

低品位碳酸锰精矿硫酸直接浸出行为研究^①

王垣智, 彭俊, 张喜龙, 沈裕军, 蔡云卓, 王金, 何利民

(长沙矿冶研究院有限责任公司, 湖南长沙 410012)

摘要: 采用硫酸直接浸出法对低品位碳酸锰精矿进行处理, 研究了浸出工艺参数对锰、钙、镁元素浸出率的影响, 分析了浸出前后的物相组成、微观形貌等变化。结果表明: 在酸矿质量比 0.6、浸出液固比 4:1、浸出温度 60 °C、浸出时间 3 h 的优化条件下, 锰浸出率达 99.36%、镁浸出率为 83.97%, 钙基本不浸出, 主要以硫酸钙形式进入渣中。

关键词: 碳酸锰; 硫酸浸出; 直接浸出; 锰; 镁; 钙

中图分类号: TF111

文献标志码: A

doi:10.3969/j.issn.0253-6099.2025.02.026

文章编号: 0253-6099(2025)02-0147-05

Direct Sulfuric Acid Leaching Behavior of Low-Grade Manganese Carbonate Concentrate

WANG Yuanzhi, PENG Jun, ZHANG Xilong, SHEN Yujun, CAI Yunzhuo, WANG Jin, HE Limin

(Changsha Research Institute of Mining and Metallurgy Co., Ltd., Changsha 410012, Hunan, China)

Abstract: A low-grade manganese carbonate concentrate was processed by adopting direct sulfuric acid leaching. The effects of leaching parameters on the leaching rates of manganese, calcium and magnesium were investigated, and changes in phase composition and microstructure before and after leaching process were also discussed. The results show that under the optimized conditions, including acid and ore in a mass ratio of 0.6, liquid-solid ratio of 4:1, leaching temperature of 60 °C, and leaching time of 3 h, the leaching rates of manganese and magnesium reach 99.36% and 83.97% respectively, while calcium is hardly leached out and mainly left in the residue as calcium sulfate.

Key words: manganese carbonate; sulfuric acid leaching; direct leaching; manganese; magnesium; calcium

金属锰广泛应用于钢铁工业、电子器件、新能源、生物医药、新材料等领域^[1-2]。我国锰矿资源较为丰富,相关数据表明,截至 2022 年我国锰矿资源储量已超过 2 亿吨,广泛分布在贵州、广西、河北和云南等地,其中贵州与广西查明锰矿资源储量占全国总储量的 60%以上^[3]。我国锰矿资源的特点是贫矿多、富矿少,贫矿占总储量的 93.6%,平均锰品位约 20%^[4-5]。我国锰矿资源多为低品位碳酸锰矿,矿物嵌布粒度细、硬度低、易粉化,且杂质种类多、含量高,开发利用难度大、成本高^[6]。因此,研究和采用适宜的工艺技术,对低品位锰矿进行经济高效处理,是当前锰矿资源开发和利用的关键。

浸出是提高锰矿资源利用率、降低生产成本的关键

技术。目前碳酸锰精矿的浸出方法主要包括预焙烧浸出法^[7]、还原浸出法^[8-9]、直接酸浸法^[10-11]、细菌浸出法^[12]、加压浸出法^[13]、其他特殊浸出剂浸出法^[14]等。直接酸浸工艺因其流程简洁、投入较少和技术成熟度高等优势,被广泛应用于锰矿的工业生产中。根据不同碳酸锰精矿的特性,适当调整工艺参数,直接酸浸法能够有效实现锰的浸出,但也会导致其他碳酸盐矿物溶解进入溶液中,增加了后续提纯和除杂工序的复杂性和成本。因此,查明低品位碳酸锰精矿直接酸浸过程中杂质的浸出行为有助于调控浸出条件,为开发选择性浸锰工艺提供依据。

本文开展了低品位碳酸锰精矿直接硫酸浸出工艺研究,考察了锰及主要杂质钙、镁的浸出行为,探索了

① 收稿日期: 2024-10-21

基金项目: 国家重点研发计划(2022YFC3901203)

