

錳 的 生 产

长沙黑色金属矿山设计院 编著

冶金工业出版社

本书叙述了锰的矿床类型、工业标准、选矿方法（包括机械选锰、火法选锰、化学选锰）、造块方法（烧结、团矿）、锰的冶炼、电解以及电池、化工用锰等方面内容。介绍了锰矿石的性质、用途，生产的基本原理、方法及指标。可供有关领导、技术人员和工人同志们在工作中参考。

在编写过程中，曾得到有关兄弟单位的帮助，在此表示感谢。由于我们经验不足，资料不全，本书可能会有不少缺点和错误，请读者批评指正。

锰 的 生 产

长沙黑色金属矿山设计院 編著

•

冶金工业出版社出版

新华书店北京发行所发行

冶金工业出版社印刷厂印刷

开本小32 印张39/16 字数74千字

1974年2月第一版 1974年2月第一次印刷

印数0,001~5,500册

统一书号：15062·3085 定价《科三》0.30元

目 录

第一章 锰矿石类型及生产概况	1
第一节 锰矿石类型.....	1
一、锰的主要矿物.....	1
二、锰矿床的成因类型.....	2
三、锰矿石的分类.....	4
第二节 生产概况.....	7
第二章 锰的主要用途与冶金工业对锰矿石的要求	15
第一节 锰的主要用途.....	15
第二节 锰消耗量与钢产量的关系.....	19
第三节 黑色冶金对锰矿石的技术要求.....	20
第三章 贫锰矿石的选矿	24
第一节 机械选锰.....	24
一、洗矿.....	24
二、重选.....	26
三、焙烧.....	28
四、焙烧磁选.....	31
五、强磁选.....	36
六、浮选.....	38
第二节 火法选锰.....	41
一、概述.....	41
二、操作原理.....	41
三、工艺流程及指标.....	45
四、产品的性质及用途.....	47
五、贫锰矿火法处理的技术条件.....	49

六、技术经济指标	50
第三节 化学选锰	52
一、贫锰矿石的连二硫酸盐处理法	52
二、生产活性二氧化锰的化学处理法	56
1. 碳酸锰氧化焙烧法	57
2. 氯化—氧化法	57
3. 氯酸钠氧化法	58
4. 稀硫酸热浸法	58
5. 硝酸浸出法	58
第四章 锰矿石的造块	61
第一节 概述	61
第二节 烧结	62
第三节 团矿	65
第五章 锰的冶炼	72
第一节 概述	72
第二节 冶炼原理	74
第三节 生产流程及操作指标	76
第四节 主要设备及技术经济指标	81
第六章 锰的电解	84
第一节 电解金属锰	84
第二节 电解二氧化锰	91
第七章 电池、化工用锰矿石	98
第一节 电池用锰	98
第二节 化工用锰	101
主要参考文献	107

第一章 锰矿石类型及生产概况

第一节 锰矿石类型

一、锰的主要矿物

锰以化合物形式广泛分布于自然界中。在地壳内锰的平均含量为0.09~0.1%，占已知元素含量的第十五位。

在地壳中锰的矿物有150多种，但大部分都呈零星分布，其中只有少数矿物在有利的地质条件下才形成具有工业价值的锰矿床，也就是说，才构成锰的矿石。

锰的地球物理化学性质与铁相似，但较铁活泼。纯锰硬而脆，它有四种同素异型体（ α 、 β 、 γ 及 δ ），其中 α 型锰在常温中是最稳定的，其性能如下：

原子序数	25
原子量	54.94
比重	7.44
熔点	1244°C
沸点	2150°C
线膨胀系数	$37 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C} (0 \sim 100^\circ\text{C})$
莫氏硬度	5
比热	0.115卡/克（20°C）
熔解热	63.7卡/克
蒸发潜热	977.6卡/克（沸点）
磁化率	$+9.9 \times 10^{-6}$ 厘米 ³ /克（18°C）
电阻系数	185×10^{-6} 欧姆·厘米（20°C）

