

# 低品位碳酸锰矿循环浸出富集锰工艺研究

严丹阳,唐朝波,杨建广,吴维苇,杨子毅,朱新迈,范晓彬

(中南大学 冶金与环境学院,湖南 长沙 410083)

**摘要:**研究了在不添加还原剂条件下,采用硫酸从低品位碳酸锰矿中浸出锰。通过单因素试验,考察了矿物粒度、硫酸浓度、液固体积质量比等关键参数对锰浸出率的影响规律,并优化了循环浸出工艺。结果表明:在矿石粒度 $300\ \mu\text{m}\sim 150\ \mu\text{m}$ 占比 $\geq 95\%$ 、硫酸浓度 $5.5\ \text{mol/L}$ 、反应温度 $60\ ^\circ\text{C}$ 、每次循环浸出时间 $30\ \text{min}$ 、液固体积质量比 $4:1$ 条件下浸出 4 次后,锰平均浸出率为 $98.35\%$ ,浸出液中 Mn 质量浓度为 $101.62\ \text{g/L}$ 。所得浸出液中锰与杂质的比例协调,溶液成分与国外进口碳酸锰矿浸出液成分相当,可为下一步锰深加工提供合格料液。

**关键词:**低品位碳酸锰矿;浸出;富集;锰;硫酸;循环浸出

**中图分类号:**TF803.21;TF792

**文献标识码:**A

**文章编号:**1009-2617(2026)03-0399-09

**DOI:**10.13355/j.cnki.sfyj.2026.03.015

锰作为国民经济建设的战略物资,是支撑新能源、新材料等新兴产业发展的关键原料。但目前,我国锰资源对外依存度超过 $90\%$ ,资源安全面临严峻挑战。因此,开发利用国内低品位锰矿资源、降低对外依赖程度已成为保障资源安全迫切需求。

贵州地区是我国主要的低品位碳酸锰矿分布区之一,其矿石具有“贫、杂、细”的典型特征,锰品位普遍较低,仅为 $10\%\sim 15\%$ ,且锰与钙、镁、铁等元素紧密共生,常规物理分选方法难以实现有效富集<sup>[1-2]</sup>。在湿法冶金过程中,直接采用硫酸浸出法,锰虽可被浸出,但大量钙、镁、铁等杂质离子也会同时进入溶液,不仅使浸出液纯度降低,还可能在后续电解与蒸发结晶工序中引发管道结垢、固液分离困难等问题<sup>[3]</sup>。此外,处理低品位矿时酸耗较高,浸出液中锰浓度较低,还会增加生产成本,从而制约该类资源的规模化开发。

目前,国内高纯硫酸锰的生产布局集中于贵州铜仁、广西钦州等地,其生产原料多依赖进口高品质锰矿,与此同时,以 Prince 公司为代表的国外企业同样以优质锰矿为主要原料。然而,针对

我国“锰三角”地区低品位、高杂质矿的特点,虽有研究采用重结晶、萃取等方法进行深度除杂,但成本过高问题突出,无法与进口锰矿竞争<sup>[4-5]</sup>。因此,如何从低品位碳酸锰矿中经济、高效地制备出高锰浓度、高纯度的硫酸锰溶液,已成为突破当前产业瓶颈的关键。

以贵州铜仁某低品位碳酸锰矿为对象,系统开展了硫酸循环浸出试验,重点考察了各工艺参数对锰及杂质元素浸出行为的影响规律,旨在建立可控制备高锰浓度、高锰杂比硫酸锰浸出液的技术方法。该循环浸出工艺通过将浸出液返回系统重复利用,逐步富集锰离子浓度,并利用体系内已存在的硫酸锰抑制杂质的浸出,从而实现锰的选择性浸出与杂质调控。该研究不仅有望为电池级硫酸锰的制备提供合格原料液,降低后续浓缩与除杂负荷,还可为同类低品位锰矿的高值化利用提供技术借鉴,对提升我国自有锰资源的经济性与战略安全性具有重要现实意义<sup>[6]</sup>。

## 1 试验部分

### 1.1 试验原料及试剂

原矿样品:取自贵州铜仁某地区的碳酸锰

收稿日期:2025-11-24;修订日期:2026-02-09

基金项目:贵州省中低品位碳酸锰矿高效采选冶技术([2024]017)。

第一作者简介:严丹阳(2002—),女,硕士研究生,主要研究方向为湿法冶金、有色冶金冶炼。

通信作者简介:杨建广(1976—),男,博士,教授,主要研究方向为锡、锑、铋清洁冶金,锂资源清洁提取及锂电正极材料制备。

E-mail:jianguang\_y@163.com。

矿。通过 XRF 测定原料中各元素含量,结果见表 1。可以看出:Mn 品位为 12.38%,说明该矿属于低品位碳酸锰矿;此外,品位较高的几种元素为:Si 20.36%、Fe 3.21%、Ca 3.48%。研磨后矿样的 XRD 分析结果如图 1 所示。可知,主要物相为  $\text{MnCO}_3$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  等,结合 ICP 分析结果判断,原矿中赋存大量  $\text{SiO}_2$ 。

矿石的 SEM 分析结果如图 2 所示。由图 2 (a)~(c)看出:原矿中颗粒主要呈片状、不规则块状和球状。通过点扫法选取形貌具有代表性的颗

粒进行 EDS 分析,结果见表 2。可知:Mn 的主要存在于样点 6、7 所代表的不规则块状颗粒中;同时,该形状的颗粒中 O 和 C 元素含量也较高,结合图 1 分析可知,原料中碳酸锰成分主要存在于样点 6、7 所代表的不规则块状颗粒中;Fe 元素主要在样点 1、2、5 所代表的球状颗粒中赋存,且这 3 个样点所代表的球颗粒中 S 元素含量较高;Si 元素存在于样点 3 所代表的块状颗粒中,且该形状颗粒中的 O 含量较高,结合图 1 分析可知, $\text{SiO}_2$  主要赋存与样点 3 所代表的较大的块状颗粒中。