作者简介: 王垣智(2001—),男,河南南阳人,硕士研究生,主要从事有色金属提取与分离研究。E-mail:wyz011005@163.com

通信作者: 彭俊(1987—),男,江西赣州人,博士,正高级工程师,硕士研究生导师,主要从事有色金属提取与分离研究。E-mail:pengjy@163.com

选择性浸出锰的优化实验条件,对利用我国丰富的低品位碳酸锰矿具有实际意义。

1 实验

1.1 实验原料

实验原料为贵州某企业提供的低品位碳酸锰精矿,用制样机破碎粉磨过 100 目(150 μm)筛,于 100 °C 下烘干 4 h 后备用,其主要化学元素分析结果列于表 1, XRD 分析和 SEM-EDS 分析结果分别见图 1 和图 2, EDS 能谱分析结果列于表 2。

表 1 低品位碳酸锰精矿主要化学元素分析结果(质量分数)

	Mn	Ca	Mg	Fe	Al	Si
	16.10	6.13	1.24	3.71	3.61	14.78

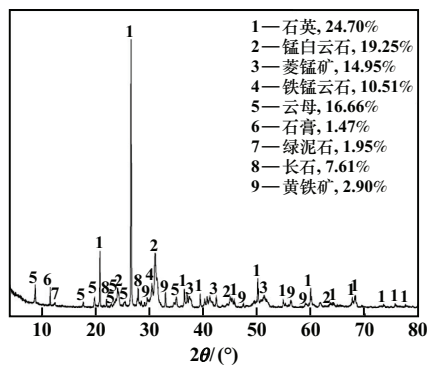


图 1 低品位碳酸锰精矿 XRD 分析结果

Fig. 1 XRD spectrum of low-grade manganese carbonate concentrate

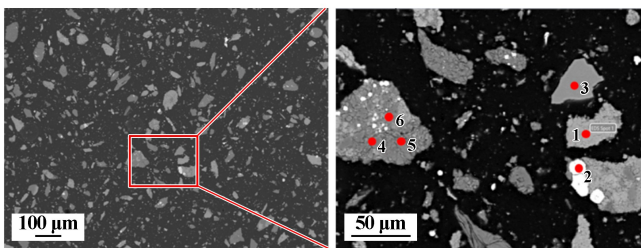


图 2 低品位碳酸锰精矿 SEM-EDS 能谱分析结果

Fig. 2 SEM-EDS spectrum analysis diagram of low-grade manganese carbonate concentrate

表 1 显示,碳酸锰精矿锰品位仅 16.10%,属于低品位碳酸锰精矿,主要杂质元素为 Si、Ca、Fe、Al、Mg 等。

从图 1 可以看出,锰主要以锰白云石、菱锰矿、铁锰云石物相形式存在,钙、铁与锰结合紧密。脉石矿相主要为石英、云母和长石。此外,还存在少量的黄铁矿、绿泥石和石膏。

表 2 低品位碳酸锰精矿 EDS 能谱分析结果(质量分数)

点位	C	O	Mg	Al	Si	K	S	Ca	Mn	Fe
1	11.36	48.31	2.99	—	0.09	—	—	7.03	29.47	0.76
2	—	—	—	—	—	—	54.60	0.29	1.39	43.73
3	11.47	50.15	5.24	—	—	—	—	22.66	6.92	2.56
4	—	58.53	—	0.49	40.08	0.13	—	0.20	0.37	0.19
5	—	48.70	0.79	17.29	23.25	8.32	—	—	0.36	0.86
6	11.51	51.42	1.40	0.82	6.16	0.35	—	6.07	21.18	1.10

由图 2 和表 2 可知,点 1 和点 6 所在的区域主要为菱锰矿,点 3 所在的区域为锰白云石和铁锰云石,点 4 和点 5 所在的区域分别为石英和云母,点 2 所在的区域为黄铁矿,点 4、5、6 所在的整体区域为各种矿相的嵌布共生体。含锰矿相中的 Mn 和 Ca、Mg 分布规律趋同,结合 XRD 分析结果可知,Mn 和 Ca、Mg 嵌杂共生现象明显,大部分菱锰矿中伴有钙镁白云石类矿物,这是因为菱锰矿和白云石均属三方晶系方解石型结构,易形成不完全的类质同象结构^[15]。

