(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 108251663 A
(43)申请公布日 2018.07.06

(21)申请号 201711262557.2

(22)申请日 2017.12.05

(71)申请人 中信大锰矿业有限责任公司大新锰矿分公司
地址 532121 广西壮族自治区崇左市大新县下雷镇大新锰矿

(72)发明人 杨勇 谢彦 韦旭甜 何溯结 闭伟宁 许英鹏 陈南雄 方广盛 廖英欢 严超

(74)专利代理机构 南宁市来来专利代理事务所（普通合伙）45118
代理人 来光业

(51)Int.Cl.
C22B 47/00(2006.01)
C22B 3/16(2006.01)
C22B 3/08(2006.01)

权利要求书1页 说明书4页

(54)发明名称

利用木薯淀粉还原浸出氧化锰矿的方法

(57)摘要

本发明属于锰冶金技术领域，具体涉及一种利用木薯淀粉还原浸出氧化锰矿的方法，该方法使用木薯淀粉作为还原剂，在硫酸水溶液介质中还原浸出氧化锰矿；采用该方法对氧化锰矿进行还原浸出，所用的木薯淀粉的成本低，来源广，不仅降低了浸出成本而且氧化锰矿还原浸出速度快、效率高、锰浸出率高，锰浸出率达到92%以上。而且采用本发明的利用木薯淀粉还原浸出氧化锰矿的方法得到的浸出液杂质含量较少成分较为简单对后续电解工艺的效率影响小。

CN 108251663 A

1.一种利用木薯淀粉还原浸出氧化锰矿的方法，其特征在于：包括如下步骤：

(1)取浓硫酸和硫酸铵进行配制初始酸度为200g/L、硫酸铵浓度为100g/L的混合溶液，将混合溶液加热升温至85～95℃后，加入木薯淀粉，于85～95℃搅拌状态下进行酸解反应；酸解时间1.5-2.5小时；

(2)将氧化锰矿石粉碎至50目以上，得氧化锰矿粉，酸解结束后，在溶液中加入氧化锰矿粉，控制矿浆液固质量比为 8:1～10:1；于80～95℃下浸出搅拌反应2-3小时，反应结束后，过滤分离得到硫酸锰浸出液。

2.根据权利要求 1 所述的利用木薯淀粉还原浸出氧化锰矿的方法，其特征在于，所述的木薯淀粉的用量是按照木薯淀粉：氧化锰矿石中Mn^{4+}的含量的质量比≥0.35的比例进行添加的。

3.根据权利要求 1 所述的利用木薯淀粉还原浸出氧化锰矿的方法，其特征在于，所述的氧化锰矿石是以二氧化锰为主要有价成分的锰原料，其二氧化锰质量含量为 10%～90%。

利用木薯淀粉还原浸出氧化锰矿的方法

技术领域

[0001] 本发明属于锰冶金技术领域，具体涉及一种利用木薯淀粉还原浸出氧化锰矿的方法。

背景技术

[0002] 锰矿是工业产业重要的基础性原料之一，近年来，随着我国钢铁行业的迅速增长，我国锰合金和电解锰行业产量均已居世界第一，锰作为一种战略资源，在国民经济中具有不可替代的重要地位。但是目前，大量的电解锰产业主要以碳酸锰矿作为原材料，随着电解锰行业的迅猛发展，碳酸锰矿的资源储量与矿石品位日益下降，很大限度的制约了电解锰行业的可持续发展，因此，经济、合理、高效的利用氧化锰矿资源不仅能够减轻锰资源短缺带来的问题，而且能够保证电解锰产业的持续发展，研究开发氧化锰矿石的高效还原浸出方法是我国锰冶金领域的热点课题。