表 1 低品位碳酸锰矿主要化学元素分析结果

| Table 1 Analysis results of main chemical elements in low-grade manganese carbonate ore |       |      |      |      |       |       |       |      |       |       | % |
|-----------------------------------------------------------------------------------------|-------|------|------|------|-------|-------|-------|------|-------|-------|---|
| Mn                                                                                      | Ca    | Mg   | Al   | Fe   | Si    | Na    | K     | S    | C     | Zn    |   |
| 12.38                                                                                   | 3.480 | 1.25 | 5.79 | 3.21 | 20.36 | 0.720 | 1.999 | 1.92 | 5.820 | 0.018 |   |

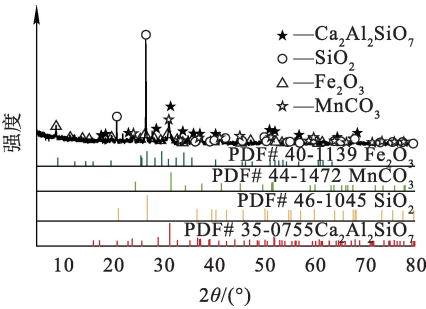
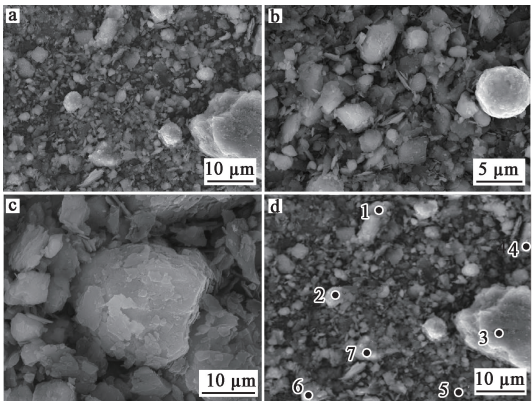


图 1 低品位碳酸锰矿的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD pattern of low-grade manganese carbonate ore

表 2 低品位碳酸锰矿的 EDS 点扫分析结果

| Table 2 EDS point analysis results of low-grade manganese carbonate |        |        |        |        |        |        |        |
|---------------------------------------------------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| 元素                                                                  | 样点     |        |        |        |        |        |        |
|                                                                     | 1      | 2      | 3      | 4      | 5      | 6      | 7      |
| C                                                                   | 15.10  | 22.48  | 8.31   | 2.59   | 26.83  | 15.08  | 16.66  |
| O                                                                   | 12.82  | 9.72   | 49.09  | 25.25  | 22.34  | 45.56  | 47.10  |
| Mg                                                                  | 0.11   | 0.11   | 0.08   | 0.22   | 0.20   | 2.88   | 2.02   |
| Al                                                                  | 0.85   | 0.51   | 1.57   | 1.62   | 2.14   | 1.47   | 1.71   |
| Si                                                                  | 2.21   | 0.82   | 40.54  | 3.58   | 3.43   | 2.01   | 2.16   |
| S                                                                   | 32.55  | 34.51  | 0.00   | 0.00   | 22.14  | 0.00   | 0.00   |
| Ca                                                                  | 0.04   | 0.02   | 0.14   | 61.67  | 0.22   | 4.26   | 4.20   |
| Mn                                                                  | 1.59   | 0.65   | 0.15   | 3.53   | 1.62   | 27.27  | 24.85  |
| Fe                                                                  | 34.74  | 31.16  | 0.11   | 1.54   | 21.07  | 1.47   | 1.29   |
| 合计                                                                  | 100.00 | 100.00 | 100.00 | 100.00 | 100.00 | 100.00 | 100.00 |



a—放大 5 000 倍;b—放大 10 000 倍;c—放大 30 000 倍;  
d—放大 5 000 倍,点扫选择

图 2 低品位碳酸锰矿的 SEM-EDS 分析结果

Fig. 2 SEM-EDS energy analysis results of low-grade manganese carbonate ore

试验用工业硫酸,纯度为 98%。

主要仪器和设备:250、500 mL 烧杯,500 mL 容量瓶,力辰科技 DF-101S 集热式恒温加热磁力搅拌器水浴锅,SH8-III 循环水真空泵,500 mL 玻璃砂芯漏斗,上海恒平电子天平 FA2004 和上海雷磁 PHS-2F 精密硫酸浓度计。

1.2 试验方法

首先将碳酸锰原矿研磨筛分,分别过 50、100、150、200、250 目筛,取筛下样品。取一定粒度的碳酸锰原矿样品 50 g,按照一定液固体积质量比加入一定量不同浓度的硫酸,在一定温度下

浸出一定时间。通过单因素试验分别考察矿石粒度、液固体积质量比、硫酸浓度、浸出时间、浸出温度对浸出的影响。记录单因素试验所得浸出液 pH, 分析其对反应动力学、浸出率、选择性<sup>[7-8]</sup>及杂质离子浸出<sup>[4]</sup>的影响。除此之外, 也可为后续制备电池级硫酸锰工艺创造合格的料液条件<sup>[6]</sup>。浸出结束后, 过滤, 用 50 mL 去离子水洗涤滤渣 3 次, 再使用布氏漏斗过滤, 通过 ICP 测定滤液中各元素含量, 并记录 pH。

通过单因素试验确定最佳工艺条件后, 将硫酸浓度扩大 3~6 倍, 仍取 50 g 碳酸锰矿原料, 在其他试验条件不变情况下进行循环浸出试验。浸出后抽滤, 在浸出液中再次加入相同质量的原料重复浸出, 洗水合并, 得到第 2 次浸出液, 之后再向第 2 次浸出液中加入相同质量原料重复浸出 1 次, 以此往复, 循环 4~6 次。浸出结束后, 过滤, 用 50 mL 去离子水洗涤滤渣 3 次, 过滤, 洗水合并, 得到浸出液, 测定其体积, 以此探究浸出次数对浸出率的影响, 以及高硫酸浓度溶液富集 Mn 的最高浓度。