1.2 实验方法

称取 50 g 细磨筛分后的碳酸锰精矿粉,置于烧杯中并按一定液固比加水浆化,缓慢加入一定量硫酸,恒温水浴加热至指定温度后开始计时,搅拌一定时间后结束反应。真空抽滤,浸出渣水洗后置于烘箱中 100 °C 烘干,浸出液和浸出渣分别检测分析并计算锰及钙、镁的浸出率,根据浸出率得到适宜的浸出实验条件。

浸出率计算公式为:

$$\eta_{\text{Mn}} = \left(1 - \frac{\omega_{\text{Mn}} \times m_1}{\omega_0 \times m_0} \right) \times 100\% \quad (1)$$

$$\eta_{\text{Ca}} = \frac{V \times C_{\text{Ca}}}{\omega_{\text{Ca}} \times m_0} \times 100\% \quad (2)$$

$$\eta_{\text{Mg}} = \frac{V \times C_{\text{Mg}}}{\omega_{\text{Mg}} \times m_0} \times 100\% \quad (3)$$

式中: η_{Mn} 为 Mn 浸出率; η_{Ca} 为 Ca 浸出率; η_{Mg} 为 Mg 浸出率; ω_0 为原矿中 Mn 含量,%; m_0 为原矿质量,g; ω_{Mn} 为浸出渣中 Mn 含量,%; ω_{Ca} 为原矿中 Ca 含量,%; ω_{Mg} 为原矿中 Mg 含量,%; m_1 为浸出渣质量,g; V 为浸出液体积,L; C_{Ca} 为浸出液中 Ca 含量,g/L; C_{Mg} 为浸出液中 Mg 含量,g/L。

2 结果与讨论

2.1 浸出温度对锰、钙、镁浸出率的影响

酸矿质量比 0.5、浸出液固比 4:1、浸出 2 h,浸出

温度对锰、钙、镁浸出率的影响见图 3。

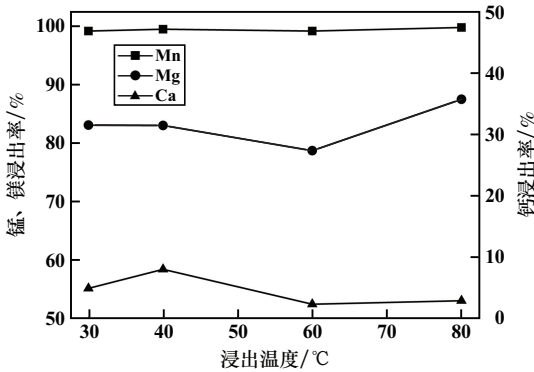


图 3 浸出温度对锰、钙、镁浸出率的影响

Fig.3 Effect of leaching temperature on leaching rates of manganese, calcium and magnesium

由图 3 可知,浸出温度由 30 °C 升至 80 °C 时,锰浸出率增幅不大,均在 99% 以上,表明浸出温度对锰浸出率影响较小,这是因为碳酸锰相与硫酸反应速度快,室温下即可完成反应;镁浸出率随温度升高先降后升,60 °C 时最低,为 78.7%,这可能是硫酸镁的溶解度随温度变化所致;钙浸出率均低于 10%,60 °C 时最低,为 2.4%,这是因为钙进入溶液中与硫酸根反应生成硫酸钙沉淀。考虑到后续除杂工序,浸出温度优选 60 °C。

2.2 浸出液固比对锰、钙、镁浸出率的影响

浸出温度 60 °C,其他条件不变,浸出液固比对锰、钙、镁浸出率的影响见图 4。

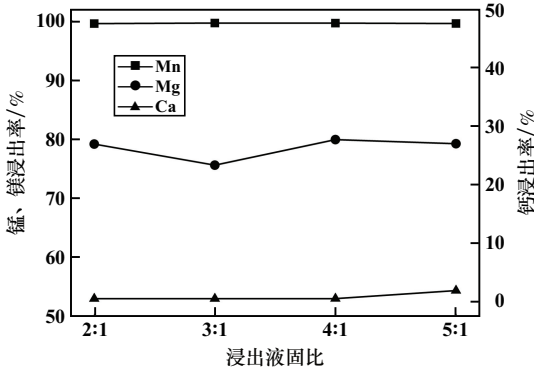


图 4 浸出液固比对锰、钙、镁浸出率的影响

Fig.4 Effect of liquid-solid ratio on leaching rates of manganese, calcium and magnesium

