

现代锰冶金

王运正 王吉坤 谢红艳 编著



冶金工业出版社
Metallurgical Industry Press

现代锰冶金

王运正 王吉坤 谢红艳 编著

北 京
冶金工业出版社
2015

内 容 提 要

本书系统地介绍了我国锰冶金科技发展的成果与国内外新理论、新观点以及应用实践的新技术和新设备。本书共有 8 章, 包括锰冶金发展史、锰及其主要化合物的性质和用途、锰的原料来源和消耗、锰的生产现状, 详细介绍了锰的化合物及其生产实践, 锰系材料的深加工和制品, 锰矿石的火法富集及锰的火法冶炼技术, 锰铁合金的生产工艺和实践, 含锰烟尘的处理, 电解金属锰的生产, 以及锰冶金生产过程的环境保护与综合利用。

本书可供从事锰冶金科研、生产、管理的工程技术和教学人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

现代锰冶金/王运正, 王吉坤, 谢红艳编著. —北京:
冶金工业出版社, 2015. 9

ISBN 978-7-5024-6976-4

I. ①现… II. ①王… ②王… ③谢… III. ①炼锰
IV. ①TF792

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2015) 第 198684 号

出 版 人 谭学余

地 址 北京市东城区嵩祝院北巷 39 号 邮编 100009 电话 (010)64027926

网 址 www.cnmp.com.cn 电子信箱 yjcb@cnmp.com.cn

责任编辑 杨盈园 夏小雪 美术编辑 杨 帆 版式设计 孙跃红

责任校对 禹 蕊 责任印制 牛晓波

ISBN 978-7-5024-6976-4

冶金工业出版社出版发行; 各地新华书店经销; 固安华明印业有限公司印刷

2015 年 9 月第 1 版, 2015 年 9 月第 1 次印刷

169mm×239mm; 15.75 印张; 309 千字; 241 页

48.00 元

冶金工业出版社 投稿电话 (010)64027932 投稿信箱 tougao@cnmp.com.cn

冶金工业出版社营销中心 电话 (010)64044283 传真 (010)64027893

冶金书店 地址 北京市东四西大街 46 号(100010) 电话 (010)65289081(兼传真)

冶金工业出版社天猫旗舰店 yjgycbs.tmall.com

(本书如有印装质量问题, 本社营销中心负责退换)

前 言

在现代工业中，锰及其化合物应用于国民经济的各个领域。目前国内外有关锰冶金方面的著作较少，其杂志与资料也不多，本书系统地介绍了我国锰冶金科技发展的成果与国内外新理论、新观点以及应用实践的新技术和新设备。

本书详细介绍了锰的化合物及其生产实践、锰系材料的深加工和制品、锰矿石的火法富集及锰的火法冶炼技术，还根据目前国内外科技的发展和市场的需要，叙述了锰铁合金的生产工艺和实践、含锰烟尘的处理、电解金属锰的生产新技术等较新内容，并介绍了锰冶金生产过程的环境保护与综合利用。

《现代锰冶金》的出版，将为从事锰冶金的人员提供重要的参考资料。

该书由云南冶金集团股份有限公司王运正（教授级高工）、王吉坤（教授级高工）和贵州大学材料与冶金学院谢红艳（博士）主编，由王运正、王吉坤组织、策划、构思、指导、审稿并定稿，由谢红艳统稿。各章执笔人分别是：谭柱中教授（第7章）、谢红艳博士（第1、6、7章）、彭东博士（第2、8章）、罗文波博士（第3、4章）、户少勇硕士（第5章）。

本书中大部分生产实践技术实例均来自于云南文山斗南锰业股份有限公司和建水锰矿有限责任公司，在编著过程中得到了云南冶金集团股份有限公司、云南文山斗南锰业股份有限公司及建

