煤基还原-浸出锰结核提取锰及微观机理分析①

熊旻烨[1,2], 徐志坚[3], 宋雨涵[2], 成震今[1,2], 彭艳枚[2], 王炼[2], 王怡圣[2], 熊雪良[2,3]
(1.长沙矿冶院检测技术有限责任公司, 湖南 长沙 410012; 2.长沙矿冶研究院有限责任公司, 湖南 长沙 410012; 3.贵州金瑞新材料有限责任公司, 贵州 铜仁 554300)

摘 要: 采用还原焙烧-硫酸浸出工艺从深海锰结核中提取锰,探究了锰结核在焙烧以及硫酸浸出过程中的微观结构变化与物相转变规律。结果表明,还原温度 750 ℃、还原时间 2 h 条件下,锰还原率为 99.29%;硫酸用量 0.5 mL/g、浸出温度 60 ℃、浸出时间 6 h 条件下,锰浸出率为 90.53%;部分锰替代铁形成了不溶于酸的黄钾铁矾类和锰铁橄榄石类矿石,难以浸出。本研究可为低品位锰结核制备电解锰提供技术参考。

关键词: 锰结核; 煤基还原; 还原焙烧; 黄钾铁矾; 浸出; 锰
中图分类号: TF03;TG115.215.9;TD951.2 **文献标志码**: A doi:10.3969/j.issn.0253-6099.2026.03.013
文章编号: 0253-6099(2026)03-0106-05

Extraction of Manganese from Manganese Nodules via Coal-Based Reduction-Leaching Process and Analysis of Its Microscopic Mechanism

XIONG Minye[1,2], XU Zhijian[3], SONG Yuhan[2], CHENG Zhenjin[1,2], PENG Yanmei[2], WANG Lian[2], WANG Yisheng[2], XIONG Xueliang[2,3]
(1.*Testing Technology Company of Changsha Research Institute of Mining and Metallurgy Co., Ltd., Changsha* 410012, *Hunan, China*; 2.*Changsha Research Institute of Mining and Metallurgy Co., Ltd., Changsha* 410012, *Hunan, China*; 3.*Guizhou Kingrui New Materials Co., Ltd., Tongren* 554300, *Guizhou, China*)

Abstract: A process consisting of reduction roasting and sulfuric acid leaching was adopted to extract manganese from manganese nodules, and the microstructure evolution and phase transformation during the processes from raw ore, roasting to sulfuric acid leaching were explored. It is found that the reduction rate of manganese can reach 99.29% after 2 h reduction process at 750 ℃. After 6 h leaching with 0.5 mL/g of sulfuric acid at 60 ℃, the leaching rate of manganese is 90.53%. It is shown that part of manganese replaces iron to form acid-insoluble minerals such as jarosite and manganese-iron olivine, which are difficult to be leached out. This study provides a technical reference for preparing electrolytic manganese with low-grade manganese nodules.

Key words: manganese nodule; coal-based reduction; reduction roasting; jarosite; leaching; manganese

锰是国民经济发展的重要战略金属,广泛应用于钢铁、冶金、工业电子、新能源等领域。随着陆地优质锰矿资源日渐枯竭,开发深海锰结核等非常规资源对保障我国锰金属供给具有重要战略意义。

从锰结核中提取分离锰的方法主要有液相还原浸出法、还原熔炼法、还原焙烧浸出法等。液相还原浸出法的还原剂有硫化物、生物质、微生物、有机质[1-5]等,利用锰结核中锰的氧化性与自然界的还原物质,进行氧化还原反应,可实现锰的浸出。还原熔炼法[6]通过控制温度和时间等因素将铁、镍、钴、铜等氧化物还原为金属合金共熔物,而锰则以氧化物形式与其他脉石氧化物形成富锰渣。还原焙烧浸出法[7-9]通过加入还原剂或助剂使氧化锰中的高价锰在焙烧过程中还原成一氧化锰,再利用酸或水浸出锰。

本文以中国大洋 79 航次在太平洋海底区采集的锰结核为研究对象,开发煤基直接还原锰结核提取技

① **收稿日期**: 2026-04-20
基金项目: 国家重点研发计划项目(2022YFC3901203);黔科合平台 JSZX[2025]019;黔科合成果[2025]重大 108
作者简介: 熊旻烨(1994—),男,江西宜春人,工程师,研究方向为材料制备与检测。E-mail:896602205@qq.com
通信作者: 熊雪良(1976—),男,江西丰城人,正高级工程师,研究方向为锰基新材料制备与应用。E-mail:28645315@qq.com