由图 4 可知,浸出液固比由 2 : 1 增至 5 : 1 时,锰浸出率增幅不大,均在 99% 以上;镁浸出率略有波动,基本维持在 78% 左右;钙基本不被浸出。实验过程中发现,浸出液固比低于 4 : 1 时,矿浆黏度大,溶液过滤性能差,不利于后续处理。因此,浸出液固比控制在 4 : 1 为宜。

2.3 浸出时间对锰、钙、镁浸出率的影响

浸出液固比 4 : 1,其他条件不变,浸出时间对锰、钙、镁浸出率的影响见图 5。

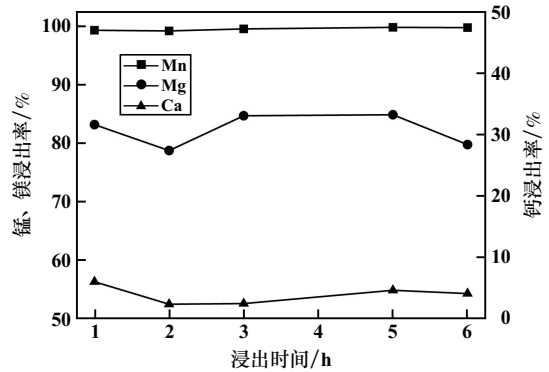


图 5 浸出时间对锰、钙、镁浸出率的影响

Fig.5 Effect of leaching time on leaching rates of manganese, calcium and magnesium

从图 5 可以看出,锰浸出率随浸出时间延长增幅较小,锰浸出率均大于 99.5%,这是因为锰多以碳酸锰物相存在,极易与硫酸反应,由 EDS 分析结果可知,被脉石矿相包裹的只有少量的碳酸锰精矿相,其余大部分碳酸锰相均暴露于硫酸溶液中,反应速度快;镁、钙浸出率均随着浸出时间延长先降后增再降,这可能是因为锰反应速率快,酸消耗快,随着浸出时间延长,溶液中游离酸降低,造成镁、钙浸出率降低;浸出时间超过 2 h 时,锰已反应完全不再耗酸,余酸与碳酸镁/钙反应,镁、钙浸出率增加;浸出时间超过 5 h 后,余酸基本反应完,镁、钙浸出率下降。因此,浸出时间选 2 h 为宜。

2.4 酸矿质量比对锰、钙、镁浸出率的影响

浸出时间 2 h,其他条件不变,酸矿质量比对锰、钙、镁浸出率的影响见图 6。

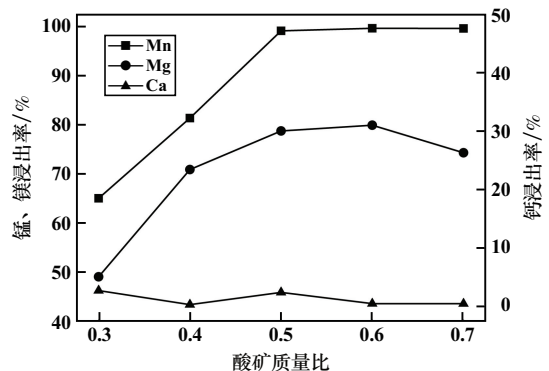


图 6 酸矿质量比对锰、钙、镁浸出率的影响

Fig.6 Effect of acid-to-ore ratio on leaching rates of manganese, calcium and magnesium