[0003] 近年来，随着锰系产品需求量的剧增，低品位氧化锰矿、大洋多金属锰结核、二次锰资源等作为重要的资源得以研究和利用，从经济上考虑，不适合用传统的火法冶炼工艺。同时，由于火法还原工艺能耗大、环境污染严重，使得氧化锰矿的湿法还原浸出工艺发展迅速。浸出的实质在于利用适当的溶剂使矿石、精矿或半产品中的有价成分优先溶出，得以与脉石分离。锰矿的浸出过程是一个多相反应过程，其反应速度取决于相界面的面积、反应界面上反应剂的浓度和反应剂在相界面上的传质速度。MnO_2在酸性和碱性介质中均十分稳定，一般条件下不会溶解，但他的氧化电位比较高，在有还原剂时，MnO_2会与之反应，被还原成Mn^{2+}溶解于浸出液。因此，利用合适的还原剂对于氧化锰矿的湿法还原浸出至关重要。还原性强、价格低廉、来源广泛的还原剂越来越多地应用于氧化锰矿的还原浸出工艺。研究如何经济、合理地利用低品位氧化锰矿，特别是解决其还原工艺这一瓶颈性的技术问题，对缓解当前我国锰矿资源紧缺的矛盾、确保锰系产品行业可持续发展，以及西部地区经济的发展都具有十分重要的战略意义。

[0004] 氧化锰矿湿法还原浸出过程研究的关键技术就是寻找到一种符合工业要求的还原剂，一些研究者采用二氧化硫气体为还原剂。专利CN1161936公开了二氧化硫气体直接生产硫酸锰的方法，将二氧化硫气体通入二氧化锰矿浆中反应生成硫酸锰溶液，然后按常规方法处理得到最终产品，锰浸出率可达98％以上。但是该反应过程中有副反应发生，生成连二硫酸锰而影响产品的质量。专利 CN101898798 公开了一种制备硫酸锰的方法，在二氧化硫浸出低品位二氧化锰矿体系中加入助剂和氧化剂，能有效抑制和消除连二硫酸锰的生成。

[0005] 生物质是一种来源广、不含毒性元素、价格低廉的可再生资源，其在酸性条件下能够发生水解生成具有还原性的物质，然后与氧化锰矿中的主要成分 MnO_2 发生氧化还原反应，达到浸出锰的目的。且浸出过程不需要高温焙烧，反应设备简单，设备投资费用低，且环境污染小，是湿法还原浸出氧化锰矿的高效还原剂之一。一些研究者研究了使用生物质还原剂的浸出方法。如专利 CN1884099 公开了废糖蜜-硫酸还原浸出锰矿制备硫酸锰的方

法，利用工业废弃物糖蜜酒精废液作还原剂，在40～100℃下搅拌反应得到浸出液，锰的浸出率约为93%。专利 CN101886168 公开了一种半氧化锰矿浸出工艺，利用工业废弃物木薯酒精废液作还原剂，在 70～98℃温度下搅拌反应 1～6小时锰浸出率约为 90%。此外，一些研究者还报道了利用玉米芯在酸性条件下浸出氧化锰矿的研究结果，在氧化锰矿/玉米芯质量比为 10:3，硫酸浓度 1.9mol/L，浸出温度 85℃，浸出时间 1 小时的条件下，锰的浸出率达 92.8%。由于生物质资源种类繁多，其组成复杂，来源不稳定，浸出渣中有机质和可溶性锰含量高，浸出液成分复杂，这在一定程度上限制了浸出过程的稳定性并影响了后续电解工艺的效率。

[0006] 专利CN1126245、CN1126246、CN1126247和CN1155586分别公开了氧化锰矿石的抗坏血酸、芳胺、多羟基芳酸和酚的还原浸出方法，对于海洋锰结核原料，在常温常压下硫酸介质中还原浸出锰，锰浸出率达到 98%以上。但这些有机还原剂成本大、高毒性。

[0007] 综上所述，在氧化锰矿的浸出过程中，还原剂是其技术关键。现有的方法在产品质量、还原剂来源及成本等方面不同程度上存在着一些不足和问题，需要研究开发更加高效的氧化锰矿还原浸出新方法，以满足我国电解锰生产的迫切需求。

发明内容

[0008] 本发明目的是针对现有氧化锰矿湿法还原浸出过程中存在的问题而提供的一种经济高效且环保的利用木薯淀粉还原浸出氧化锰矿的方法。采用该方法对氧化锰矿进行还原浸出，所用的木薯淀粉的成本低，来源广，不仅降低了浸出成本而且氧化锰矿还原浸出速度快、效率高、锰浸出率高。

