

“十二五”国家重点图书出版规划项目

TECHNOLOGY OF CHINA MANGANESE INDUSTRY



中国锰业技术

梅光贵 张文山 曾湘波 曾克新 编著
李广明 石朝军 李基发 蒋太钱



中南大学出版社
www.csupress.com.cn

" 十二五 " 国家重点图书出版规划项目

中国锰业技术

TECHNOLOGY OF CHINA MANGANESE INDUSTRY

Mn

梅光贵 张文山 曾湘波 曾克新 编著
李广明 石朝军 李基发 蒋太钱



中南大学出版社
www.csupress.com.cn



图书在版编目(CIP)数据

中国锰业技术/梅光贵等编著. —长沙:中南大学出版社,2011. 7
ISBN 978-7-5487-0321-1

I. 中... II. 梅... III. ①锰矿床—金属矿开采—中国
②炼锰—中国 IV. ①TD861.2②TF792

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2011)第 129504 号

中国锰业技术

梅光贵 张文山 曾湘波 曾克新 编著
李广明 石朝军 李基发 蒋太钱

☐责任编辑 史海燕

☐责任印制 文桂武

☐出版发行 中南大学出版社

社址:长沙市麓山南路

邮编:410083

发行科电话:0731-88876770

传真:0731-88710482

☐印 装 长沙瑞和印务有限公司

☐开 本 720×1000 B5 ☐印张 52.75 ☐字数 1029 千字 ☐插页

☐版 次 2011 年 7 月第 1 版 ☐2011 年 7 月第 1 次印刷

☐书 号 ISBN 978-7-5487-0321-1

☐定 价 150.00 元

图书出现印装问题,请与经销商调换

内 容 简 介

本书较详细介绍了锰的性质、用途、国内外现状与发展趋势。论述了锰业的地质、采矿、选矿、冶炼(火法、湿法)、电解金属锰、电解二氧化锰、化学二氧化锰、四氧化三锰及其产品深加工、环境保护、节能减排、清洁生产及综合利用、锰业标准及产业政策、电解金属锰厂及电解二氧化锰厂的工艺设计与产品的分析方法,特别是介绍了有关新技术、新工艺与新设备,共21章。

该书既有理论又有工业生产实践,内容系统而新颖,技术价值高,已列入“十二五”国家重点图书出版规划。本书也是一本对锰业生产、教学与科研具有指导意义的专著,可供从事锰业科研、生产、设计、企业管理与教学等人员学习与参考。

序

锰以化合物的形式广泛分布于自然界。在地壳内锰的平均含量为0.1%，其含量在已知元素中排在第15位。锰在国民经济中具有十分重要的战略地位，大量地用于冶金工业、电子工业、化工、医药、农业、国防工业、航空、航天等部门。

我国是一个贫锰国家，锰资源占有率低，锰矿石质量差（品位低、嵌布粒度细、杂质含量高），在这样困难的条件下，改革开放以来，我国的锰工业得到了迅速的发展。锰系铁合金、电解金属锰、电解二氧化锰、三氧化二锰、硫酸锰的产量与产能均居世界第一位。我国锰工业的设备装备、生产工艺技术、环境保护等方面均居世界领先水平。中国在世界锰工业中不但是生产大国，而且是生产强国。

中南大学出版社组织出版的《中国锰业技术》一书，是对我国改革开放30年以来中国锰业技术开发、发展、进步的实践总结。本着理论联系实际，以总结实践经验为主，生产管理与技术并重，以突出技术进步为主的原则，对我国锰矿的地质、开采、选矿、烧结、焙烧、冶炼及其深加工方面的科研和生产技术做了较为详尽的归纳和分析。本书由大专院校、科研院所和锰业企业的资深专家和新一代年轻有为的科技工作者共同编写。本书既有丰富的实践内容，又有适度的理论分析。该书对从事锰业科研、设计、生产、销售服务和环境保护的技术人员、经营管理人员和教学人员有着很好的参考价值，是我国锰业界的又一优秀专著。

