Z M, NING S M, SHE Z H. Research of magnetic reduction roasting of low grade ferromanganese ore[J]. *Mining and Metallurgical Engineering*, 2009, 29(3):65-68.
- [31] 唐雪峰, 李家林. 某含锰赤铁矿石焙烧—弱磁选—强磁

- 选试验[J]. *金属矿山*, 2012, 41(8):52-55.
- TANG X F, LI J L. Experiment of roasting-low intensity magnetic separation-high intensity magnetic separation technology of a manganese-bearing hematite ore[J]. *Metal Mine*, 2012, 41(8):52-55.
- [32] 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, 43(10):101-105.
- ZHU B, LU Z, LIU Z S. Test study on beneficiation of a low-grade refractory manganese ore from Guangxi[J]. *Mining & Processing Equipment*, 2015, 43(10):101-105.
- [33] Veerendra Singh, Arijit Biswas. Physicochemical processing of low grade ferruginous manganese ores[J]. *International Journal of Mineral Processing*, 2017(158):35-44.
- [34] Yubo GAO, Hang Goo KIM, Hong, et al. Gaseous pre-reduction for the magnetic beneficiation of ferruginous low-grade Mn ore[J]. *ISIJ International*, 2012, 52(5):59-763.
- [35] Yubo Gao, M Olivas-Martinez, H. Y. Sohn, et al. Upgrading of low-grade manganese ore by selective reduction of iron oxide and magnetic[J]. *Separation. Metallurgical and Materials Transactions B*, 2012, 43B(12):1465-1475.
- [36] Makhula Mpho, Bada Samson, Afolabi Ayo. Evaluation of reduction roasting and magnetic separation for upgrading Mn/Fe ratio of fine ferromanganese[J]. *International Journal of Mining Science and Technology*, 2003, 23(4):537-541.
- [37] G V Rao, B C Acharya, B V R Murty, et al. Removal of phosphorus and enrichment of manganese from a complex ferruginous manganese ore[J]. *Magnetic and Electrical Separation*, 1998, 9(1):109-123.
- [38] Pereira M J, Lima M M F, Lima R M F. Calcination and characterisation studies of a Brazilian manganese ore tailing[J]. *International Journal of Mineral Processing*, 2014, 131:26-30.
- [39] 冯雅丽, 张士元, 李浩然, 等. 生物质焦焙烧还原低品位软锰矿及其动力学[J]. *东北大学学报(自然科学版)*, 2015, 36(10):1482-1486.
- FENG Y L, ZHANG S Y, LI H R, et al. Roasting reduction and its kinetics of low-grade pyrolusite by biomass char[J]. *Journal of Northeastern University (Natural Science)*, 2015, 36(10):1482-1486.
- [40] N. J. Welham. Activation of the carbothermic reaction of manganese ore[J]. *International Journal of Mineral Processing*, 2002, 67:187-198.
- [41] A. A. El-Geassy, M. I. Nasr, M. A. Yousef, et al. Behaviour of manganese oxides during magnetising reduction of Baharia iron ore by CO-CO₂ gas mixture[J]. *Ironmaking and Steelmaking*, 2000, 27(2):116-122.
- [42] Y. V. 斯瓦达, B. 布霍伊, S 普拉卡什, 等. 使用固体还原剂提高含铁低品位锰矿石的锰铁比[J]. *国外选矿快报*, 1999(8):1-3.
- Y V Swada, B Bukhoi, S Prakash, et al. Using solid reducing agent to increase the ratio of Mn to Fe in low grade manganese ore containing iron[J]. *Express Information of Mineral Processing Abroad*, 1999(8):1-3.
- [43] R H Eric, E Burucu. The mechanism and kinetics of the carbothermic reduction of mamatwan manganese ore fines[J]. *Minerals Engineering*, 1992, 5(7):795-815.
- [44] Yuanbo Zhang, Minghui Du, Bingbing Liu, et al. Separation and recovery of iron and manganese from high-iron manganese oxide ores by reduction roasting and magnetic separation technique[J]. *Separation Science and Technology*, 2017, 52(7):1321-1332.
- [45] Bingbing Liu, Yuanbo Zhang, Jia Wang, et al. A further investigation on the MnO₂-Fe₂O₃ system roasted under CO-CO₂ atmosphere[J]. *Advanced Powder Technology*, 2019(30):302-310.
- [46] K S Abdel Halim, M Bahgat, M B Morsi, et al. Pre-reduction of manganese ores for ferromanganese industry[J]. *Ironmaking and Steelmaking*, 2011, 38(4):278-283.
- [47] T Sharma. Physico-chemical processing of low grade manganese ore[J]. *International Journal of Mineral Processing*, 1992(35):191-203.
- [48] 王海川, 周云, 吴宝国, 等. 微波辅助加热氧化锰矿还原动力学研究[J]. *中国稀土学报*, 2004, 22(Album):212-215.
- WANG H C, ZHOU Y, WU B G, et al. Study on reduction kinetics of manganese oxide ore by microwave assisted heating[J]. *Chinese Journal of rare earth*, 2004, 22(Album):212-215.