### 1.3 计算方法

各元素浸出率计算公式如下:

$$\mu_B = \frac{\rho_B V}{m w_B} \times 100\%$$

式中,  $\mu_B$ —元素浸出率, %;  $\rho_B$ —浸出液中元素质量浓度, g/L;  $V$ —浸出液体积, L;  $m$ —原矿样品质量, g;  $w_B$ —原矿中元素质量分数, %。

## 2 试验结果与讨论

### 2.1 单因素对各元素浸出率及 pH 的影响

#### 2.1.1 矿石粒度的影响

在液固体积质量比 4 : 1、浸出时间 30 min、浸出温度 60 °C、硫酸浓度 1.1 mol/L 条件下, 考察矿石粒度对各元素浸出率及 pH 的影响, 结果如图 3 所示。可知: 在矿石粒度为 -300  $\mu\text{m}$  ~ +150  $\mu\text{m}$  (50~100 目) 占比  $\geq 95\%$  时, Mn 浸出率为 95.32%, 此时 Fe 浸出率为 37.56%; 随矿石粒度减小到 63  $\mu\text{m}$  以下占比  $\geq 95\%$ , Mn 浸出率随之下降, 主要原因是矿石中含有黄长石 ( $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ )、硅质脉石 ( $\text{SiO}_2$ ) 及赤铁矿 ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) 成分, 这些细颗粒会形成难以沉降的悬浮物, 具有极大的比表面积和很高的表面能, 在浸出槽中, 细颗粒使矿浆黏度增加、流动性变差, 进而因混合不均造成传质效率下降<sup>[9-10]</sup>; 矿石粒度越细, 溶液中

未参与反应的  $\text{H}^+$  也越多, 因此溶液 pH 随粒度减小而降低; 而细磨的硅质脉石在酸性条件下会更易形成胶状的硅酸溶胶, 使矿浆黏度增加并包裹矿物颗粒<sup>[11]</sup>。试验中发现, 浸出反应初期较为剧烈, 产生大量  $\text{CO}_2$  气体, 对于碳酸盐矿物来说, 产生的气泡极易吸附在巨大的矿物颗粒表面, 形成一层气膜, 这层气膜会阻隔浸出剂与矿物表面的接触, 显著减缓后续的反应速率<sup>[12]</sup>。综合考虑, 选用粒度为 -300  $\mu\text{m}$  ~ +150  $\mu\text{m}$  (50~100 目) 占比  $\geq 95\%$  的矿石进行后续浸出试验。

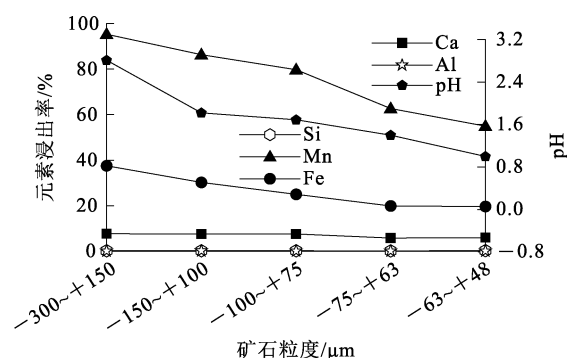


图 3 矿石粒度对各元素浸出率及 pH 的影响

Fig. 3 Effects of ore particle size on leaching rate of each element and pH

#### 2.1.2 液固体积质量比的影响

在矿石粒度 -300  $\mu\text{m}$  ~ +150  $\mu\text{m}$  占比  $\geq 95\%$ 、浸出温度 60 °C、硫酸浓度 1.1 mol/L、浸出时间 30 min 条件下, 考察液固体积质量比对各元素浸出率及 pH 的影响, 结果如图 4 所示。

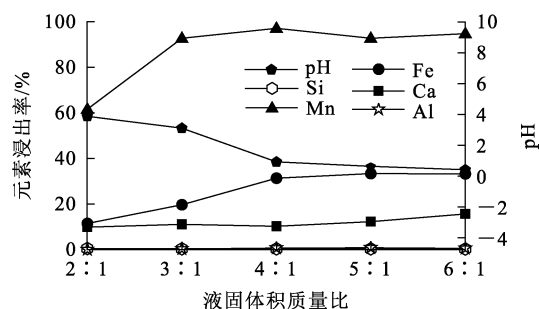


图 4 液固体积质量比对各元素浸出率及 pH 的影响

Fig. 4 Effects of liquid volume to solid mass ratio on leaching rate of each element and pH

由图 4 可知: Mn 浸出率随液固体积质量比增大先上升后略有下降, 并在液固体积质量比为 4 : 1 时升至最大值, 为 97.06%; 继续增大液固体

积质量比至 5 : 1 时降为 94.71%, 这是因为适当增大液固体积质量比可增加溶液中  $H^+$  数量, 从而使矿石中 Mn 得到充分反应, 提升浸出率; 随液固体积质量比增大, Fe、Ca、Al 浸出率变化不大, 始终较低, Si 则基本未浸出, 说明硫酸对 Mn 具有一定的选择浸出性; 液固体积质量比从 2 : 1 增至 4 : 1 时, pH 急剧下降, 这是因为增大液固体积质量比可强化浸出反应的酸性环境, 而当液固体积质量比达到一定程度后再继续增大, 体系 pH 则缓慢降低, 此时浸出液中 Mn 离子浓度趋近饱和, 浸出反应速率放缓。液固体积质量比优化需兼顾 Mn 浸出率与体系 pH 稳定性, 因为适宜的 pH 可防止过量酸耗, 节省成本, 也可控制硫酸浓度, 保证 Mn 的高效浸出并抑制杂质离子的浸出<sup>[5]</sup>。因此, 综合考虑, 后续试验选用液固体积质量比为 4 : 1 进行。