在自然界中锰均呈化合物存在。其中可供工业利用的锰

矿则绝大部分为锰的氧化物和碳酸盐化合物。最重要的矿物有软锰矿、硬锰矿、偏锰酸矿、水锰矿、褐锰矿、黑锰矿、菱锰矿、锰方解石、菱锰铁矿及钙菱锰矿等。其主要特性如表1—1。锰的硅酸盐矿物及硫化矿物分布较少，工业价值不大。

二、锰矿床的成因类型

锰在各种不同的有利成矿条件下才富集形成矿床。按其成因分主要有沉积矿床、受变质矿床、热液矿床和风化矿床四种。在我国最有工业价值的是沉积矿床和风化矿床。而受变质矿床、热液矿床一般规模较小，工业价值不大。

1. 沉积矿床

我国已发现的沉积锰矿床多为海相沉积矿床。其特点是矿体多呈层状，层位稳定，分布较广。在靠近海岸线的上部，在氧的积极作用下形成高价的原生氧化锰矿床，由于磷的特性多富集在深水处，故一般含磷较低。而在距海岸线较远的深水处，因氧缺乏，一些有机物质分解出来的二氧化碳和硫化氢较多，因此沉积形成含磷、硫较高的二价碳酸盐锰矿床。根据地质年代由老到新我国沉积锰矿可分为：

（一）震旦纪海相沉积锰矿床：如湖南的碳酸锰矿床，辽宁的原生氧化锰矿床等。

（二）泥盆纪海相沉积锰矿床：如广西、四川的碳酸盐锰矿床。

（三）二叠纪海相沉积锰矿床：如贵州的碳酸盐锰矿床。

（四）三叠纪海相沉积锰矿床：如云南的氧化锰矿床。

2. 风化矿床

其他类型锰矿受风化作用形成次生氧化矿床。风化矿床

表 1-1

锰的主要矿物特性

类别	矿物名称	化学分子式	含锰量* (%)	比重	莫氏硬度	颜色	矿物结构
氧化物	软锰矿	MnO_2	$\frac{63.2}{55 \sim 63}$	4.3~4.8	2~5	黑, 钢灰	疏松状, 烟灰状, 粒状, 鲕状,
	硬锰矿	$m\text{MnO} \cdot \text{MnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	$\frac{—}{35 \sim 60}$	3~4.3	4~6	黑, 有时灰黑	胶状, 鲕状, 粒状
	偏锰酸矿	$\text{MnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	$\frac{—}{40 \sim 45}$	3~3.2	2~3	黑, 褐, 巧克力灰	胶质疏松或结晶不好的块状
	水锰矿	$\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$\frac{62.4}{50 \sim 62}$	4.2~4.4	3~4	黑, 条痕为灰	结晶鲕粒状
	褐锰矿	Mn_2O_3	$\frac{69.6}{60 \sim 69}$	4.7~4.8	6~6.5	黑, 条痕为浅褐	密集粒状
	黑锰矿	Mn_3O_4	$\frac{72}{65 \sim 72}$	4.8~4.9	5~5.5	黑, 条痕褐	粒状
碳酸盐矿物	菱锰矿	MnCO_3	$\frac{47.8}{40 \sim 45}$	3.4~3.5	3.5~4.5	粉红, 白, 灰白	结晶粒状, 肾状, 鲕状
	锰方解石	$(\text{Ca}, \text{Mn})\text{CO}_3$	$\frac{—}{7 \sim 25}$	2.7~3.1	3.5~4.0	白, 灰白, 带微红	粒状, 鲕状, 密集状
	菱锰铁矿	$(\text{Mn}, \text{Fe})\text{CO}_3$	$\frac{—}{23 \sim 32}$	3.5~3.7	3.5~4.5	粉红	密集状, 致密状, 粒状
	钙菱锰矿	$(\text{Mn}, \text{Ca})\text{CO}_3$	$\frac{—}{30 \sim 33}$	—	—	—	—