术,研究锰结核微观组织结构变化,为海底锰结核的冶金处理技术提供理论支撑。

1　实验方案

1.1　实验原料

实验用锰结核取自东太平洋 CC 区,经破碎、研磨、筛分至-0.150 mm。锰结核主要化学成分见表 1。由表 1 可知,锰结核的锰品位不高(19.17%),硅、钙、镁、铁含量低于一般陆地锰矿石中的相应含量,有价金属 Ni、Co、Cu 均达到陆地工业品位可开采标准。

表 1　锰结核主要化学成分(质量分数)

Table 1　Chemical composition of manganese nodules　%

Mn	Fe	Si	Ca	Mg	Ni	Co	Cu	Zn	P
19.17	9.26	5.84	1.42	1.42	0.76	0.21	0.52	0.07	0.20

表 2 为锰物相组成分析。由表 2 可知,锰结核中的锰主要存在于软锰矿中,占比 74.49%,其次是水锰矿和褐锰矿,占比 23.68%,其余微量 Mn 存在于碳酸锰、硅酸锰等锰矿物中。

表 2　锰物相组成分析

Table 2　Analysis of manganese phases

物相	含量/%	分布率/%
碳酸锰中 Mn	0.32	1.67
软锰矿中 Mn	14.28	74.49
硅酸锰中 Mn	0.03	0.16
水锰矿及褐锰矿中 Mn	4.54	23.68

图 1 为锰结核 XRD 图谱。由图 1 可知,锰结核因在水中形成,矿物结晶度较差,晶型发育不完整,杂峰较多。其主要有价矿物为钙锰矿和赤铁矿;高岭石、石英、石膏等特征衍射峰强度均较弱。

根据矿石锰品位、铁和磷含量,推断该锰结核只适

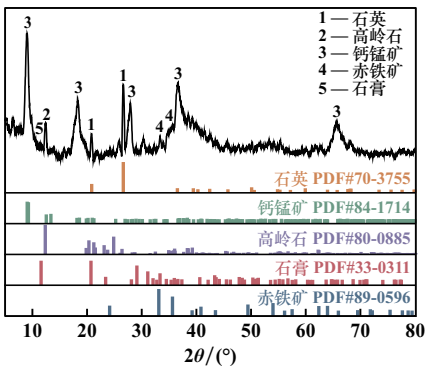


图 1　锰结核 XRD 图谱

Fig. 1　XRD patterns of manganese nodules

只适合用作电解锰生产原料,采用还原焙烧工艺将锰结核中二氧化锰转化为一氧化锰后,再单独脱除 Fe、Ni、Co 等杂质,可获得净化的锰浸出液和含镍钴渣。锰浸出液为后端电解锰生产提供合适的原料,含镍钴渣可为锂电池三元正极材料前驱体提供原料。

1.2　实验方法

还原焙烧:称取 100 g 锰结核,加入 10%无烟煤,混合均匀后装入碳化硅坩埚中,再将坩埚放入马弗炉中升温至设定温度,焙烧一段时间后,取出坩埚,极速冷却至室温后收集产物备用。还原率计算公式为:

$$\eta = \frac{w_1 \cdot m_1}{w \cdot m} \times 100\% \tag{1}$$

式中:η 为锰还原率,%;m 为焙烧前的质量,g;m_1 为焙烧后的质量,g;w 为锰结核中 Mn 含量,%;w_1 为焙烧后锰结核中 Mn^{2+}含量,%。

硫酸浸出:称量 50 g 还原焙烧锰结核,加入到盛有 500 mL 水的烧杯中,再加入硫酸,搅拌并加热,待温度升至设定值,浸出一段时间后,固液分离,烘干渣样。浸出率计算公式为:

$$\zeta = \frac{w_3 \cdot m_3}{w_2 \cdot m_2} \times 100\% \tag{2}$$

式中:ζ 为锰浸出率,%;w_2 为浸出前焙烧锰结核中 Mn 含量,%;w_3 为浸出渣中 Mn 含量,%;m_2 为浸出前焙烧锰结核质量,g;m_3 为浸出渣的质量,g。