水锰矿有限责任公司的大力支持与鼓励，特别是云南文山斗南锰业股份有限公司的杭祖辉（高级工程师）等人参加了全书的校对和修改工作，在此一并表示感谢。

由于作者水平有限、时间仓促，书中不妥之处，敬请广大读者批评指正。

编 者

2015 年 2 月

目 录

1 概论	1
1.1 锰冶金发展简史	1
1.2 锰的性质	3
1.2.1 锰的物理性质	3
1.2.2 锰的化学性质	3
1.2.3 锰的物理化学特性	4
1.3 锰的用途	5
1.3.1 锰在钢铁工业中的应用	5
1.3.2 锰在有色冶金工业中的应用	5
1.3.3 锰在电池工业中的应用	6
1.3.4 锰在电子工业中的应用	6
1.3.5 锰在建筑材料中的应用	7
1.3.6 锰在农业中的应用	7
1.3.7 锰在环保治理方面的应用	8
1.3.8 锰在其他方面的应用	8
1.4 锰的资源与消耗	9
1.4.1 世界锰资源情况	9
1.4.2 国内锰资源情况	9
1.5 锰的生产现状	10
参考文献	12
2 锰的化合物及其生产	13
2.1 二氧化锰	13
2.1.1 电解二氧化锰 (EMD)	13
2.1.2 化学二氧化锰 (CMD)	20
2.1.3 活性二氧化锰 (AMD)	22
2.2 四氧化三锰	27
2.2.1 概述	27

2.2.2 四氧化三锰的生产方法	27
2.3 硫酸锰	34
2.3.1 硫酸锰的性质和用途	34
2.3.2 硫酸锰的工业生产方法	34
2.4 氯化锰	35
2.4.1 氯化锰的性质和用途	35
2.4.2 氯化锰的生产	36
2.5 碳酸锰	37
2.5.1 碳酸锰的性质和用途	37
2.5.2 碳酸锰的生产	38
2.6 硝酸锰	40
2.6.1 硝酸锰的性质和用途	40
2.6.2 硝酸锰的生产	40
2.7 高锰酸钾	40
2.7.1 锰酸钾及高锰酸钾的性质和用途	40
2.7.2 锰酸钾的工业生产方法	43
2.7.3 高锰酸钾制备方法研究进展	48
参考文献	49
3 锰矿石的火法富集及锰的火法冶炼技术	52
3.1 火法富集的原理	52
3.2 富锰渣的生产	55
3.2.1 富锰渣生产的目的及富锰渣的用途	55
3.2.2 富锰渣法对原料的要求	55
3.2.3 富锰渣的生产方法	56
3.3 锰矿石的造块	61
3.3.1 锰矿石的烧结	61
3.3.2 锰矿石的制球	69
3.3.3 锰矿石的压团	72
3.4 金属锰的火法生产	74
3.4.1 铝还原法	74
3.4.2 硅还原法	75
参考文献	77
4 锰系材料的生产	78
4.1 锰锌铁氧体磁性材料	78

4.1.1	概述	78
4.1.2	铁氧体制备工艺的理论基础	81
4.1.3	锰锌软磁铁氧体磁性材料的制备	85
4.2	锂锰复合氧化物电极材料	97
4.2.1	概述	97
4.2.2	尖晶石型 LiMn_2O_4	98
4.2.3	尖晶石 LiMn_2O_4 的制备方法	101
4.2.4	其他形式的锂锰氧化物	103
4.2.5	锂锰复合氧化物在锂离子电池上的应用及市场展望	104
	参考文献	104
5	锰系合金的生产	108
5.1	高炉锰铁的生产	109
5.1.1	高炉锰铁的历史及用途	109
5.1.2	高炉锰铁的冶炼原理	110
5.1.3	高炉锰铁冶炼原料	111
5.1.4	高炉锰铁冶炼操作	112
5.1.5	高炉锰铁生产的技术进步	113
5.2	电炉锰铁的生产	115
5.2.1	电炉锰铁的牌号及用途	115
5.2.2	电炉锰铁的冶炼原理	115
5.2.3	电炉锰铁冶炼用的原料	118
5.2.4	双联摇包法生产中碳锰铁	118
5.2.5	电炉高碳锰铁冶炼工艺操作	123
5.2.6	电炉高碳锰铁的技术进步	124
5.3	硅锰合金的生产	124
5.3.1	锰硅合金牌号及用途	124
5.3.2	锰硅合金冶炼原理	126
5.3.3	锰硅合金冶炼的原料	126
5.3.4	锰硅合金冶炼工艺操作	127
5.3.5	硅锰精炼技术	129
5.4	我国锰铁合金生产技术的改进与发展	129
5.4.1	留渣法冶炼铁合金	129
5.4.2	等离子炉冶炼锰硅合金	129
5.4.3	锰铁合金冶炼过程余热利用	130