图 6 显示,酸矿质量比由 0.3 增至 0.5 时,锰浸出

率由 65.0% 提高至 99.1%, 镁浸出率由 49.1% 增至 78.7%。这是因为随着溶液中氢离子总量增大, 碳酸锰精矿相被腐蚀程度增加, 有利于反应正向进行。酸矿质量比增至 0.6 时, 钙浸出率下降, 此时溶液中的锰钙比最大, 有利于后续除杂。继续增加酸矿质量比, 锰浸出率增幅较小; 钙浸出率均低于 4%, 钙与硫酸生成硫酸钙沉淀基本不被浸出。因此, 酸矿质量比控制在 0.6 较为合适。

2.5 扩大实验

采用优化实验条件进行了扩大实验。实验在较大体积的反应容器中进行, 为保证浸出效率, 实现锰的充分浸出, 浸出时间延长至 3 h。实验条件为: 500 g 碳酸锰精矿, 酸矿质量比 0.6, 浸出温度 60 °C, 浸出时间 3 h, 浸出液固比 4:1, 实验结果见图 7。

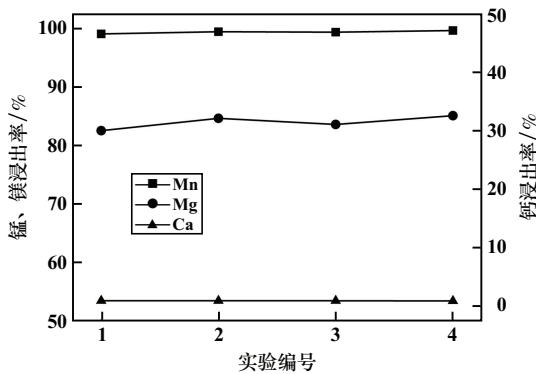


图 7 扩大实验结果

Fig. 7 Scale-up experiment results

由图 7 可知, 在优化工艺条件下, 低品位碳酸锰精矿经硫酸直接浸出后, 锰平均浸出率达 99.36%, 镁平均浸出率为 83.97%, 钙基本不被浸出, 在渣中富集。

优化工艺条件下得到的浸出渣 EDS、XRD 分析结果分别见图 8 和图 9, 图 8 中对应点的成分分析结果见表 3。

图 8 显示, 点 1 所在区域为未反应的碳酸锰相, 点 2、点 4 和点 5 所在区域主要为石英, 点 3 所在区域为黄铁矿, 点 6 所在区域为云母和长石。未反应的碳酸锰相与石英嵌布共存, 一定程度上阻碍了反应的进行。

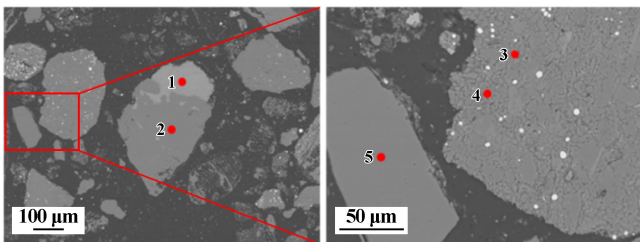


图 8 浸出渣 EDS 图谱

Fig. 8 EDS spectrum of leaching residue

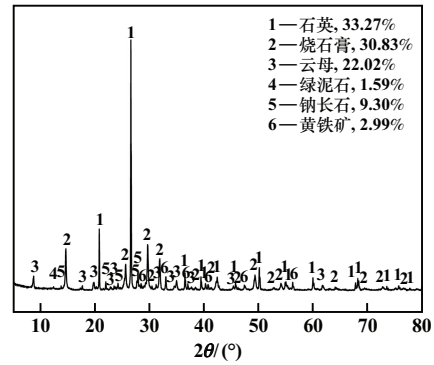


图 9 浸出渣 XRD 图谱

Fig. 9 XRD pattern of leaching residue

表 3 图 8 中各对应点成分分析结果 (质量分数)

Table 3 Analysis results of component of corresponding points in Figure 8 %

点位	C	O	Mg	Al	Si	K	S	Ca	Mn	Fe
1	13.59	50.08	0.78	—	0.05	—	—	24.32	9.61	0.57
2	—	54.33	—	—	43.81	—	0.79	1.06	—	—
3	13.96	3.44	—	0.20	0.43	—	43.49	—	0.69	37.80
4	7.64	47.34	—	7.87	30.12	0.66	0.16	0.13	—	0.19
5	—	57.75	—	—	42.25	—	—	—	—	—