### 2.1.3 浸出时间的影响

在矿石粒度为  $-300\ \mu\text{m} \sim +150\ \mu\text{m}$  占比  $\geq 95\%$ 、液固体积质量比 4 : 1、浸出温度  $60\ ^\circ\text{C}$ 、硫酸浓度  $1.1\ \text{mol/L}$  条件下, 考察浸出时间对各元素浸出率及 pH 的影响, 结果如图 5 所示。

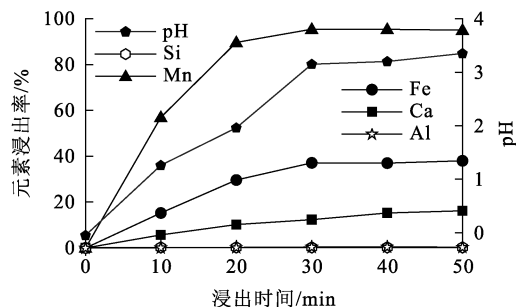


图 5 浸出时间对各元素浸出率及 pH 的影响

Fig. 5 Effect of leaching time on leaching rate of each element and pH

由图 5 可知, 随浸出时间延长, Mn、Fe、Ca 浸出率均逐渐升高, Al、Si 浸出率没有变化, 始终很低; 浸出 30 min 时, Mn 浸出率达最大值 96.39%; 继续延长浸出时间, Mn、Fe、Ca 浸出率均无明显变化。结合图 2、表 2 可知, 这是因为大部分碳酸锰精矿颗粒暴露在反应体系中, 少部分被脉石包附, 其与硫酸接触面积较大, 能在短时间内实现有效浸出, 因此反应效率较高。由图 5 中 pH 变化可知: pH 随浸出时间延长而升高, 当反应时间延长至 30 min 时, pH 达 3.15; 之后继续

浸出, pH 升高幅度较小。综合考虑能耗和成本等因素, 选择浸出时间为 30 min 进行后续试验。

### 2.1.4 浸出温度的影响

在矿石粒度为  $-300\ \mu\text{m} \sim +150\ \mu\text{m}$  占比  $\geq 95\%$ 、液固体积质量比 4 : 1、浸出时间 30 min、硫酸浓度  $1.1\ \text{mol/L}$  条件下, 考察浸出温度对各元素浸出率及 pH 的影响, 浸出结果如图 6 所示。

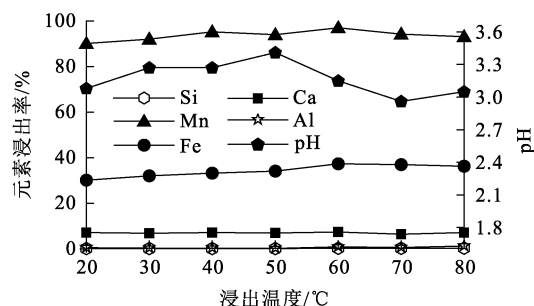


图 6 浸出温度对各元素浸出率及 pH 的影响

Fig. 6 Effects of leaching temperature on leaching rate of each element and pH

由图 6 可知: Mn 浸出率随温度升高而小幅升高, 温度升至  $60\ ^\circ\text{C}$  时达最大值, 为 97.03%, 之后继续升温反而小幅下降; 随温度升高, 其他元素浸出率变化均不大, 说明无大量杂质浸出; pH 随温度升高先升高后下降, 但变化幅度不大, 基本稳定在 2.9~3.4 之间。综合考虑能耗和成本等因素, 选择温度为  $60\ ^\circ\text{C}$  进行后续试验。

### 2.1.5 硫酸浓度的影响

在矿石粒度为  $-300\ \mu\text{m} \sim +150\ \mu\text{m}$  占比  $\geq 95\%$ 、液固体积质量比 4 : 1、浸出温度  $60\ ^\circ\text{C}$ 、浸出时间 30 min 条件下, 考察硫酸浓度对各元素浸出率及 pH 的影响, 结果如图 7 所示。

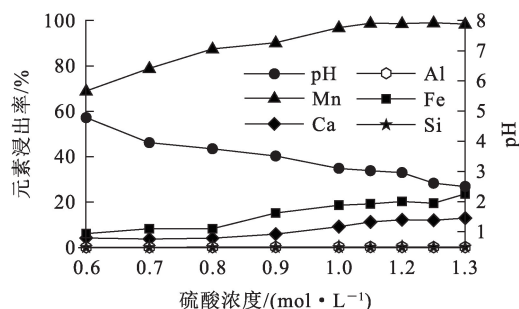


图 7 硫酸浓度对各元素浸出率及 pH 的影响

Fig. 7 Effects of sulfuric acid concentration on leaching rate of each element and pH

由图 7 可知:Mn 浸出率随硫酸度增大而升高,当硫酸浓度增至 1.0 mol/L 时升至 98%,之后随硫酸浓度升高,Mn 浸出率趋于平稳;Fe、Ca 浸出率随硫酸浓度增大均呈小幅升高趋势,但整体维持在较低水平,前者低于 25%,后者低于 15%;Si、Al 浸出率基本无变化,均小于 1%,说明 Si、Al 基本不被浸出;pH 随硫酸浓度增大呈下降趋势,硫酸浓度为 0.6 mol/L 时,pH 为 4.8,pH 在 4.5~4.8 的范围内虽有利于抑制某些杂质水解,但此时 Mn 浸出率过低;当硫酸浓度超过 0.6 mol/L 时,pH 降幅较大,当硫酸浓度增至 1.1 mol/L 及以上时,pH 降至 3.0 以下。

综上所述,在硫酸浓度考察范围内,Mn 浸出速率高于杂质元素。这是因为随硫酸浓度增大, $H^+$  浓度增大,可加速碳酸锰的分解并提高 Mn 浸出极限;但硫酸浓度过大会导致终点 pH 过低,会增加酸耗,并使 Fe 等杂质浸出率升高,加大后续除杂难度。综合考虑酸耗、浸出率及后续除杂难度,确定硫酸浓度以 1.1 mol/L 为最佳,此时 Mn 浸出率最高,达 98.66%。