2　实验结果与讨论

2.1　还原焙烧条件对锰还原率的影响

2.1.1　还原温度

在无烟煤添加量(相对锰结核的质量分数)10%、还原时间 2 h 条件下,考察了还原温度对锰还原率的影响,结果见表 3。由表 3 可知,还原温度 700 ℃时,锰还原率达到 97.05%,说明很大一部分 Mn^{4+}已经被还原成 Mn^{2+}。还原温度 750 ℃时,锰还原率已接近 100%。在非熔融状态下的锰还原,以扩散反应控制为主(CO 与 MnO_2 发生反应),在相同时间内,锰还原率可以作为反应速度的指标,升高温度有利于气体分子

表 3　还原温度对锰还原率的影响

Table 3　Effect of reduction temperature on reduction rate of manganese

还原温度/℃	焙烧后锰结核中 Mn^{2+}含量/%	锰还原率/%
700	25.16	97.05
750	26.46	99.29
800	26.98	99.67

的碰撞和扩散,加快反应速度。综合考虑还原效果与能耗,还原温度选用750 ℃。

2.1.2 还原时间

还原温度750 ℃,其他条件不变,考察了还原时间对锰还原率的影响,结果见表4。由表4可知,还原时间1.0 h时,锰还原率为97.31%,说明锰结核中锰的还原诱导反应和连锁反应速率较快,主反应在1 h内基本完成;当反应时间延长到2.0 h时,锰还原率增加约2百分点。综合考虑,还原时间选用2.0 h。

表4 还原时间对锰还原率的影响

Table 4 Effect of reduction time on reduction rate of manganese

还原时间/h	焙烧后锰结核中 Mn^{2+} 含量/%	锰还原率/%
1.0	25.59	97.31
1.5	25.74	98.39
2.0	26.46	99.29

综上单因素实验可得还原焙烧优化条件为:还原温度750 ℃、还原时间2.0 h,在此条件下,锰还原率为99.29%。

2.2 浸出条件对锰浸出率的影响

2.2.1 硫酸用量

以上述还原焙烧优化条件下所得焙烧锰结核为原料,在浸出温度60 ℃、浸出时间6 h条件下,考察了硫酸用量对锰浸出率的影响,结果见表5。由表5可知,硫酸用量对还原锰结核浸出率具有显著影响。随着硫酸用量增加,浸出渣中锰含量逐渐减小,锰浸出率逐渐增大。当硫酸用量小于23 mL时,余酸质量浓度低于1 g/L,表明酸用量不够;硫酸用量继续增至25 mL时,余酸质量浓度2.65 g/L,与目前生产的数据(1~2 g/L)相当;继续增加硫酸用量,锰浸出率增幅较小,且硫酸用量过多会造成浪费。因此,适宜的硫酸用量为25 mL,即0.5 mL/g。

表5 硫酸用量对锰浸出率的影响

Table 5 Effect of sulfuric acid dosage on leaching rate of manganese

硫酸用量/mL	余酸浓度/(g·L^{-1})	浸出渣中锰含量/%	锰浸出率/%
20	0.28	8.76	83.76
23	0.74	7.78	86.87
25	2.65	6.00	90.53
27	3.63	5.33	91.59

2.2.2 浸出温度

硫酸用量0.5 mL/g,其他条件不变,考察了浸出温度对锰浸出率的影响,结果见表6。由表6可知,随着浸出温度升高,浸出渣中锰含量不断减少,锰浸出率逐渐增加。浸出温度升高可以加速分子运动,进一步强化酸碱反应进程。锰结核因含有较多的锰铁氧化物结构,温度升高也有利于破坏该结构,有利于Mn浸出。考虑电解锰生产工况下,70 ℃的温度条件需额外增设加热设备,导致生产成本上升,因此浸出温度选用60 ℃。

表6 浸出温度对锰浸出率的影响

Table 6 Effect of leaching temperature on leaching rate of manganese

浸出温度/℃	浸出渣中锰含量/%	锰浸出率/%
40	7.66	86.58
50	6.78	88.56
60	6.00	90.53
70	5.42	91.46

2.2.3 浸出时间

浸出温度60 ℃,其他条件不变,考察了浸出时间对锰浸出率的影响,结果见表7。由表7可知,浸出时间1 h时,锰浸出率为87.54%,说明锰结核中大部分Mn较易浸出,硫酸足够的情况下,能够快速发生酸解反应。随着浸出时间延长,一些锰矿石内部结构的Mn和一些锰铁氧化物中的Mn逐渐溶解,锰浸出率随之增加。考虑到电解生产时间是比较容易控制的因素,浸出时间选用6 h。