参考文献	131
6 含锰烟尘的处理	132
6.1 含锰烟尘的来源	132
6.2 含锰烟尘的处理方法	132
6.2.1 球团法造球	132
6.2.2 湿法浸出含锰烟尘	133
参考文献	133
7 电解金属锰的生产	134
7.1 湿法冶金提取锰的浸出过程	136
7.1.1 锰矿的预焙烧浸出	136
7.1.2 碳酸锰矿的直接酸浸	138
7.1.3 软锰矿的湿法浸出	140
7.1.4 富锰渣及废锰渣的浸出	150
7.1.5 深海锰结核的湿法浸出	153
7.2 浸出过程的理论基础	162
7.2.1 锰矿浸出过程的热力学	162
7.2.2 锰矿浸出过程的动力学	177
7.3 浸出液的净化	192
7.3.1 浸出液中各组分浓度的测定及电解锰新液成分	193
7.3.2 Fe^{2+} 氧化为 Fe^{3+} 的试验	193
7.3.3 加压浸出液中 Fe 和 Al 的脱除	194
7.3.4 加压浸出液中重金属离子的脱除	197
7.3.5 加压浸出液中 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 的去除	199
7.3.6 净化除杂流程	199
7.4 硫酸锰溶液的电解	200
7.4.1 电解液成分与电解技术条件	201
7.4.2 电解操作	202
7.4.3 极板后续处理	204
7.4.4 电解液的冷却方法	206
7.5 电解金属锰主要技术指标计算方法	207
7.6 电解金属锰产品标准	209
7.6.1 1982 年颁布的电解锰国家标准	209
7.6.2 1993 年颁布的电解金属锰中华人民共和国黑色冶金	

行业标准 (YB/T 051—93)	209
7.6.3 2003 年颁布的电解锰行业标准 (YB/T 051—2003)	211
7.7 电解金属锰生产展望	211
参考文献	212
8 锰冶金生产过程的环境保护与资源综合利用	220
8.1 概述	220
8.2 锰冶炼企业“三废”的产生	220
8.2.1 废气的产生及排放	220
8.2.2 废水排放	221
8.2.3 固体废物的排放	222
8.3 锰冶金废气治理	222
8.3.1 部分国外标准	223
8.3.2 中国大气环境质量标准 (GB 3095—1996)	223
8.4 锰冶金固体废弃物的处理	227
8.4.1 锰铁高炉煤气净化	227
8.4.2 全封闭还原电炉烟气净化	228
8.4.3 半封闭还原电炉烟气净化	230
8.5 焙烧窑 (炉) 烟气净化	230
8.6 锰合金工业煤气的回收利用	231
8.6.1 煤气回收利用概况	231
8.6.2 高炉煤气发电工程	231
8.7 锰合金工艺废水治理技术	233
8.7.1 炉气洗涤水的治理	234
8.7.2 电解金属锰生产的废水治理	235
8.8 锰冶金工业固体废物处理技术	238
8.8.1 锰及锰合金废渣化学成分及物理性质	238
8.8.2 炉渣治理方法	239
8.8.3 锰冶金炉渣的综合利用	239
参考文献	241

1 概 论

1.1 锰冶金发展简史

锰是一种重要的工业原料，锰及其化合物在轻工、冶金、化工、建筑材料、电子材料、农牧和医药等行业的应用越来越广泛。在化学元素周期表上，锰属于第四周期的过渡元素，它的原子序数为 25。1771 年，瑞典化学家舍勒（Scheele）在鉴定软锰矿时发现了这一新的元素。它比钛、钒、铬发现得早，但比铁、钴、镍要晚发现。1774 年，瑞典矿物学家甘恩（Gahn）采用碳还原软锰矿的方法，制得了金属锰，同年由舍勒和伯格曼（Bergman）确认命名的。