由图 9 可知, 浸出渣中已不见锰白云石、菱锰矿、铁锰云石等含锰物相, 表明碳酸锰物相与硫酸反应溶解。浸出渣中烧石膏占比增至 30.83%, 表明反应生成了大量硫酸钙相, 钙反应入渣富集。脉石矿相石英和云母占比略有增加, 脉石大部分未参与反应, 有利于后续分离除杂。

3 结论

1) 采用硫酸直接浸出法处理低品位碳酸锰精矿可实现锰的高效浸出, 锰和大部分镁进入溶液, 钙基本不被浸出, 实现了锰与杂质钙的分离。

2) 低品位碳酸锰精矿硫酸直接浸出优化工艺条件为: 酸矿质量比 0.6、浸出液固比 4:1、浸出温度 60 °C、浸出时间 3 h, 在优化浸出工艺条件下, 锰、镁浸出率分别为 99.36% 和 83.97%, 钙主要以硫酸钙形式进入渣中。

参考文献 (References):

- [1] 任辉, 刘敏, 王自国, 等. 我国锰矿资源及产业链安全保障问题研究[J]. 中国工程科学, 2022, 24(3): 20-28.
REN Hui, LIU Min, WANG Ziguo, et al. Security of manganese resources and industrial chain in China[J]. Strategic Study of CAE, 2022, 24(3): 20-28.
- [2] 谢美芳, 熊涛, 黄会春, 等. 云南盈江某低品位菱锰矿选矿工艺研究[J]. 矿冶工程, 2023, 43(5): 74-76.
XIE Meifang, XIONG Tao, HUANG Huichun, et al. Beneficiation

- process of low-grade manganese rhodochrosite ore from Yingjiang County of Yunnan Province[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2023,43(5):74-76.
- [3] 中华人民共和国自然资源部. 2023年自然资源公报[R]. 2024. Ministry of Natural Resources of the People's Republic of China. 2023 natural resources bulletin[R]. 2024.
- [4] 程湘,胡鹏,张海坤,等. 锰矿主要类型、分布特点及开发现状[J]. 中国地质, 2021,48(1):102-119. CHENG Xiang, HU Peng, ZHANG Haikun, et al. The main types, distribution and current development of manganese ore deposits[J]. Geology in China, 2021,48(1):102-119.
- [5] 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. DENG Wenbing, ZHANG Yanwen, KONG Linghu, et al. Current status of manganese ore resources in China and selecting for national physical geological data of manganese ore deposit[J]. China Mining Magazine, 2019,28(9):175-182.
- [6] 吴昊,王自国,路萌. 贵州锰矿资源现状简析及发展建议[J]. 中国锰业, 2022,40(2):6-10. WU Hao, WANG Ziguo, LU Meng. A brief analysis of manganese resources in Guizhou Province and some development suggestions[J]. China's Manganese Industry, 2022,40(2):6-10.
- [7] 王杨,伍成波,岳林,等. 高磷菱锰矿焙烧-氨浸实验研究[J]. 矿冶工程, 2020,40(5):100-103. WANG Yang, WU Chengbo, YUE Lin, et al. Experimental Research on roasting and ammonia leaching of high phosphorus rhodochrosite[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2020,40(5):100-103.
- [8] 邹兴. 一种改进的菱锰矿湿法提取锰的方法:中国,CN02116945.4[P]. 2003-11-05. ZOU Xing. An improved method for leaching manganese from rhodochrosite: China, CN02116945.4[P]. 2003-11-05.
- [9] 张辉,宋达,王泽江,等. 菱锰矿开发利用及其制备硫酸锰工艺研究进展[J]. 盐科学与化工, 2023,52(2):13-16. ZHANG Hui, SONG Da, WANG Zejiang. The research process of the development and utilization of the rhodochrosite and the preparation of manganese sulfate[J]. Journal of Salt Science and Chemical Industry, 2023,52(2):13-16.
- [10] 汤文果. 高硫酸锰矿与软锰矿直接浸出实验[J]. 四川有色金属, 2014(3):38-40. TANG Wenguo. High sulphur manganese carbonate and manganese ore direct leaching experiment[J]. Sichuan Nonferrous Metals, 2014(3):38-40.
- [11] 刘亮. 低品位菱锰矿两种浸出工艺综合利用试验研究[J]. 江西冶金, 2010,30(5):5-7. LIU Liang. Experimental study on comprehensive use of two leaching processes for low grade manganese[J]. Jiangxi Metallurgy, 2010,30(5):5-7.
- [12] 孟运生,徐晓军,王吉坤. 贫锰矿细菌浸出试验研究[J]. 湿法冶金, 2002,21(4):184-187. MENG Yunsheng, XU Xiaojun, WANG Jikun. Research on bacteria leaching of low grade manganese ore[J]. Hydrometallurgy of China, 2002,21(4):184-187.
- [13] 李小英,彭建蓉,阎江峰. 高硅低品位锰矿加压浸出锰的试验研究[J]. 云南冶金, 2014,43(4):28-31. LI Xiaoying, PENG Jianrong, YAN Jiangfeng. Experimental study on pressure leaching of high silicon low grade manganese ore[J]. Yunnan Metallurgy, 2014,43(4):28-31.
- [14] 钱振,谭杰,李重洋,等. 电解锰阳极液浸出菱锰矿的热力学和动力学研究[J]. 矿冶工程, 2022,42(1):77-80. QIAN Zhen, TAN Jie, LI Chongyang, et al. Thermodynamics and kinetics of leaching rhodochrosite from electrolytic manganese anode solution[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2022,42(1):77-80.
- [15] 李少平. 菱锰矿与钙镁碳酸盐矿物晶体结构、表面特性和浮选行为研究[D]. 赣州:江西理工大学, 2019. LI Shaoping. Study on the crystal chemistry, surface characteristics and flotation behavior between rhodochrosite and calcium-magnesium carbonate minerals[D]. Ganzhou: Jiangxi University of Science and Technology, 2019.
- 引用本文:王垣智,彭俊,张喜龙,等. 低品位碳酸锰精矿硫酸直接浸出行为研究[J]. 矿冶工程, 2025,45(2):147-151. WANG Yuanzhi, PENG Jun, ZHANG Xilong, et al. Direct sulfuric acid leaching behavior of low-grade manganese carbonate concentrate[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2025,45(2):147-151.