为探究循环浸出过程中大幅增加硫酸浓度后杂质离子浸出率是否显著上升,将硫酸浓度增至 4~6 mol/L,考察该条件下杂质离子浸出率及 pH 的变化,结果如图 8 所示。

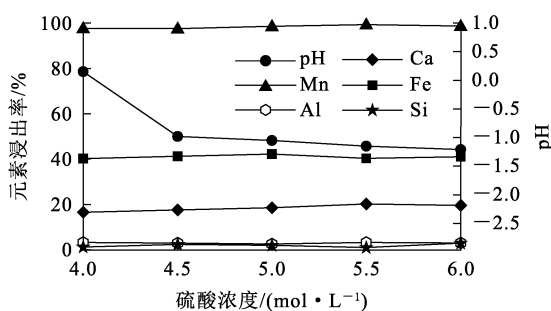


图 8 各元素浸出率及 pH 的变化

Fig. 8 Variation in leaching rate of each element and pH

由图 8 可知:硫酸浓度从 4 mol/L 升至 6 mol/L 时,Mn 浸出率略有升高后趋于稳定,当硫酸浓度增至 5.5 mol/L 时,Mn 浸出率达最大值 99.321%;而杂质元素 Fe、Ca、Al、Si 浸出率变化均较小,说明增大硫酸浓度不会造成 Ca、Al、Si 浸出率大幅提升,其中 Fe 元素浸出率在此浓度

区间提升至 40% 以上,后续可使用针铁矿除铁法等去除<sup>[13]</sup>。综上,为实现高效循环浸出,将 5.5 mol/L 设定为循环浸出的最佳初始硫酸浓度。

## 2.2 循环浸出试验

通过单因素试验确定最佳浸出条件为:硫酸浓度 1.1 mol/L,液固体积质量比 4:1,温度 60 °C,浸出时间 30 min,矿石粒度为 -300 μm~+150 μm 占比 ≥95%。在该条件下,将硫酸浓度加大 5 倍,即在硫酸浓度为 5.5 mol/L 条件下进行循环浸出试验。循环浸出过程中,每次浸出使用上一次的浸出液,新加入 50 g 原矿,循环浸出 3~6 次,考察循环浸出次数对各元素浸出率及 pH 的影响,结果如图 9 所示。

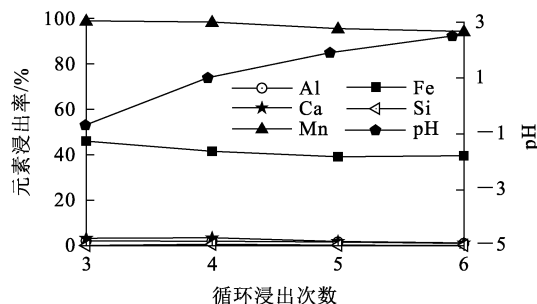


图 9 循环浸出次数对各元素浸出率及 pH 的影响

Fig. 9 Effects of cyclic leaching number on leaching rate of each element and pH

由图 9 可知:随循环浸出次数增加,Mn 浸出率呈小幅下降趋势,但基本保持在 95% 以上,这可能是由于随循环浸出次数增加,浸出液中积累的杂质离子浓度升高,导致溶液黏度增大或化学平衡发生微调,抑制了锰的充分浸出,或者是酸的有效消耗与补充平衡略有偏差所致<sup>[14-15]</sup>;Fe 浸出率也随循环浸出次数增加而降低,这是因为 Fe 在硫酸浸出过程中发生水解反应所致<sup>[16]</sup>,说明循环浸出工艺在一定程度上有利于抑制铁杂质的持续大量浸出;Al 和 Ca 浸出率随浸出次数增加变化不大,且极低。

综上所述,循环浸出 4 次时,Mn 浸出率达 98.35%,此时 Fe 浸出率为 41.47%。为获得 Mn 的最大回收率,选择循环浸出 4 次进行综合试验。

2.3 综合试验

在液固体积质量比 4 : 1、温度 60 ℃ , 浸出时间 30 min、矿石粒度为 -300 μm ~ +150 μm 占比 ≥ 95 %、硫酸浓度 5.5 mol/L 最佳浸出条件下循环浸出 4 次, 每次加入 200 g 原矿样品 (共 800 g) 进行综合试验, 所得各元素浸出率见表 3。通过 ICP 测定综合试验所得浸出渣中各元素含量, 结果见表 4。所得浸出渣的 XRD、SEM 分析结果如图 10、11 所示。

表 3 循环浸出 4 次的各元素浸出率  
Table 3 Leaching rates of each element after 4 cycles of leaching

| 元素 | 浸出率/% | 浸出液中 $\rho_B/(g \cdot L^{-1})$ |
|----|-------|--------------------------------|
| Mn | 97.65 | 101.62                         |
| Fe | 47.57 | 9.48                           |
| Al | 2.96  | 0.96                           |
| Ca | 5.95  | 2.43                           |
| Si | 0.96  | 0.20                           |

表 4 循环浸出 4 次的浸出渣中各元素 ICP 测定结果  
Table 4 ICP detection results of each element in leaching residue after 4 cycles of leaching %

| Mn   | Fe   | Cr    | Ca   | Al   | Pb    | K    | S    | Ti   | Zn    |
|------|------|-------|------|------|-------|------|------|------|-------|
| 0.19 | 2.06 | 0.003 | 4.75 | 7.40 | 0.003 | 2.61 | 5.80 | 0.28 | 0.006 |

由表 3 可知, 经循环综合浸出试验, Mn 浸出率达 97.65 %, 浸出液中 Mn 元素质量浓度达 101.62 g/L, Fe 浸出率为 47.57 %, Ca 浸出率为 5.95 %, Al 浸出率为 2.96 %, Si 浸出率为 0.96 %。结合表 4 可知, 浸出渣中 Ca、Al、Fe 含量较高, 进一步说明循环浸出工艺对这些杂质离子具有抑制作用, 这与单因素浸出试验结果一致。