在锰元素未被发现之前，人们还不认识软锰矿与苦土（碱土族化合物）的区别，当时人们常用软锰矿来作为漂白玻璃的原料，极少量的氧化锰就可以使玻璃的淡青色变成无色，多加氧化锰又可使玻璃从玫瑰色变成棕色和黑色。早在 1740 年，德国的陶瓷工艺家波特（Pott）就曾论述过这种材料的成分，指出其中所含矿物不同于已知的任何元素。瑞典化学家、镍元素的发现者克隆斯塔特（Cronstedt）也有类似见解。伯格曼则明确指出：在玻璃中应用的矿物不是苦土，而是另一种物质，遗憾的是他没能制得金属锰。不久后，瑞典化学家舍勒进行了 3 年研究，写出了《锰及其性质》的论著，于 1774 年上交瑞典科学院，但他并没能把金属锰还原出来，而只是将二氧化锰还原成一氧化锰。

1774 年，也就是舍勒将他的论著上交瑞典科学院那一年，伯格曼的学生甘恩终于完成了这一试验，获得了金属锰，发现了锰元素。1875~1898 年法国人先后在高炉、电炉内制得了碳素锰铁，并且采用铝热法和电硅热法生产了高纯度的金属锰。1923 年英国卡蒙比尔（Cambell）和德国格鲁第（Grude）几乎同时从硫酸锰溶液中采用电解法制取了高纯度的金属锰。1930 年美国戴维斯（Davis）对从硫酸锰溶液中电解生产金属锰进行了系统的试验研究。基于此，美国矿山局在内华达州雷诺镇成功进行了半工业试验研究，1939 年一座日产 1t 金属锰的小型试验工厂在内华达州的波尔多市建成。

我国对锰的研究和生产较西方发达国家要晚一个多世纪。1940 年，我国才开始小规模生产碳素锰铁。新中国成立后，我国锰工业才有了迅速发展，先后建设了一批锰铁合金企业，如吉林铁合金厂、锦州铁合金厂等。上海冶炼厂在 1956 年建成了我国第一条电解锰生产线，1975 年前后，天津冶炼厂、湘潭锰矿、衡

阳锰制品厂相继建立了 3 个电解锰生产车间,使我国电解锰的生产能力达到了 5000t/a。

我国电解锰工业获得第一次大发展是在 20 世纪 80 年代,生产能力达到年产 5 万吨,生产企业达到 40 余家。1993~1996 年是中国电解锰工业第二次大发展,生产企业达到了 60 余家,生产能力为年产 12 万吨。中国电解锰工业这个时期的特点是生产能力发展过快,因此产品严重供大于求,价格不断下跌。先后有 20 多家企业由于亏损被迫关闭,继续生产的企业为了维持生存开始注重技术进步,改进设备和工艺参数。2000~2004 年 4 月,我国电解锰工业经历了第三次大发展,生产能力由年产 30 万吨增加到了年产 60.59 万吨,企业个数达到了 100 家,年生产能力超过万吨的企业达到 20 余家。这段时间扩建和新建的工厂首先是布局上更趋合理,多数是靠近矿山和电力资源充足的地方;大多数企业都采用了最新的科研成果;设备大型化,材质更先进,物料单耗进一步降低,质量更稳定,产品趋于低硒、低碳、低硫和低硅化。企业生产成本大幅降低。

锰在非冶金领域中的应用与发展也非常迅速,1866 年法国人勒克兰谢发明了干电池中用二氧化锰作去极化剂,为锌-锰干电池的生产与发展奠定了基础。1938 年美国建成了第一个电解二氧化锰(简称 EMD)企业,随后日本、中国、南非、澳大利亚、巴西、希腊、爱尔兰、乌克兰等国的 EMD 工业也发展了起来,日本和中国的生产能力都已超过年产 10 万吨,全世界总生产能力超过年产 30 万吨。1965 年,我国第一个 EMD 生产企业在湘潭电化厂建成。湘潭电化集团是当今世界生产 EMD 最大的企业之一,并且生产出无汞碱锰电池专用的 EMD。

化学二氧化锰(简称 CMD)是在 1952 年投入工业生产的,主要在比利时和美国得到发展,我国至今未取得明显的进展。为适应不同层次的锌-锰干电池的需求,近年我国采用高品位软锰矿石生产活性二氧化锰(简称 AMD)获得了成功,由于价格较低,且放电性能接近普通 EMD,因而在电池行业有一定市场。