《中国锰业技术》一书的问世，必将为促进我国锰业技术进步，实现科学可持续发展起到积极作用。

何继善

2011年6月

前 言

锰是国民经济中的重要战略物资,广泛应用于各行业,其中90%的锰用于钢铁工业,俗话说,“无锰不成钢”。10%的锰用于有色冶金、化工、电子、电池、建材、农业等方面。锰的用途很广,但锰的专著并不多见。本书就是一本全面介绍中国锰业技术的专著,已列入“十二五”国家重点图书出版规划。该书包括锰业地、采、选、冶(火法与湿法),电解金属锰,金属锰粉与特殊要求的金属锰,电解二氧化锰,化学二氧化锰,四氧化三锰,锰锌铁氧体磁性材料,锂锰复合氧化物,锰盐,深海锰结核冶炼与加工,环境保护、节能减排、清洁生产及综合利用,电解金属锰与电解二氧化锰分析方法,锰业标准及产业政策,电解金属锰厂与电解二氧化锰厂工艺设计,共21章。

该书注重基础理论与社会实践相结合,传统经验与开拓创新相结合,高效生产与节能减排相结合,实用性与科学性相结合。介绍了锰业生产中的新工艺、新设备、新技术,是从事锰业研究和生产的工具书。

本书由从事锰业科研、生产、设计、教学多年的老专家教授以及新一代年轻的专家教授编著。

该书由梅光贵、曾湘波、张文山、石朝军策划、构思与运作,由梅光贵、曾湘波、唐谟堂、李基发审阅与定稿。本书内容的编著人员为:第1章绪论:梅光贵、张文山、曾湘波、李龙、余逊贤;第2章锰矿地质资源:游先军、张文山、涂生法、易慧;第3章锰矿矿床开采方法与技术:赵国彦、朱坤磊;第4章锰矿选矿:孙伟、石朝军、曾令移、彭世英、麻德立;第5章二氧化锰矿石还原技术:曾湘波、钱频、彭顺连、曾敏;第6章锰矿石火法富集:李广明、穆宇同、龙遇海;第7章锰的

火法冶炼：李广明、穆宇同、龙遇海；第8章电解金属锰：梅光贵、曾湘波、周柳霞、张文山、石朝军、周元敏、李基发、欧迪耀；第9章金属锰粉与特殊要求金属锰：银瑰、冯子勇；第10章电解二氧化锰：张文山、蒋太钱、梅光贵、钟竹前、余逊贤、石朝军、李基发、朱孟军、郭紫英；第11章化学二氧化锰及活化二氧化锰：李基发、石朝军、周柳霞、周元敏、蒋太钱、梅光贵、吴强、谭中坚、申喜元；第12章三氧化二锰的生产：陈飞宇、曾克新、许定胜；第13章锰锌铁氧体磁性材料：杨声海、唐谟堂、钟云波；第14章锂锰复合氧化物：胡国荣、彭忠东；第15章锰的其他化合物及其生产方法：陈飞宇、曾克新、许定胜、杜祖德、张国义；第16章海洋铁锰多金属矿资源开发利用：蒋训雄；第17章环境保护、节能减排、清洁生产及综合利用：曾湘波、钱频、曾敏；第18章电解锰、电解二氧化锰分析：田宗平、李力、陈波；第19章锰业标准及产业政策：汤晓壮、谭立群；第20章电解金属锰厂工艺设计：梁汝腾；第21章电解二氧化锰厂工艺设计：蒋太钱、余逊贤。

本书在编著过程中，得到了中南大学学校领导、中国工程院何继善院士、冶金科学与工程学院及重冶研究所、地球科学与信息物理学院，全国锰业技术委员会，广西中信大锰矿业有限责任公司等的大力支持与帮助，对多年来一直关心、支持、帮助我们的有关领导、专家、朋友，在此一并表示感谢。