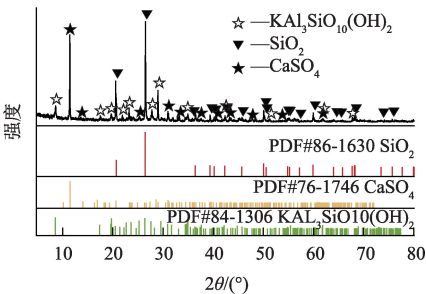
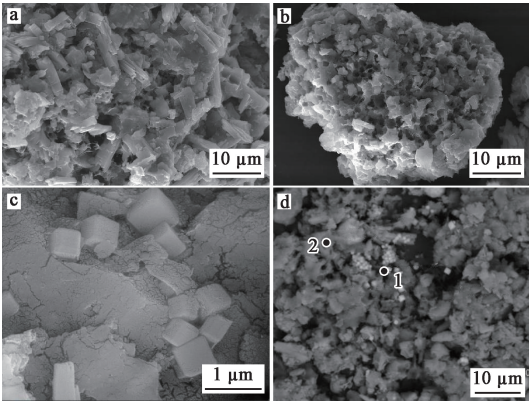


图 10 综合试验所得浸出渣的 XRD 图谱  
Fig. 10 XRD patterns of leaching residue obtained from comprehensive experiment



a—放大 5 000 倍; b—放大 5 000 倍; c—放大 60 000 倍;  
d—放大 5 000 倍, 点扫选择

图 11 综合试验所得浸出渣的 SEM-EDS 分析结果  
Fig. 11 SEM-EDS energy analysis results of leaching residue obtained from comprehensive experiment

由图 11(a)~(c)可知, 不同区域的浸出渣颗粒形貌差异较大, 呈块状、絮状或多孔状。为进一步确认元素组成, 用能谱分析-点扫法对图 11 (d) 中标记的样点 1、2 区域进行分析, 结果见表 5。可知, 浸出渣主要由 Ca、S、O、Si 等元素组成, 这与 XRD 物相分析结果一致。综合上述微观形貌和元素组成分析结果, 进一步验证了浸出渣的物相主要由  $CaSO_4 \cdot (H_2O)_2$  和  $SiO_2$  组成。这是因为碳酸锰矿中的钙与硫酸反应生成难溶的  $CaSO_4 \cdot (H_2O)_2$ , 而  $SiO_2$  作为脉石成分不参与酸浸反应, 从而在浸出渣中富集。

表 5 综合试验所得浸出渣的 EDS 点扫分析结果  
Table 5 EDS point analysis results of leaching residue obtained from comprehensive experiment

| 元素 | 质量百分比/% |        |
|----|---------|--------|
|    | 样点 1    | 样点 2   |
| C  | 20.44   | 37.78  |
| O  | 50.08   | 15.12  |
| Mg | 0.12    | 0.07   |
| Al | 0.74    | 0.68   |
| Si | 28.36   | 1.05   |
| S  | 0.15    | 29.35  |
| Ca | 0.03    | 0.13   |
| Mn | 0.04    | 0.53   |
| Fe | 0.04    | 15.27  |
| 合计 | 100.00  | 100.00 |

为检测循环浸出所得浸出渣是否已到达无害化标准, 根据《固体废物 浸出毒性浸出方法 硫酸

硝酸法》(HJ/T 299—2007)中的硝酸硫酸法对浸出渣进行浸出毒性检测,结果见表 6。可知:各项检测指标均符合《危险废物鉴别标准 浸出毒性鉴别》(GB 5085—2007)中各元素的检测标准。说明该法所得浸出渣符合无害化要求,可根据《一般工业固体废物贮存和填埋污染控制标准》(GB 18599—2020)进行处理。该工艺实现了锰渣污染环境防治坚持减量化、资源化和无害化原则的目标。

经过相关工艺参数优化和循环强化浸出,得到锰质量浓度为 101.62 g/L 的硫酸锰溶液。该溶液中锰与其他杂质质量浓度比分别为: $\rho(\text{Mn})/\rho(\text{Fe})=10.72$ 、 $\rho(\text{Mn})/\rho(\text{Ca})=41.82$ 、 $\rho(\text{Mn})/\rho(\text{Al})=105.85$ 、 $\rho(\text{Mn})/\rho(\text{Si})=508.1$ ,说明 Fe、Ca、Al 和 Si 被有效抑制,有利于后续净化除杂。Mn 浸出率基本与国外进口矿为原料时所得浸出率相当,即 $\geq 95\%$ <sup>[17]</sup>,所得浸出液可作为制备电池级高纯硫酸锰产品的料液,即 Mn 质量浓度 $\geq 100\text{ g/L}$ <sup>[18]</sup>。

表 6 固体废物浸出毒性检测结果  
Table 6 Toxicity test results of solid waste leaching

| 元素 | 波长/nm  | 标准检出限/<br>(mg·L <sup>-1</sup> ) | 实际检出量/<br>(mg·L <sup>-1</sup> ) | 是否达标 |
|----|--------|---------------------------------|---------------------------------|------|
| Al | 308.21 | 0.01                            | 0.002 6                         | 是    |
| As | 396.19 | 0.09                            | 0.004 4                         | 是    |
| B  | 193.65 | 0.1                             | —                               | 是    |
| Ba | 233.5  | 0.001                           | —                               | 是    |
| Be | 234.86 | 0.003                           | 0.000 1                         | 是    |
| Bi | 213.04 | 0.005                           | —                               | 是    |
| Ca | 393.37 | 0.01                            | 0.006                           | 是    |
| Cd | 228.8  | 0.002                           | <0.000 1                        | 是    |
| Co | 228.62 | 0.003                           | 0.000 6                         | 是    |
| Cr | 205.55 | 0.005                           | 0.002 3                         | 是    |
| Cu | 324.75 | 0.01                            | 0.000 4                         | 是    |
| Fe | 238.2  | 0.03                            | 0.025 1                         | 是    |
| K  | 259.94 | 0.05                            | 0.032 2                         | 是    |
| Mg | 279.55 | 0.002                           | 0.001 5                         | 是    |
| Mn | 279.48 | 0.003                           | 0.000 8                         | 是    |
| Na | 285.21 | 0.001                           | —                               | 是    |
| Ni | 259.31 | 0.02                            | 0.001 2                         | 是    |
| P  | 213.6  | 0.01                            | 0.006 7                         | 是    |
| Pb | 280.35 | 0.05                            | 0.002 5                         | 是    |
| Si | 251.61 | 0.001                           | —                               | 是    |
| Ti | 334.94 | 0.005                           | 0.002 3                         | 是    |
| V  | 311.07 | 0.01                            | 0.006 0                         | 是    |
| Zn | 213.86 | 0.006                           | —                               | 是    |