20 世纪 90 年代初,生产软磁材料用的四氧化三锰作为一种新型锰制品发展了起来。在不到 20 年的时间内其得到了迅速发展,除我国外,美国、南非、日本、韩国和德国等都有企业生产,总生产能力年产超过 5 万吨。

锰盐是无机盐工业中的重要组成部分,我国是世界上生产锰盐最多的国家,产品和品种均居世界第一位,主要有硫酸锰、碳酸锰、氯化锰和高锰酸钾等。除我国外,比利时、南非、墨西哥、澳大利亚和印度等国也生产部分锰盐。有机锰盐(代森锰和醋酸锰等)在我国和美国等国均已实现大规模工业化生产。

我国锰工业经过了 70 多年的发展,已建成了完整的锰系列产品生产体系。从矿山开发到矿石深加工都形成了自己的特色,在资源先天不足的情况下,研究出了适应本国资源特色的各种不同锰制品的先进生产工艺,并且具有自己的知识产权,产品质量好,生产成本低。我国已成为全球范围内锰制品的生产大国。

1.2 锰的性质

锰是一种金属元素，它以化合物形式广泛存在于自然界中，在地壳内锰的平均含量（质量分数）约为 0.1%。在元素周期表中，锰属于过渡元素，与铬、铁相邻，化学活性比铬弱，比铁强。

1.2.1 锰的物理性质

金属锰为立方体，有 α 、 β 、 γ 和 δ 等四种同素异形体，常温下以 α -Mn 最稳定。

金属锰的机械性能硬而脆，莫氏硬度 5~6，致密块状金属锰表面为银灰色，粉状呈灰色。

锰的相对原子量为 54.9380 ± 1 ，原子体积为 $7.39 \text{ cm}^3/\text{mol}$ 。金属锰的原子半径和室温下的密度，均随晶型不同而略有差别，见表 1-1。

表 1-1 室温下金属锰的原子半径、密度与晶型的关系

晶 型	原子半径/pm	密度/ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$
α -Mn	124.0	7.44
β -Mn	—	7.29
γ -Mn	136.6	7.11
δ -Mn	133.4	—

在大气压为 101.325Pa 时，锰的熔点为 1260°C ，沸点为 1900°C ，汽化热为 219.7 kJ/mol 。在 $0 \sim 25^\circ\text{C}$ 时，锰的电阻率为 $185 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ 。在 18°C 时锰的磁化率为 $9.9 \times 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{g}$ 。

1.2.2 锰的化学性质

锰属于活泼金属，容易被氧化，与氧的化合能力较强。细粉末状的金属锰在空气中容易燃烧，但暴露于空气中的大块状的金属锰的表面，生成了一层氧化物保护膜，使内层金属锰不再继续被氧化而稳定存在。锰可以被水缓慢侵蚀，当生成氢氧化锰膜时会对侵蚀产生抑制作用。锰在热水或含有氯化铵的水溶液中，可以发生置换反应，此性质与镁类似。

锰原子的第一电离势为 7.43eV，第二电离势为 15.64eV，第七电离势为 119.27eV，是第一电离势的 16 倍。

锰容易与强酸反应生成氢气和二价锰盐，但是与冷浓硫酸反应缓慢。常温下，锰可与卤素直接化合而生成卤化锰（如 MnCl_2 等），其结构与 MgCl_2 相同。锰与氟作用除生成 MnF_2 外，还可以生成 MnF_3 。在高温下，锰可与 C、S、N、

Si、B、P 等生成相应的化合物，温度在 1473K 以上时，锰可与氮气化合形成不同组分的氮化物，如 Mn_3N_2 。将碳置于熔融的锰中可以形成 MnC_3 ^[1,2]。锰与硫共热则可以生成硫化锰。