由于作者水平有限，书中不足与错误之处，敬请有关领导、专家与广大读者批评指正，谢谢。

梅光贵 曾湘波

2011年6月6日

目 录

第1章 绪论	(1)
1.1 概述	(1)
1.1.1 锰元素的发现	(1)
1.1.2 金属锰生产的发展	(1)
1.1.3 中国锰业的发展沿革	(3)
1.2 锰的性质	(3)
1.2.1 纯锰	(3)
1.2.2 锰的氧化物	(4)
1.2.3 锰的氢氧化物	(9)
1.2.4 锰盐	(10)
1.3 锰的用途	(13)
1.3.1 锰在钢铁工业中的应用	(13)
1.3.2 锰在有色冶金工业中的应用	(16)
1.3.3 锰在电池工业中的应用	(16)
1.3.4 锰在电子工业中的应用	(17)
1.3.5 锰在建筑材料中的应用	(17)
1.3.6 锰在农业中的应用	(17)
1.3.7 锰在环境保护中的应用	(17)
1.3.8 锰与人类健康	(18)
1.3.9 锰在其他方面的应用	(18)
1.4 中国锰业生产展望	(19)
第2章 锰矿地质资源	(20)
2.1 锰矿资源分布及其特点	(20)
2.1.1 锰元素	(20)
2.1.2 锰矿资源分布	(20)
2.2 国内锰矿资源现状	(23)
2.2.1 国内锰矿资源基本特点	(23)

2.2.2	中国锰矿资源的分布	(24)
2.2.3	锰矿品质特征	(27)
2.2.4	锰矿山生产能力与锰矿石需求状况	(28)
2.2.5	锰矿资源勘查现状	(30)
2.3	锰矿床地质特征	(32)
2.3.1	锰矿物与优质锰矿石	(32)
2.3.2	含锰岩系、含锰层位、含锰建造	(38)
2.3.3	锰矿床成因类型	(51)
2.3.4	各类型锰矿床地质特征	(55)
2.4	典型锰矿床	(61)
2.4.1	下雷锰矿	(61)
2.4.2	湘潭锰矿	(66)
2.4.3	瓦房子锰矿	(71)
2.4.4	白显锰矿	(75)
2.4.5	莫托沙拉铁锰矿	(81)
2.4.6	黎家营锰矿	(84)
2.4.7	棠甘山锰矿	(89)
2.4.8	玛瑙山锰矿	(93)
2.4.9	东平锰矿	(98)
2.4.10	小带锰矿	(103)
2.4.11	连城锰矿	(108)
2.5	锰矿地质勘查	(115)
2.5.1	概述	(115)
2.5.2	勘查的目标任务	(115)
2.5.3	地质勘查工作内容	(116)
2.5.4	矿产资源/储量分类及类型条件	(118)
2.5.5	矿产资源/储量估算	(121)
2.5.6	锰矿勘查技术及方法	(123)
2.6	锰矿资源远景及预测	(125)
2.6.1	重点地质找矿远景区及预测	(126)
2.6.2	优质锰矿和富锰矿找矿前景	(126)
2.6.3	锰矿资源总量和资源潜力估计	(127)
第3章	锰矿床开采方法与技术	(129)
3.1	锰矿露天开采	(129)

3.1.1 概况	(129)
3.1.2 露天开采工艺	(131)
3.1.3 露天转地下开采	(137)
3.1.4 锰矿露天开采实例	(143)
3.2 锰矿水力开采	(145)
3.2.1 概况	(145)
3.2.2 锰矿水力开采机械设备	(146)
3.2.3 锰矿水力开采工艺	(150)
3.2.4 锰矿水力开采实例	(154)
3.3 锰矿地下开采	(157)
3.3.1 概况	(157)
3.3.2 锰矿地下开采工艺	(159)
3.3.3 锰矿地下开采常用采矿方法	(167)
3.4 锰矿开采新技术与发展	(190)
3.4.1 我国锰矿开采的发展现状	(190)
3.4.2 锰矿开采新技术与研究方向	(192)
第4章 锰矿选矿	(198)
4.1 锰矿选矿技术进展	(198)
4.1.1 我国锰矿石选矿进展	(198)
4.1.2 锰矿选矿技术难点	(198)
4.2 锰矿石的重选	(199)
4.2.1 概述	(199)
4.2.2 锰矿石的重选设备	(200)
4.2.3 锰矿石重选实践	(206)
4.3 锰矿磁选	(210)
4.3.1 概述	(210)
4.3.2 强磁选基本技术	(211)
4.3.3 锰矿物的磁选设备	(216)
4.3.4 锰矿磁选实践	(223)
4.4 锰矿石浮选	(225)
4.4.1 锰矿石浮选药剂	(225)
4.4.2 锰矿石浮选设备	(230)
4.4.3 锰矿石浮选生产实践	(239)