[0009] 为实现上述目的，本发明采用如下技术方案：

一种利用木薯淀粉还原浸出氧化锰矿的方法，包括如下步骤：

(1)取浓硫酸和硫酸铵进行配制初始酸度为200g/L、硫酸铵浓度为100g/L的混合溶液，将混合溶液加热升温至85～95℃后，加入木薯淀粉，于85～95℃搅拌状态下进行酸解反应；酸解时间1.5-2.5小时；

(2)将氧化锰矿石粉碎至50目以上，得氧化锰矿粉，酸解结束后，在溶液中加入氧化锰矿粉，控制矿浆液固质量比为8:1～10:1；于80～95℃下浸出搅拌反应2-3小时，反应结束后，过滤分离得到硫酸锰浸出液。

[0010] 上述的利用木薯淀粉还原浸出氧化锰矿的方法，所述的木薯淀粉的用量是按照木薯淀粉:氧化锰矿石中Mn^{4+}的含量的质量比≥0.35的比例进行添加的。

[0011] 上述的利用木薯淀粉还原浸出氧化锰矿的方法，所述的氧化锰矿石是以二氧化锰为主要有价成分的锰原料，其二氧化锰质量含量为 10%～90%；如软锰矿、硬锰矿、黑锰矿、褐锰矿以及水锰矿等。

[0012] 本发明的方法一般在常压下进行。

[0013] 本发明的有益效果为：

在以往以葡萄糖为主作为还原剂湿法还原浸出氧化锰矿的研究中，虽然葡萄糖对氧化锰矿的浸出效果好，但相对价格较高。而本发明所用的木薯淀粉成本低，来源广，该木薯淀粉经过酸解发生水解反应生成有机还原糖还原能力强，能有效的还原浸出氧化锰矿，与葡萄糖相比具有相同的浸出效果，能够达到一定的浸出要求。而且本发明利用木薯淀粉还原

浸出氧化锰矿的方法经济高效且环保，采用该方法对氧化锰矿进行还原浸出，所用的木薯淀粉的成本低，来源广，不仅降低了浸出成本而且氧化锰矿还原浸出速度快、效率高、锰浸出率高，锰浸出率达到92%以上。而且采用本发明的利用木薯淀粉还原浸出氧化锰矿的方法得到的浸出液杂质含量较少成分较为简单对后续电解工艺的效率影响小。

具体实施方式

[0014] 实施例1

一种利用木薯淀粉还原浸出氧化锰矿的方法，包括如下步骤：

(1)取浓硫酸(A.R)和硫酸铵(A.R)进行配制初始酸度为200g/L、硫酸铵浓度为100g/L的混合溶液，将混合溶液加热升温至85℃后，加入木薯淀粉，于85℃搅拌状态下进行酸解反应；酸解时间2.5小时；木薯淀粉的用量是按照木薯淀粉：氧化锰矿石中Mn^{4+}的含量的质量比为0.35的比例进行添加的；

(2)将氧化锰矿石粉碎至50目，得氧化锰矿粉，酸解结束后，在溶液中加入氧化锰矿粉，控制矿浆液固质量比为8:1；于80℃下浸出搅拌反应3小时，反应结束后，过滤分离得到硫酸锰浸出液；锰的浸出率为96.26％。所用的氧化锰矿粉取自中信大锰大新分公司下雷锰矿区生产用氧化锰矿粉，经检测其成分分析结果如下表1所示，氧化锰矿粉的含水数据如下表2所示；所用的木薯淀粉的含水数据如下表3所示。

[0015]

表1 原料分析表(%)

名称	Mn	Mn^{2+}	Mn^{4+}
氧化锰矿粉	28.05	1.08	25.33

表2 氧化锰矿粉含水数据

编号	干燥前/g	干燥后/g	含水量/%	平均含水量/%
1	3.1711	3.1249	1.46	1.39
2	2.9990	2.9593	1.32	

表3 木薯淀粉含水数据

编号	干燥前/g	干燥后/g	含水量/%	平均含水量/%
1	3.0173	2.7203	9.84	10.41
2	3.2374	2.8819	10.98	

实施例2

一种利用木薯淀粉还原浸出氧化锰矿的方法，包括如下步骤：

(1)取浓硫酸和硫酸铵进行配制初始酸度为200g/L、硫酸铵浓度为100g/L的混合溶液，将混合溶液加热升温至90℃后，加入木薯淀粉，于90℃搅拌状态下进行酸解反应；酸解时间2小时；木薯淀粉的用量是按照木薯淀粉：氧化锰矿石中Mn^{4+}的含量的质量比为0.40的比例