锰与氢不能直接化合，锰可以与氧形成多种氧化物，以氧化数为+2、+4 和 +7 价的氧化物最重要，其中 Mn^{2+} 最为稳定，它不易被氧化也不易被还原，这与 Mn^{2+} 离子的 d 电子层的半充满结构有关。 MnO_4^- 和 MnO_2 具有强氧化性。在酸性溶液中， Mn^{3+} 和 MnO_4^{2-} 均易发生歧化反应。在碱性溶液中 $\text{Mn}(\text{OH})_2$ 是不稳定的，容易被空气中的氧气氧化为 MnO_2 ； MnO_4^- 也能发生歧化反应，但是反应没有在酸性溶液中进行的彻底。

锰原子处于基态的电子构型为 $[\text{Ar}] 3d^5 4s^2$ ，由于 d 轨道与 s 轨道上的电子都可以成为价电子，因而锰属于变价元素。锰的主要氧化价态有+2、+3、+4、+6 和+7。价态的变化导致了离子性质的变化，随着价态的升高离子电位和电负性增高，锰离子的半径变小，锰氧化物的酸碱性则随着价态的增高由碱性向酸性变化。锰的氧化物及其水合物的酸碱性递变规律是过渡元素中最为典型的，其表现为随着锰的氧化态的升高，酸性逐渐增强，而碱性逐渐减弱。

1.2.3 锰的物理化学特性

锰是属于第四周期的过渡元素，同 Sc、Ti、V、Cr、Fe、Co 和 Ni 相比，尤其是与相邻的 Cr 和 Fe 相比，Mn 具有一些特殊的物理化学特性。这些特性对于认识锰的地球化学特征具有很重要的意义。

第四周期过渡元素的晶体结构有六方、立方、体心立方及面心立方等类型。例如，Sc、Ti 和 Co 为六方型，V、Cr 和 Fe 为体心立方型，Ni 为面心立方型，唯独 Mn 是立方型的。

Sc、Ti、V、Cr、Fe、Co 和 Ni 作为第四周期的过渡元素，它们的原子半径总趋势是随着原子序数的增加而减少，而 Mn 例外，其原子半径为 136.6pm (γ -Mn)，比 Cr (124.9pm) 和 Fe (124.1pm) 的原子半径都大，破坏了递减的规律。锰原子的体积也有相同的现象，Mn 的原子体积为 $7.39\text{cm}^3/\text{mol}$ ，比 Cr ($7.23\text{cm}^3/\text{mol}$) 和 Fe ($7.1\text{cm}^3/\text{mol}$) 的原子体积都大。

第四周期过渡元素的氧化态，只有锰有最高的+7 价氧化态。锰元素前面的过渡元素（从 Sc 到 Cr）的最高氧化态从+3 到+6 逐渐升高；锰元素后面的过渡元素（从 Fe 到 Ni）的最高氧化态从+6 到+3 逐渐降低。锰元素前面的过渡元素的氧化态升高与 $3d$ 轨道上的价电子数增加有关。当 $3d$ 轨道上的电子数高达 5 以上时（从 Sc 到 Ni）， $3d$ 轨道则逐渐趋于稳定，高的氧化态则逐渐不稳定，呈现出强氧化性，因此锰元素后面的过渡元素的氧化态又逐渐降低。

第四周期过渡元素中，锰具有最低的熔点和沸点。从元素 Sc 到 Cr，熔点从

1539~1890℃，沸点从 2483~3380℃；从元素 Fe 到 Ni，熔点从 1453~1535℃，沸点从 2732~3000℃。但是锰的熔点只有 1260℃，沸点为 2077℃。锰的熔化热和汽化热也比较低。

第四周期过渡元素从 Sc 到 Ni 的标准电极电势基本上是逐渐增大的，这和它们的金属性逐渐减弱是一致的。唯独锰的标准电极电势比铬的还要低，破坏了这种递增的规律。这与失去两个 4s 电子后，形成更加稳定的 $3d^5$ 构型有关。

由此可见，锰元素在第四周期的过渡元素中具有其独特的物理化学特性。

1.3 锰的用途

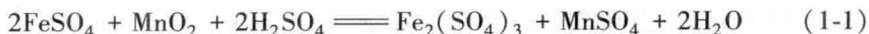
锰的用途非常的广泛，在钢铁工业中，锰的用量仅次于铁，有 90% 的锰消耗于钢铁工业中，10% 的锰消耗于有色冶金、电子、电池、化工、农业等部门。