第5章 二氧化锰矿石还原技术	(253)
5.1 二氧化锰的还原方法及反应机理	(253)
5.1.1 二氧化锰干法还原的反应机理	(253)
5.1.2 二氧化锰湿法还原的反应机理	(254)
5.2 二氧化锰干法还原法及其应用	(255)
5.2.1 反射炉碳还原法	(255)
5.2.2 回转窑碳还原法	(256)
5.2.3 微波炉焙烧还原法	(258)
5.2.4 移动床多管竖炉还原法	(259)
5.2.5 沸腾炉(流化床)还原法	(261)
5.3 二氧化锰湿法还原法及其运用	(262)
5.3.1 浓硫酸加碳及碳水化合物(还原剂)法	(262)
5.3.2 二氧化硫法	(263)
5.3.3 硫酸亚铁法	(266)
5.3.4 两矿加酸法	(266)
5.4 二氧化锰还原方法运用的有关事项	(268)
第6章 锰矿石火法富集	(269)
6.1 火法富集的意义	(269)
6.2 火法富集的技术	(269)
6.3 火法富集的优点及用途	(270)
6.4 富锰渣的生产方法	(271)
6.4.1 高炉冶炼富锰渣	(271)
6.4.2 电炉冶炼富锰渣	(274)
6.4.3 电炉冶炼富锰渣的原料	(274)
第7章 锰的火法冶炼	(275)
7.1 概述	(275)
7.2 高炉锰铁的冶炼	(277)
7.2.1 原燃料	(277)
7.2.2 操作	(277)
7.2.3 设备	(278)
7.2.4 冶炼锰铁工艺措施	(278)
7.3 电炉高碳锰铁的冶炼方法	(278)

7.3.1 概述	(278)
7.3.2 冶炼过程	(279)
7.3.3 生产工艺	(280)
7.4 锰硅合金	(283)
7.4.1 概述	(283)
7.4.2 锰硅合金生产工艺	(285)
7.5 中低碳锰铁的冶炼	(288)
7.5.1 概述	(288)
7.5.2 中低碳锰铁生产工艺流程及操作	(288)
7.6 火法冶炼金属锰	(294)
7.6.1 铝还原法	(294)
7.6.2 硅还原法	(295)

第8章 电解金属锰

(297)

8.1 概述	(297)
8.1.1 电解金属锰生产的发展	(297)
8.1.2 电解锰产业可持续发展面临的问题、机遇与对策	(303)
8.2 电解金属锰生产方法、工艺流程与原材料的质量要求	(306)
8.3 锰矿的浸出	(308)
8.4 锰浸出液净化除铁	(309)
8.4.1 水解净化除铁的理论分析	(309)
8.4.2 水解净化除铁使用的氧化剂	(312)
8.4.3 水解净化除铁	(312)
8.5 锰除铁液净化除重金属	(312)
8.5.1 硫化沉淀法除重金属理论分析	(312)
8.5.2 硫化净化除重金属	(315)
8.6 硫酸锰溶液电解	(316)
8.6.1 金属锰电解阴极过程电化学反应与电化平衡	(316)
8.6.2 金属锰电解的电流效率	(319)
8.6.3 金属锰电解阳极过程的电化学反应	(325)
8.6.4 金属锰电解工业生产	(325)
8.7 电解金属锰主要技术指标计算方法	(330)
8.8 电解金属锰的试验研究	(332)
8.8.1 高品位 MnO_2 矿制取电解金属锰	(332)
8.8.2 乌克兰碳酸锰矿制取电解金属锰	(339)