表7 浸出时间对锰浸出率的影响

Table 7 Effect of leaching time on leaching rate of manganese

浸出时间/h	浸出渣中锰含量/%	锰浸出率/%
1	7.38	87.54
2	6.87	89.16
4	6.34	89.91
6	6.00	90.53

3 机理分析

3.1 锰结核微观分析

图2为锰结核原矿SEM-EDS图像。由图2可知,锰结核在海底受到水蚀作用,矿物内部结构紧实、表面光滑,无明显裂纹或孔洞。通过对原矿进行EDS分析,得出Mn含量为31.11%,高于化学分析结果,说明海底锰结核还含有很多碳、硫和自由结合水等。

图3为锰结核原矿EDS面扫描图像。由图3可知,原矿以标号1的矿为主,含有Mn、Fe、Si、Al、Mg、Ni、Ca等氧化物,成矿生长较为均匀,这是由于海底环境比较稳定,根据图1可知该矿主要成分为钙锰矿。标号2的矿含有Fe、Si、Al、Mg、Ca等氧化物,其主要为高岭土矿物(或钾钠长石类矿石),在原矿中占比较

少。标号 3 的矿为二氧化硅矿或辉石类,分散夹杂在钙锰矿中,标号 4 的矿为硫化钙或硫酸钙等矿物。锰矿物、铁矿物、脉石矿物互嵌多,难以通过选矿分离。

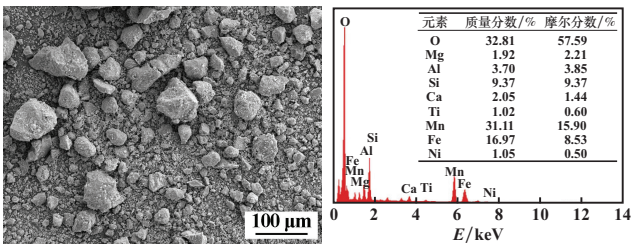


图 2　锰结核原矿 SEM-EDS 图像

Fig. 2　SEM images and EDS analysis of manganese nodules

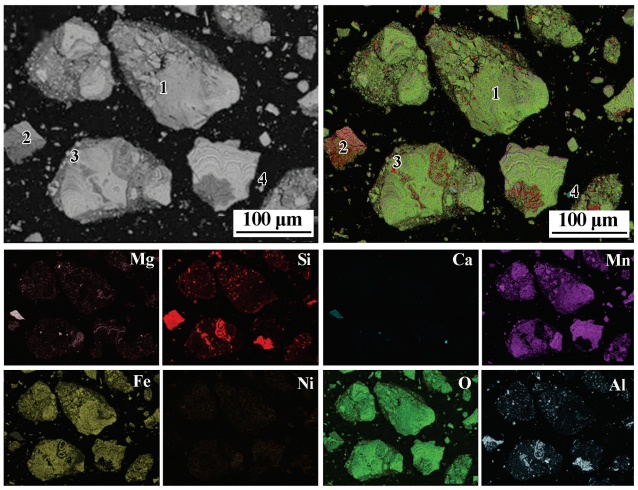


图 3　锰结核原矿 EDS 面扫描图像

Fig. 3　EDS mapping of manganese nodules

3.2　焙烧还原锰结核微观分析

3.2.1　XRD 分析

还原锰结核的 XRD 图谱见图 4。锰结核还原后,衍射峰变得更尖锐,出现了方锰矿、锰铁尖晶石、锰橄榄石等矿物。与图 1 对比,钙锰矿特征衍射峰已消失,说明钙锰矿经过还原后,转变为方锰矿、锰铁尖晶石等物质。