1.3.1 锰在钢铁工业中的应用

由于锰与氧和硫的亲合力都比较大，故锰是炼钢过程中不可缺少的脱硫剂和脱氧剂^[3]。锰能够细化珠光体和强化铁素体，并且能够提高钢的淬透性和强度，因此，锰是重要的合金元素。全球生产出来的锰几乎 90% 用于钢的制造，主要制造铁合金。在炼钢工业中锰主要起到两方面的作用：一是锰可以作为净化剂，可以与硫化物生成硫化锰进入熔渣中，防止因硫化铁的形成而使钢变脆，从而降低钢的机械性能，还可以与氧化合生成氧化锰，防止在钢的冷却过程中形成砂孔或气泡，对钢的性能产生不良影响；二是作为合金，金属锰能够细化钢的粒度，在一定的范围内强度极限随着锰含量的增加而增大，提高了钢的硬度。锰钢的性质比较奇特，如果在钢中加入 2.5%~3.5% 的锰，制得的低锰钢质一敲即碎^[4]。然而，如果加入 13% 以上的锰，制成的高锰钢就会变得既坚硬又富有韧性，而且抗腐蚀性能大大提高。将高锰钢加热到淡橙色时，变得十分柔软且容易进行各种加工。锰钢没有磁性，不会被磁铁所吸引。就我国锰资源的实际情况而言，我国已开发出十二种常用的低合金结构钢，例如：12 号锰钢、16 号锰钢、15 号锰钛钢等。这些结构钢材的耐磨强度大，综合性能好，被大量应用于制造滚珠轴承、钢磨、推土机铲斗和掘土机等经常受磨的构件中，以及桥梁、铁锰锰轨等^[5]。比如，闻名于世的南京长江大桥就是使用锰钢建造而成的。在军事上，高锰钢常被用作制造坦克钢甲、钢盔和穿甲弹的弹头等^[6]。

1.3.2 锰在有色冶金工业中的应用

在有色冶金工业中，锰的用途主要有两种：一是以二氧化锰或高锰酸钾作为氧化剂加入到铜、锌、铈和镉等有色金属的湿法冶炼过程中，将溶液中的二价铁离子氧化成三价铁，调整溶液的 pH 值，使铁离子沉淀而除去^[7]。



每生产 1t 的锌需要消耗含二氧化锰 60% 的矿石约 8~10kg。湿法生产 1t 的铜需要消耗含二氧化锰 60% 的矿石约 20~25kg。

二是应用于非铁合金的制造。铝镁锰合金作为一种新型的材料,在航空工业和建筑业中得到广泛的应用。这种合金材质较轻并可切割弯曲成各种形状,可进行回收再生处理。其优越的耐腐蚀性、耐高温性和耐污染性,不受紫外线和温差等条件的影响,可以承受极端的气候条件,且不易褪色。在铜合金中锰作为净化剂也得到了应用,锰铜合金由于其电阻温度系数几乎为零^[8],而被广泛地应用于电器仪器上。锰与铝、铈或锡形成的合金具有铁磁性,可用于制造磁致伸缩换能器、磁放大器和磁存储器等;锰与铁和锌经过氧化后得到锰锌铁氧体,具有很好的导磁性能,可以在 1000Hz~10MHz 频率范围内使用,还可用于制作磁芯、变压器及电感器、滤波器等^[9~12]。

1.3.3 锰在电池工业中的应用

锌-锰电池是法国科学家勒兰社 (Leclanche) 于 1868 年发明的,又被称为勒兰社 (Leclanche) 电池。由二氧化锰 (MnO_2) 作为正极,锌 (Zn) 作为负极,电解质溶液由中性氯化锌 (ZnCl_2) 和氯化铵 (NH_4Cl) 的水溶液组成,并由淀粉或浆层纸作隔离层而制成的电池。由于其电解质溶液通常为凝胶状或被吸附在其他载体上而呈现出不流动的状态,故又被称为糊式锌锰干电池。该电池选择天然的二氧化锰作为填充材料,但自然界中适合于生产干电池的天然的二氧化锰储量越来越少,同时也因为人们生活水平和科技水平的不断提高以及环境保护意识的日益加强,因此,采用天然二氧化锰生产的糊式锌锰电池的产量也逐渐减少^[13,14]。