* 分子为纯矿物中含锰量, 分母为混杂有机械杂物的含锰量。

多属近代地质年代，按其成因和赋存特点又分为：

(一) 锰帽型矿床：各种类型的低价锰矿物经风化作用形成的氧化带即为锰帽。多产于含锰的硅质灰岩、硅质页岩和碳质页岩等岩系中。主要由偏锰酸矿、硬锰矿和软锰矿所组成。如广西的松软锰主要是偏锰酸矿；湖南、贵州的碳酸锰矿床的上部氧化带即为典型的锰帽。

(二) 堆积氧化锰矿床：本类矿床一般都是由锰帽矿床或淋滤矿床破坏后堆积而形成的矿床。主要矿物为硬锰矿、软锰矿，一般伴生着褐铁矿、赤铁矿。分布于第四系残积、坡积粘土层中。其特点是矿层中含有大量的泥土，含泥率可达70%以上。但通常经过洗矿即可将泥土除去，如湖南、广西等地的堆积锰矿。

(三) 淋滤型氧化锰矿床：本类矿床产于各种不同成分的含锰岩层的风化壳中。主要矿物为软锰矿、硬锰矿，次要矿物为褐铁矿。其特点是一般成矿规模不大，产状变化不定，矿石多为结核状、网格状、蜂巢状等混合结构。如湖南、广西、江苏等地的矿床。

沉积矿床一般埋藏较深，在地质勘探中往往需要采用钻机探矿；风化矿床赋存较浅，一般可采用槽探和探井探矿。

三、锰矿石的分类

根据矿石的化学成分、矿石类型和工业用途的不同，锰矿石有几种分类方法。

1. 按锰铁比 ($Mn:Fe$) 分类

锰和铁常共生在一起。在工业上对锰和铁的用途不同，需按锰铁比大小分为下列几种类型：

(一) 锰矿石

凡锰铁比 ($Mn:Fe$) 在 $0.8\sim 1$ 以上者属锰矿石。其主要成分是锰, 含锰大于 30% , 锰铁比不小于 3 的富锰矿石, 可以直接用于冶炼锰质铁合金。含锰小于 30% 和锰铁比小于 3 的高铁贫锰矿石需经选矿后应用。

(二) 铁锰矿石

凡锰铁比在 $0.5\sim 0.8$ 者称为铁锰矿石。这一类矿石往往要经过选矿才能作为冶炼锰质合金的原料; 一般用来冶炼非标准锰铁、镜铁和炼铁配料等。

(三) 含锰铁矿石

这类矿石以含铁为主, 含锰仅 $5\sim 10\%$ 。一般用来冶炼含锰生铁。

2. 按矿石自然类型分类

按矿石自然类型可分为氧化锰矿石和碳酸盐锰矿石。

氧化锰矿石一般含二氧化硅和铁较高, 碳酸锰矿石则含磷较高。由于冶炼对锰铁比和磷锰比有一定的要求, 往往需要选矿处理。但有些矿床的锰与铁呈微细粒嵌布胶结共生, 磷呈微细浸染零星分布于锰矿中, 用机械选矿除铁和磷效果不大, 需用火法或湿法冶金处理方能有效。二氧化硅除一部分与锰紧密细粒嵌布外, 其他如集合体经过破碎单体分离后的、呈游离状态的和机械混入的二氧化硅可以用机械选矿除去。

3. 按工业用途分类

锰矿石主要用于冶金工业, 其次是化学 (电池) 工业。故又分为冶金用锰矿石和化学用锰矿石两类。世界各国冶金用锰矿石约占总消耗量 95% , 化学包括电池用锰矿石约占总消耗量的 5% , 且后者大多要求矿石成分为二氧化锰。在某些情况下, 碳酸盐锰矿石也可用于化工方面, 如制备硫酸锰等。