8.8.3	含锰铅锌浮选尾矿制取电解金属锰	(344)
8.8.4	金属锰阴离子交换膜电解新技术研究	(346)
8.9	电解金属锰工业生产实例	(351)
8.9.1	宁夏天元锰业集团公司	(351)
8.9.2	重庆天雄锰业科技有限公司	(355)
8.9.3	湖南金旭冶化集团	(358)
8.9.4	南非金属锰公司(MMC)	(360)
8.9.5	贵州兴隆锰业有限公司	(361)
8.9.6	日本电解金属锰	(364)
8.10	中国电解金属锰的技术进步与发展方向	(370)
第9章	金属锰粉与特殊要求金属锰	(377)
9.1	金属锰粉	(377)
9.1.1	概述	(377)
9.1.2	生产方法与工艺流程	(377)
9.1.3	金属锰粉的质量标准	(381)
9.1.4	金属锰粉生产的环保	(381)
9.1.5	电解锰粉生产的安全和卫生	(382)
9.2	钝化电解金属锰粉	(383)
9.2.1	概述	(383)
9.2.2	设备	(384)
9.2.3	原理	(384)
9.2.4	生产工艺	(384)
9.2.5	产品质量	(384)
9.3	脱氢锰	(385)
9.4	氮化锰	(386)
9.4.1	概述	(386)
9.4.2	生产工艺	(387)
9.4.3	产品标准	(388)
9.5	锻轧锰枕	(389)
9.5.1	概述	(389)
9.5.2	设备	(389)
9.5.3	原理	(389)
9.5.4	生产工艺	(390)
9.5.5	产品质量	(391)

第 10 章 电解二氧化锰	(392)
10.1 概述	(392)
10.1.1 二氧化锰的种类	(392)
10.1.2 EMD 的发展简史	(392)
10.1.3 EMD 的用途	(395)
10.1.4 EMD 的质量要求和标准	(395)
10.1.5 国内外 EMD 生产厂家及其生产能力	(400)
10.1.6 无汞碱锰级 EMD 的性能特点	(400)
10.2 EMD 生产方法及工艺流程与工序介绍	(402)
10.2.1 EMD 生产方法及工艺流程	(402)
10.2.2 锰矿的浸出与浸出液的净化	(403)
10.2.3 硫酸锰溶液的电解	(420)
10.2.4 EMD 产品后处理	(437)
10.2.5 EMD 工业生产实例	(440)
10.2.6 EMD 生产展望	(448)
第 11 章 化学二氧化锰与活化二氧化锰	(451)
11.1 化学 MnO_2 (CMD)	(451)
11.1.1 化学 MnO_2 的物理化学性质	(451)
11.1.2 化学 MnO_2 的用途	(451)
11.1.3 国内外生产与研究化学 MnO_2 的主要单位及概况	(451)
11.1.4 化学 MnO_2 生产方法与主要化学反应	(453)
11.1.5 化学 MnO_2 产品性能、生产技术的发展与展望	(467)
11.2 活化二氧化锰 (AMD)	(469)
11.2.1 活化 MnO_2 的生产方法	(469)
11.2.2 活性 MnO_2 技术的发展与应用	(470)
11.2.3 活性 MnO_2 产品质量指标	(473)
11.2.4 活性 MnO_2 的生产概况	(474)
11.2.5 活性二氧化锰生产实例	(475)
11.2.6 活化二氧化锰生产实例	(477)
第 12 章 四氧化三锰的生产	(483)
12.1 概述	(483)
12.2 四氧化三锰的性质与结构	(484)

12.2.1	四氧化三锰的物理化学性质	(484)
12.2.2	四氧化三锰的结构和磁性	(486)
12.3	四氧化三锰的生产方法及最新技术	(488)
12.3.1	金属锰氧化法	(488)
12.3.2	锰矿石直接生产四氧化三锰	(497)
12.4	四氧化三锰的质量标准及检测方法	(508)
12.4.1	四氧化三锰的质量标准	(508)
12.4.2	四氧化三锰的检测方法	(510)
12.5	市场与展望	(510)
12.6	工业实例	(512)
第13章	锰锌铁氧体磁性材料	(517)
13.1	概述	(517)
13.1.1	锰锌软磁铁氧体磁性粉料的制备方法	(517)
13.1.2	锰锌软磁铁氧体磁性材料的发展动态及趋势	(519)
13.2	铁氧体烧结工艺的理论基础	(521)
13.2.1	固相烧结理论	(521)
13.2.2	多晶结构形成及控制理论	(522)
13.2.3	烧结的气氛平衡原理	(524)
13.3	陶瓷法生产锰锌软磁铁氧体	(526)
13.3.1	概述	(526)
13.3.2	原则工艺流程	(526)
13.3.3	配料	(526)
13.3.4	球磨	(528)
13.3.5	预烧	(529)
13.3.6	喷雾制粒	(529)
13.3.7	压坯	(529)
13.3.8	烧结	(530)
13.4	共沉法制备锰锌软磁铁氧体材料	(531)
13.4.1	概述	(531)
13.4.2	共沉法的原则工艺流程	(531)
13.4.3	共沉法的基本原理	(531)
13.4.4	制液	(532)
13.4.5	共沉淀	(532)
13.4.6	共沉法制备铁氧体工艺	(533)