进行添加的；

(2)将氧化锰矿石粉碎至100目，得氧化锰矿粉，酸解结束后，在溶液中加入氧化锰矿粉，控制矿浆液固质量比为9:1；于90℃下浸出搅拌反应2.5小时，反应结束后，过滤分离得到硫酸锰浸出液；锰的浸出率为97.22％。所用的氧化锰矿粉取自中信大锰大新分公司下雷锰矿区生产用氧化锰矿粉，经检测其成分分析结果及其含水数据如实施例 1中的表1和表2所示；所用的木薯淀粉的含水数据如实施例 1中的表3所示。

[0016] 实施例3

一种利用木薯淀粉还原浸出氧化锰矿的方法，包括如下步骤：

(1)取浓硫酸和硫酸铵进行配制初始酸度为200g/L、硫酸铵浓度为100g/L的混合溶液，将混合溶液加热升温至95℃后，加入木薯淀粉，于95℃搅拌状态下进行酸解反应；酸解时间1.5小时；木薯淀粉的用量是按照木薯淀粉：氧化锰矿石中Mn^{4+}的含量的质量比为0.41的比例进行添加的；

(2)将氧化锰矿石粉碎至50目以上，得氧化锰矿粉，酸解结束后，在溶液中加入氧化锰矿粉，控制矿浆液固质量比为10:1；于95℃下浸出搅拌反应2小时，反应结束后，过滤分离得到硫酸锰浸出液；锰的浸出率为97.82％。所用的氧化锰矿粉取自中信大锰大新分公司下雷锰矿区生产用氧化锰矿粉，经检测其成分分析结果及其含水数据如实施例 1中的表1和表2所示；所用的木薯淀粉的含水数据如实施例 1中的表3所示。

[0017] 实施例4

一种利用木薯淀粉还原浸出氧化锰矿的方法，包括如下步骤：

(1)取浓硫酸和硫酸铵进行配制初始酸度为200g/L、硫酸铵浓度为100g/L的混合溶液，将混合溶液加热升温至85℃后，加入木薯淀粉，于85℃搅拌状态下进行酸解反应；酸解时间2.5小时；木薯淀粉的用量是按照木薯淀粉：氧化锰矿石中Mn^{4+}的含量的质量比为0.37的比例进行添加的；

(2)将氧化锰矿石粉碎至50目以上，得氧化锰矿粉，酸解结束后，在溶液中加入氧化锰矿粉，控制矿浆液固质量比为9:1；于95℃下浸出搅拌反应2小时，反应结束后，过滤分离得到硫酸锰浸出液；锰的浸出率为96.60％。所用的氧化锰矿粉取自中信大锰大新分公司下雷锰矿区生产用氧化锰矿粉，经检测其成分分析结果及其含水数据如实施例 1中的表1和表2所示；所用的木薯淀粉的含水数据如实施例 1中的表3所示。

[0018] 实施例5

一种利用木薯淀粉还原浸出氧化锰矿的方法，包括如下步骤：

(1)取浓硫酸和硫酸铵进行配制初始酸度为200g/L、硫酸铵浓度为100g/L的混合溶液，将混合溶液加热升温至90℃后，加入木薯淀粉，于90℃搅拌状态下进行酸解反应；酸解时间2.5小时；所述的木薯淀粉的用量是按照木薯淀粉：氧化锰矿石中Mn4+的含量的质量比为0.36的比例进行添加的；

(2)将氧化锰矿石粉碎至150目，得氧化锰矿粉，酸解结束后，在溶液中加入氧化锰矿粉，控制矿浆液固质量比为10:1；于95℃下浸出搅拌反应2.5小时，反应结束后，过滤分离得到硫酸锰浸出液；锰的浸出率为96.41％。所用的氧化锰矿粉取自中信大锰大新分公司下雷锰矿区生产用氧化锰矿粉，经检测其成分分析结果及其含水数据如实施例 1中的表1和表2所示；所用的木薯淀粉的含水数据如实施例 1中的表3所示。