3 结论

针对贵州铜仁某低品位碳酸锰矿,研究了采用硫酸浸出其中的锰,通过单因素试验和循环浸出试验,考察了各工艺参数对锰及杂质元素的浸出行为的影响,结论如下:

1)通过单因素试验确定最优浸出条件为:矿石粒度 $-300\text{ }\mu\text{m}\sim+150\text{ }\mu\text{m}$ 占比 $\geq 95\%$ ,硫酸浓度 $1.1\text{ mol/L}$ ,液固体积质量比 $4:1$ ,反应温度 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,浸出时间 $30\text{ min}$ ,在该条件,锰浸出率可达 $98.66\%$ 。

2)循环浸出最优工艺条件为:硫酸浓度 $5.5\text{ mol/L}$ ,反应温度 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、单次浸出 $30\text{ min}$ ,液固体积质量比 $4:1$ 。循环浸出 $4$ 次,锰浸出率最高达 $98.35\%$ ,且 Si、Al、Ca 等杂质浸出率均低于 $10\%$ ,其中 Fe 浸出率为 $41.47\%$ ,循环浸出工艺能实现杂质有效抑制。浸出液中锰质量浓度为 $101.62\text{ g/L}$ ,与国外进口锰矿的相当,可作为制备得电池级高纯硫酸锰产品的料液。

3)在最优循环浸出条件下处理 $800\text{ g}$ 原矿样品,锰浸出率达 $97.65\%$ ,浸出渣中锰质量分数仅为 $0.19\%$ ,主要物相为 $\text{CaSO}_4\cdot(\text{H}_2\text{O})_2$ 和 $\text{SiO}_2$ ,源于原料中钙与硫酸反应产物及未参与反应的硅质脉石,无传统还原剂残留,符合无害化要求,可作为一种工业固体废物进行处理。

参考文献:

[1] 向朝玉,赵云浩,胡平,等.低品位碳酸锰矿制备高纯硫酸锰前端浸出研究[J].冶金与材料,2020,40(1):1-2.  
XIANG Chaoyu,ZHAO Yunhao,HU Ping,et al. Research on front-end leaching for preparing high-purity manganese sulfate from low-grade carbonate manganese ore[J]. Metallurgy and Materials,2020,40(1):1-2.

[2] 邓强,陈文祥,黄苑龄,等.遵义高铁硫低品位碳酸锰矿石选别试验[J].金属矿山,2017(7):82-88.  
DENG Qiang,CHEN Wenxiang,HUANG Yuanling,et al. Beneficiation of a low-grade manganese carbonate ore with high iron and sulfur in Zunyi[J]. Metal Mine,2017(7): 82-88.

[3] 万凌云,张小慧,周新锋,等.新疆高品位菱锰矿浸出工艺研究[J].有色金属(冶炼部分),2025(12):28-37.  
WAN Lingyun,ZHANG Xiaohui,ZHOU Xinfeng,et al. Study on the leaching process of high-grade rhodochrosite in Xinjiang[J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2025(12):28-37.