(下转第 176 页)

Review of Research on the Properties and Resource Utilization of Coal Gangue Concrete

Deng Yousheng, Feng Ailin, Meng Liqing, Li Long, Zhang Mengyu, Zheng Yunfang
(School of Architecture and Civil Engineering, Xi'an University of Science and Technology, Plie-supported Structures Research and Test Center, Xi'an University of Science and Technology, Xi'an, Shaanxi, China)

Abstract: Coal gangue is a by-product of the production of coal-associated minerals, and belongs to bulk solid waste material. coal gangue concrete is an important practice for its resource utilization. Carbon neutrality and carbon peaks require all industries to make corresponding plans for the sustainable development of green ecology. In terms of resource utilization of building materials, coal gangue was used as aggregates to develop high-performance concrete, which started a new material innovation in the construction and civil engineering industries. At the same time, it can accelerate the process of carbon neutralization as the backbone of the indispensable treatment of low-carbon resources. Scholars at home and abroad have done a lot of theoretical and experimental research on the mechanical properties and engineering application of coal gangue concrete, and have made significant progress in improving the performance of coal gangue concrete, engineering practical application and production technology innovation, and established a relatively complete research system. Based on the differences in chemical and physical properties of coal gangue in different regions, this paper elaborates on the mechanical and durability properties of coal gangue concrete prepared with different aggregates, analyzes the feasibility and current research limitations of coal gangue application in civil engineering, and looks forward to the resource utilization prospects of coal gangue as aggregate to prepare new concrete in road engineering and building structures, provide a new perspective and reference for the large-scale recycling and utilization of coal gangue and further research on coal gangue concrete.

Keywords: Coal gangue concrete; Bulk solid waste material; Carbon neutrality; Mechanical properties; Durability; Resource-based application

////////////////////////////////////
(上接第 149 页)

Present Situation of Comprehensive Utilization of High Iron Manganese Oxide Ore and Development in Reduction Roasting

Zhang Hanquan, Zhang Pengfei, Xu Xin

(School of Resources & Safety Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan, Hubei, China)

Abstract: Manganese is widely used in steel, chemical, non-ferrous metallurgy, batteries and other fields. Most of the manganese oxide ore in China are lean ore with high iron and low manganese, and most of them need beneficiation pretreatment before smelting. Commonly used processes include blast furnace smelting method, reduction roasting-leaching method, and direct reduction-leaching method. Among them, the reduction roasting-leaching process can realize the selective separation of iron and manganese minerals, and the comprehensive resource utilization rate is high, but the energy consumption of the roasting process is large. The thermodynamic conditions and kinetics of the simultaneous reduction of iron and manganese minerals must be studied, and the interaction between the magnetization reduction of iron oxide minerals and the pre-reduction of manganese oxide and the law of simultaneous reduction, the phase transformation and crystal form transformation of manganese oxide and iron oxide ore must be clarified, the mineral composition and bonding method of the bond during the reduction process. Provide a theoretical basis for realizing the low-temperature reduction of iron minerals and manganese minerals and saving energy consumption.

Keywords: Manganese oxide ore; Iron minerals; Simultaneous reduction; Manganese monoxide; Magnetite