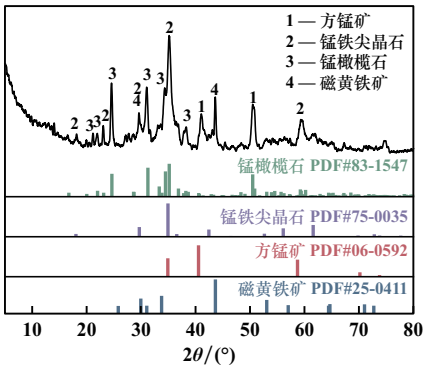


图 4　还原锰结核的 XRD 图谱

Fig. 4　XRD patterns of reduced manganese nodules

3.2.2　SEM 分析

图 5 为还原锰结核矿的 SEM-EDS 图像。由图 5 可知,锰结核经过还原后,表面出现很多裂纹和空隙,这是因为氧化锰矿还原后,失去一部分 O 和结晶水等。其中 Mn 含量为 40.79%,也验证了矿样还原后,质量有明显减少。

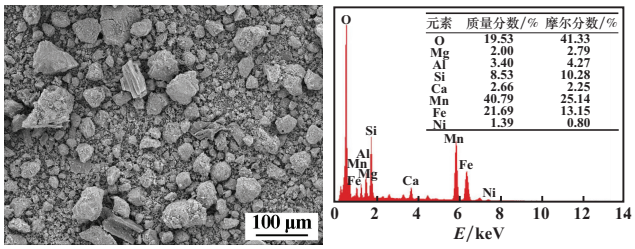


图 5　还原锰结核矿的 SEM-EDS 图像

Fig. 5　SEM images and EDS analysis of reduced manganese nodules

3.3　浸出渣微观分析

3.3.1　XRD 分析

以上述还原锰结核为原料,经优化条件浸出得到浸出渣,浸出渣的 XRD 图谱见图 6。由图 6 可知,浸出渣特征衍射峰相对于还原锰结核特征衍射峰更尖锐,主要有难溶于硫酸的黄钾铁矾、磁铁矿、锰橄榄石、石膏等。浸出渣中含有大量黄钾铁矾矿物,由此可推断黄钾铁矾矿物原本就赋存于锰结核中,只是锰结核内锰、铁类矿物含量较高,掩盖了其存在特征。

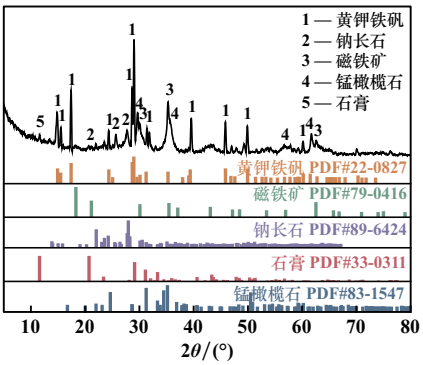


图 6　浸出渣的 XRD 图谱

Fig. 6　XRD patterns of leaching residue

3.3.2　SEM 分析

图 7 为浸出渣的 SEM-EDS 图像。由图 7 可知,浸出渣粒径变小,表面较为坑洼,出现了明显的疏松孔隙结构。图 7 中可见部分片状形貌物质,其微观形态与黄钾铁矾片状结构一致。对方框标注区域进行 EDS 分析,可知其主要含 Mn、Fe、Al、K、Si、S、O 等元素。结合图 6 可知,该类物质主要为锰离子部分取代铁离子形成的富锰黄钾铁矾,同时伴生铁橄榄石、锰橄榄石及钠长石等矿物。锰元素多赋存并夹杂于上述矿物晶格

之中,难以被有效浸出。

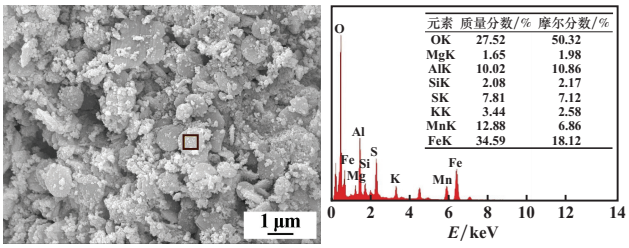


图 7 浸出渣的 SEM-EDS 图像

Fig. 7 SEM images and EDS analysis of leaching residue

4 结论

1) 采用还原焙烧-硫酸浸出工艺,焙烧优化条件为:还原温度 750 ℃、还原时间 2 h,此时锰还原率为 99.29%;硫酸浸出焙烧锰结核的优化条件为:硫酸用量 0.5 mL/g、浸出温度 60 ℃、浸出时间 6 h,此时锰浸出率为 90.53%。