[4] 包玺琳,李国栋,巩明辉.某低品位菱锰矿硫酸浸出一金属离

- 子杂质脱除试验研究[J]. 金属矿山, 2017, 46(12): 54-57.
- BAO Xilin, LI Guodong, GONG Minghu. Research of metal ions impurities removing and sulfuric acid leach of a low-grade rhodochrosite[J]. Metal Mine, 2017, 46(12): 54-57.
- [5] 杨创, 张覃, 李龙江, 等. 贵州某低品位碳酸锰矿选矿提锰研究[J]. 有色金属(选矿部分), 2020(3): 58-66.
- YANG Chuang, ZHANG Qin, LI Longjiang, et al. Study on the separation of manganese from a low-grade manganese carbonate ore in Guizhou[J]. Nonferrous Metals (Mineral Processing Section), 2020(3): 58-66.
- [6] 王天雄, 刘京, 范玉英. 菱锰矿浸出液制备电池级硫酸锰的技术研究[J]. 中国锰业, 2015, 33(2): 22-25.
- WANG Tianxiong, LIU Jing, FAN Yuying. Study on preparation of battery grade manganese sulfate with rhodochrosite leachate[J]. China's Manganese Industry, 2015, 33(2): 22-25.
- [7] 陈南雄, 廖赞伟, 邓永光, 等. 电解二氧化锰生产中贫锰矿浸取工艺的优化[J]. 中国锰业, 2009, 27(4): 44-47.
- CHEN Nanxiong, LIAO Zanwei, DENG Yongguang, et al. Optimize the leaching process of producing electrolytic manganese dioxide from rhodochrosite[J]. China's Manganese Industry, 2009, 27(4): 44-47.
- [8] 吴扬雄. 碳酸锰矿硫酸浸出过程中锰及杂质元素的热力学行为初探[J]. 中国锰业, 2000, 18(2): 40-42.
- WU Yangxiong. Research on thermodynamic behaviour of manganese and impurity element during the process of sulfuric acid leaching of manganese carbonate[J]. China's Manganese Industry, 2000, 18(2): 40-42.
- [9] NAKAMURA H, MAKION S, ISHII M. Effects of electrostatic interaction on rheological behavior and microstructure of concentrated colloidal suspensions[J]. Colloids and Surfaces: A, 2021, 623: 126576.
- [10] ZENG G S, ZHU Y G, CHEN W. A brief review of micro-particle slurry rheological behavior in grinding and flotation for enhancing fine mineral processing efficiency[J]. Minerals, 2023, 13(6): 13060792.
- [11] FARROKHPAY S. The importance of rheology in mineral flotation: a review[J]. Minerals Engineering, 2012, 36: 272-278.
- [12] POKROVSKY O S, GOLUBEV S V, SCHOTT J. Dissolution kinetics of calcite, dolomite and magnesite at 25 C and 0 to 50 atm pCO<sub>2</sub>[J]. Chemical Geology, 2005, 217(3/4): 239-255.
- [13] 张宁宁, 李亚东, 林国, 等. 强化针铁矿法除铁的研究现状和进展[J]. 工程科学学报, 2026, 48(4): 734-749.
- ZHANG Ningning, LI Yadong, LIN Guo, et al. Research progress of enhanced iron removal by the goethite process[J]. Chinese Journal of Engineering, 2026, 48(4): 734-749.
- [14] 袁明亮, 庄剑鸣, 陈苾. 菱锰矿常温浸出法及其动力学研究[J]. 中国锰业, 1994, 12(4): 28-31.
- YUAN Mingliang, ZHUANG Jianming, CHEN Jin. The leaching of rhodochrosite at ordinary temperatures and leaching kinetics[J]. China's Manganese Industry, 1994, 12(4): 28-31.
- [15] 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.
- [16] 罗琳, 魏江涛, 周向葛, 等. 低品位菱锰矿浸出锰的工艺条件研究[J]. 化学研究与应用, 2009, 21(8): 1104-1107.
- LUO Lin, WEI Jiangtao, ZHOU Xiangge, et al. Research on technological conditions of low-grade rhodochrosite leaching manganese[J]. Chemical Research and Application, 2009, 21(8): 1104-1107.
- [17] 毛拥军, 张茂. 石油焦还原焙烧进口软锰矿的工艺研究[J]. 矿冶工程, 2020, 40(5): 91-93.
- MAO Yongjun, ZHANG Mao. Process of reduction roasting with petroleum coke for imported pyrolusite[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2020, 40(5): 91-93.
- [18] 谭力铭, 胡慧萍, 廖俊梅, 等. 溶剂萃取法制备电池级高纯硫酸锰[J]. 有色金属(冶炼部分), 2014(9): 62-65.
- TAN Liming, HU Huiping, LIAO Junmei, et al. Preparation of high-purity manganese sulfate for battery by solvent extraction[J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2014(9): 62-65.

## Cyclic Leaching of Low-grade Manganese Carbonate Ore to Enrich Manganese

YAN Danyang, TANG Chaobo, YANG Jianguang, WU Weiwei, YANG Ziyi,

ZHU Xinmai, FAN Xiaobin

(School of Metallurgy and Environment, Central South University, Changsha 410083, China)

**Abstract:** The leaching of manganese from low-grade manganese carbonate ore by sulfuric acid without reducing agent was studied. The effects of key parameters such as mineral particle size, sulfuric acid concentration and liquid volume to solid mass ratio on the leaching rate of manganese were investigated by single factor test, and the cyclic leaching process was optimized. The results show that under the

conditions of ore particle size  $-300\ \mu\text{m}-+150\ \mu\text{m}$  proportion  $\geq 95\%$ , sulfuric acid concentration of  $5.5\ \text{mol/L}$ , reaction temperature of  $60\ ^\circ\text{C}$ , each cycle leaching time of 30 min, liquid volume to solid mass ratio of  $4:1$ , and 4 extraction cycles of leaching, the average leaching rate of manganese is  $98.35\%$ , and the mass concentration of manganese in the leaching solution is  $101.62\ \text{g/L}$ . The proportion of manganese and impurities in the leaching solution is coordinated, and the solution composition is equivalent to the solution composition obtained by the leaching of imported manganese carbonate ore, which can provide qualified feed solution for the next step of manganese deep processing.

**Key words:** low-grade manganese carbonate ore; leaching; enrichment; manganese; sulfuric acid; cyclic leaching

—————  
(上接第 398 页)

### Process and Kinetics of P204 Synergistic Extraction of Uranium in Phosphoric Acid Medium

ZHANG Jiayu, NIU Yuqing, KANG Shaohui, YE Kaikai, REN Yan, CAO Linghua,  
ZHOU Zhiqian, SHEN Haonan

(Beijing Research Institute of Chemical Engineering and Metallurgy, CNNC, Beijing 101149, China)

**Abstract:** A P204-TOPO-sulfonated kerosene synergistic extraction-Fe (II) reduction stripping system was constructed. The effects of extraction reaction time, phosphoric acid concentration, extraction temperature, amount of iron powder and stripping temperature were investigated, and the optimal process conditions were determined. The results show that the extraction-stripping of uranium conforms to the law of diffusion control-in-phase reaction. The apparent activation energy of the extraction reaction is  $34.76\ \text{kJ/mol}$ , and that of the stripping reaction is  $40.289\ \text{kJ/mol}$ . The system is controlled by both mass transfer and chemical reaction. The optimal extraction conditions are room temperature, extraction time of 6 min, phosphoric acid concentration of  $3.5\ \text{mol/L}$ , and  $V_{\text{O}}/V_{\text{A}}=1/5$ . The optimal stripping conditions are temperature of  $323.15\ \text{K}$ , stripping time of 10 min, phosphoric acid concentration of  $5\ \text{mol/L}$ , reduced iron powder amount of 10 times the theoretical amount, and  $V_{\text{O}}/V_{\text{A}}=5/1$ . Under the optimal conditions, the uranium extraction rate is  $96\%$  and the stripping rate is  $81.3\%$ .

**Key words:** wet-process phosphoric acid; extraction; P204; uranium; ferrous reduction stripping