20 世纪中期,碱性锌锰电池在锌锰电池的基础上发展了起来,是早期锌锰电池的改进型^[15,16]。电池采用氢氧化钠 (NaOH) 或氢氧化钾 (KOH) 的水溶液作为电解液,采用的负极结构与锌锰电池相反,负极在内,为膏状胶体,用铜钉作集流体,正极在外,活性物质与导电材料压成环状与电池外壳连接,用专用的隔膜将正、负极隔开。由于该种电池中所选用的二氧化锰是纯度较高的电解二氧化锰 (EMD),从而使得其电性得到很大的提高,一般的同等型号的碱锰电池容量以及放电时间是普通锌锰电池的 3~7 倍。

近年来,随着人们环保意识的不断增强和生活水平的不断提高,无污染、高性能的绿色电池被越来越多的应用于各个领域,电解二氧化锰的消耗量也是逐年增加,尤其是无汞锌锰电池的迅猛发展对高纯电解二氧化锰的需求量越来越大。

1.3.4 锰在电子工业中的应用

电子工业作为全球经济发展速度最快的一个部门,它带动了全球经济的快速

发展。

磁性材料，尤其是软磁性材料是电子工业中的基本原料。软磁材料又以锰锌铁氧体为主，由于其具有狭窄的剩磁感应曲线，能够反复被磁化，在高频作用下具有高导磁率、高电阻率、低损耗等特点，而且其来源广泛，价格低廉，在软磁材料中占据 80% 以上，已经取代了大部分的镍锌铁氧体。

用锰锌铁氧体磁芯制成的各种线圈、变压器、扼流圈和电感器件等，在计算机产品、家电产品、工业自动化设备和通信设备等方面都有非常广泛的应用。

在锰锌铁氧体中三氧化二锰的用量占到了 21% 左右。

1.3.5 锰在建筑材料中的应用

锰在建筑材料方面的应用主要是用于生产玻璃时的着色、褪色和澄清剂等。

由于在生产玻璃的原料中多数都含有钴、铁等杂质，影响了玻璃的颜色，如果适量的加入二氧化锰则可以使玻璃变为无色，如果加入不同量的二氧化锰还可以使得玻璃具有不同的颜色。

锰在建筑材料中的另外一个用途是使砖、瓦及陶瓷的表面着色，比如可以着绿色、褐色、黑色和紫色等光彩比较鲜艳的颜色^[17]。在西欧一些国家的楼房建筑装饰材料釉面砖、瓦的表面着色主要是采用二氧化锰作为着色料，其颜色鲜艳而且持久不易褪色，很受人们的青睐。

1.3.6 锰在农业中的应用

锰是植物正常生长过程中不可缺少的微量元素之一，锰参与许多酶的活动和氧化还原过程，参与植物的光合作用和氮素的转化，能够促进叶绿素的合成和碳水化合物运转^[18]。植物的叶绿体中含有丰富的锰元素，如果缺锰就会使得叶绿素含量减少，光合作用降低，从而导致枝叶枯黄，植物生长不良，产量下降。锰也是某些脱氢酶和氢氧化铁还原酶的组成成分，可以促进碳水化合物的合成与运输，能够参加糖代谢中的水解和基团转移，特别是能够加速糖从叶部向结实器官的运输。除此之外，锰对植物的氮素营养有着良好的影响，在植物体内的氧化还原过程和含氮物质的合成过程中都起着一定的作用。

在土壤中，对植物有效的锰主要包括水溶性锰、代换性锰和易还原性锰，通常作为缺锰指标的是易还原性锰。含质地较轻、碳酸钙较多的碱性土壤中的有效态锰的含量较低，pH 值在 6.5 以上的土壤大都缺锰。一般情况下，当土壤中的还原性锰低于 1mg/kg 时，农作物就可能会对锰肥有反应。锰肥用于许多农作物都会有很明显的增产效果：用于甜菜可以提高其糖含量；用于小麦能够提高籽粒的千粒重和蛋白质的含量，一般增产 10%~15% 左右；在石灰性冲积土壤中施锰肥，可以使花生的结荚果数与果仁重均得到增加；玉米用硫酸锰浸种后，能够提