13.5 直接法制备锰锌软磁铁氧体材料	(536)
13.5.1 概述	(536)
13.5.2 直接法的原则流程	(537)
13.5.3 直接法的理论基础及工艺操作条件	(538)
13.5.4 直接法制备锰锌软磁铁氧体的应用实例	(539)
13.6 产品检验及质量标准	(544)
第14章 锂锰复合氧化物	(550)
14.1 概述	(550)
14.2 尖晶石结构 LiMn_2O_4	(551)
14.2.1 $\text{Li}-\text{Mn}-\text{O}$ 相关系	(551)
14.2.2 尖晶石 LiMn_2O_4 的结构特征和电化学工作原理	(552)
14.2.3 影响尖晶石 LiMn_2O_4 性能的关键因素	(553)
14.2.4 尖晶石 LiMn_2O_4 的改性研究进展	(555)
14.2.5 尖晶石 LiMn_2O_4 的制备方法	(559)
14.2.6 高温固相法制备 LiMn_2O_4 的工艺条件	(562)
14.3 其他形式的锂锰氧化物	(567)
14.3.1 层状 LiMnO_2	(567)
14.3.2 层状 Li_2MnO_3	(568)
14.3.3 尖晶石结构 $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$	(569)
14.3.4 尖晶石结构 5 V 正极材料	(569)
14.4 锂锰复合氧化物在锂离子电池上的应用及市场展望	(570)
14.5 锰酸锂的规模化生产	(572)
14.5.1 生产工艺	(572)
14.5.2 材料性能表征	(576)
14.5.3 产品的技术参数及技术指标	(580)
14.5.4 技术经济分析	(581)
第15章 锰的其他化合物及其生产方法	(583)
15.1 概述	(583)
15.2 硫酸锰	(583)
15.2.1 硫酸锰的性质和用途	(583)
15.2.2 硫酸锰的生产	(585)
15.2.3 硫酸锰的标准	(593)
15.3 碳酸锰	(595)

15.3.1	碳酸锰的性质和用途	(595)
15.3.2	碳酸锰的生产	(595)
15.3.3	碳酸锰的质量标准	(599)
15.4	氯化锰	(599)
15.4.1	氯化锰的性质和用途	(599)
15.4.2	四水氯化锰的生产	(600)
15.4.3	无水氯化锰的生产	(603)
15.4.4	氯化锰的质量标准	(603)
15.5	高锰酸钾	(604)
15.5.1	高锰酸钾的性质和用途	(604)
15.5.2	高锰酸钾的生产	(604)
15.5.3	高锰酸钾的质量要求	(607)
15.6	硝酸锰	(608)
15.6.1	硝酸锰的性质和用途	(608)
15.6.2	硝酸锰的生产	(608)
15.6.3	硝酸锰的质量标准	(610)
15.7	其他无机锰盐	(610)
15.7.1	高锰酸钠	(610)
15.7.2	酸式磷酸锰	(611)
15.7.3	氢氧化锰	(613)
15.7.4	溴化锰	(614)
15.7.5	氟化锰	(614)
15.8	有机锰盐	(615)
15.8.1	醋酸锰	(615)
15.8.2	草酸锰	(617)
15.8.3	代森锰锌	(617)
15.8.4	其他有机锰盐	(619)
第16章 海洋铁锰多金属矿资源开发利用		(622)
16.1	资源分布及特点	(622)
16.1.1	多金属结核	(622)
16.1.2	富钴结壳	(625)
16.2	资源勘探	(627)
16.2.1	多金属结核资源勘探	(627)
16.2.2	富钴结壳资源勘探	(628)