2) 原矿成矿晶型差,主要含有钙锰矿、高岭石、赤铁矿等,Fe、Mn、Si、Al 等相互替代形成复杂矿物,难以选矿分离。

3) 经过还原焙烧后,含锰矿物表面出现了明显的大裂纹和空隙,钙锰矿变为方锰矿、锰铁尖晶石和锰橄榄石等。经过硫酸浸出后,大部分 Mn 和一部分 Fe、Mg 溶解,浸出渣检测出含有黄钾铁(锰)矾类、锰橄榄石、钠长石等矿物,锰替代铁形成了不溶于酸的黄钾铁矾类和锰铁橄榄石类,从而难以浸出。

参考文献(References):

[1] 唐尚文. 用闪锌矿(方铅矿)精矿催化还原软锰矿(大洋锰结核矿)制取硫酸锰[J]. 无机盐工业, 2005,37(6):46-49.
TANG Shangwen. The preparation of manganese sulfate from manganese dioxide/oceanic manganese nodule ore by catalytic reduction with refined zincblende/plumbag ore[J]. Inorganic Chemicals Industry, 2005,37(6):46-49.

[2] 柴婉秋,沈裕军. 硫化亚铁还原浸出锰结核试验研究[J]. 矿冶工程, 2010,30(3):74-76.
CHAI Wanqiu, SHEN Yujun. Experimental study on reduction leaching of manganese nodules by ferrous sulfide[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2010,30(3):74-76.

[3] 仇云飞,冯雅丽,李浩然,等. 大洋锰结核与药渣共浸出氧化还原过程研究[J]. 中南大学学报(自然科学版), 2018,49(10):2373-2380.
QIU Yunfei, FENG Yali, LI Haoran, et al. Oxidation-reduction process of oceanic manganese nodules and pharmaceutical residue[J]. Journal of Central South University (Science and Technology), 2018, 49(10):2373-2380.

[4] 张旭,王雅静,饶俊,等. 化学-微生物联合浸出大洋锰结核中金属元素的过程研究[J]. 矿冶工程, 2017,37(4):73-76.
ZHANG Xu, WANG Yajing, RAO Jun, et al. A combined chemical-biological leaching process for extracting metallic element from ocean manganese nodules[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2017, 37(4):73-76.

[5] 孙传尧,张亚辉,王淀佐. 一种海洋锰结核的芳胺还原浸出方法:CN1037785C[P]. 1998-03-18.
SUN Chuanyao, ZHANG Yahui, WANG Dianzuo. Aromatic amine reductive leaching method for ocean manganese nodules:CN1037785C[P]. 1998-03-18.

[6] 彭俊,周小舟,沈裕军,等. 深海锰结核以煤代焦还原熔炼新工艺研究[J]. 海洋科学, 2021,45(7):41-45.
PENG Jun, ZHOU Xiaozhou, SHEN Yujun, et al. New technology of deep-sea manganese nodule smelting with coal instead of coke[J]. Marine Sciences, 2021,45(7):41-45.

[7] 王家伟,王海峰. 一种锰氧化矿蓄热还原焙烧制备硫酸锰溶液的方法:CN110408776A[P]. 2019-11-05.
WANG Jiawei, WANG Haifeng. Method for preparing manganese sulfate solution by regenerative reduction roasting of manganese oxide ore:CN110408776A[P]. 2019-11-05.

[8] 黎树春,符靓,李萍,等. 一种从还原焙烧深海锰结核水浸提取锰的方法:CN121183114A[P]. 2025-12-23.
LI Shuchun, FU Liang, LI Ping, et al. Method for extracting manganese from deep-sea manganese nodules via water leaching after reduction roasting:CN121183114A[P]. 2025-12-23.

[9] 赖佳兴,宁国栋,李文明. 一种锰结核的悬浮焙烧回收锰的方法:CN116814992B[P]. 2026-03-31.
LAI Jiaxing, NING Guodong, LI Wenming. Method for recovering manganese from manganese nodules by suspension roasting: CN116814992B[P]. 2026-03-31.

引用本文:熊旻烨,徐志坚,宋雨涵,等. 煤基还原-浸出锰结核提取锰及微观机理分析[J]. 矿冶工程, 2026,46(3):106-110.
XIONG Minye, XU Zhijian, SONG Yuhan, et al. Extraction of manganese from manganese nodules via coal-based reduction-leaching process and analysis of its microscopic mechanism[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2026,46(3):106-110.