(上接第146页)

- [12] GENG Shuhua, LI Guangshi, ZHAO Yong, et al. Extraction of valuable metals from low nickel matte by calcified roasting-acid leaching process[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2019,29(10):2202-2212.
- [13] 司俊起,赵云,王传强. 吉恩镍业转炉吹炼生产高冰镍生产实践[J]. 中国有色冶金, 2019,48(6):30-33. SI Junqi, ZHAO Yun, WANG Chuanqiang. Production practice of high nickel matte produced by converter in Ji'en Nickel Smelter[J]. China Nonferrous Metallurgy, 2019,48(6):30-33.
- [14] 吴海祥,吴维新,岳涛,等. 某铜冶炼渣浮选回收铜工艺试验研究[J]. 矿冶工程, 2024,44(1):57-59. WU Haixiang, WU Weixin, YUE Tao, et al. Reclaiming copper resource from copper smelting slag by flotation approach[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2024,44(1):57-59.
- [15] 刘超,陈志强,胡红喜,等. 国外某低品位难选硫化铜镍矿选矿工艺研究[J]. 矿冶工程, 2023,43(6):70-73. LIU Chao, CHEN Zhiqiang, HU Hongxi, et al. Beneficiation experiment on low-grade refractory copper-nickel sulfide ore from abroad[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2023,43(6):70-73.
- 引用本文:周兆安,刘小文,李俊,等. 铜镍电镀污泥硫化熔炼中冰镍的热力学及工艺研究[J]. 矿冶工程, 2025,45(2):141-146. ZHOU Zhaoan, LIU Xiaowen, LI Jun, et al. Thermodynamic analysis and processing technology for producing medium-grade nickel matte by sulfidation smelting of copper-nickel electroplating sludge[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2025,45(2):141-146.