4. 按矿石贫富划分

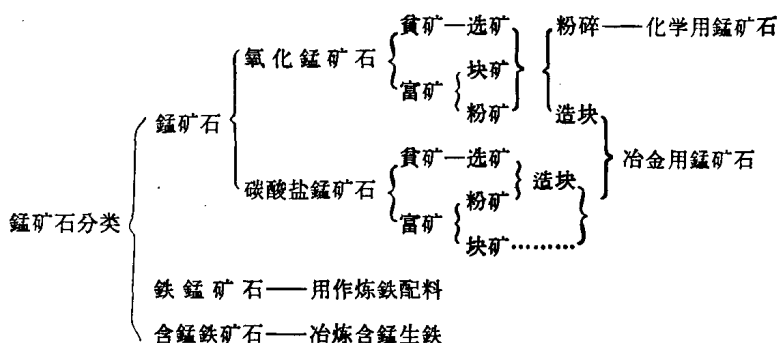
氧化锰富矿可直接应用于工业上。碳酸盐锰富矿一般需先经焙烧除去二氧化碳等挥发物,提高含锰量(焙烧后一般可提高锰品位 8~10%) 后再用于冶炼。贫锰需经选矿处理才能应用。冶金锰矿石贫富划分的一般标准列于表1—2。

冶金锰矿石贫富划分标准

表 1—2

矿石类型	Mn (%)		Mn + Fe	$\frac{\text{Mn}}{\text{Fe}}$	SiO ₂	每 1 % 锰的含磷
	边界品位	平均品位				
锰 矿 石						
氧化矿	富矿	≥20~25 ≥30		≥ 4	≤25	0.005
	贫矿	≥10~15 ≥20			≤35	0.005
碳酸矿	富矿	≥15~20 ≥25		≥ 4	≤25	0.005
	贫矿	≥8 ≥15			≤35	0.005
铁 锰 矿 石		≥10~15	≥30		≤35	0.005

为了便于了解,兹将锰矿石的各种分类法的关系归纳如下:



国外各主要产锰国家的锰矿类型大多是沉积矿床,按其生成特点和经济价值又可分为四类^[2]。

(1) 砂泥质沉积岩型：这类矿床产于下侏罗纪、白垩纪和第三纪。苏联的尼科波尔、大托克马克和恰图拉锰矿多属于这类矿床。

(2) 锰榴石英岩型：形成于前寒武纪和古生代。巴西的阿马帕矿床，印度的那格普尔、奥里萨锰矿属于此类矿床。

(3) 碧玉铁质岩型：往往与亚铁连生在一起，地质年代大部分与(1)、(2)类相同。如南非(阿扎尼亚)的库鲁曼—卡拉哈里地区的锰矿床。

(4) 石灰质页岩型：这类矿床与黑色页岩共生，如加蓬的摩安达矿床。

世界各主要产锰国家的各种类型锰矿的储量和产量百分比参见表1—3。

国外各类型锰矿的储量和产量百分比 表 1—3

矿床类型	占总储量 (%)	占总产量 (%)	典型例子
砂泥质沉积岩型	38	50	苏联尼科波尔、拉图拉锰矿
锰榴石英岩型	12	19	印度奥里萨锰矿，巴西阿马帕锰矿
碧玉铁质岩型	28	9	南非(阿扎尼亚)的库鲁曼—卡拉哈里锰矿
石灰质页岩型	12	12	加蓬的摩安达锰矿
其他类型	10	10	如风化型

第二节 生产概况

我国锰矿资源丰富，储量很大。这对于发展我国钢铁工业具有重大的意义。我国锰矿生产到解放后才得到发展，1958年大跃进以来，产量增长很快，特别是文化大革命后，随着钢铁工业的迅速发展，产量急剧上升。

我国目前矿山生产方法，对于风化型的氧化锰矿多采用露天开采，原生的碳酸锰矿多采用地下开采。各种类型锰矿石的主要开采方法、矿石回采率和贫化率数据列于表1—4。

各锰矿山的采矿法、回采率及贫化率 表 1—4

矿 石 类 型	采 矿 方 法	回 采 率 (%)	贫 化 率 (%)
堆积氧化矿	露天水力开采	95	—
碳酸锰矿	地下水砂充填	87.66	8.73
碳酸锰矿	地下长壁法	80.00	8.20
碳酸锰矿	地下	85.40	8.00
原生氧化矿	地下长壁式充填法	90.00	—

由上表可知，采用水力开采的指标最好。在有条件的矿山，应尽可能考虑用水力开采。表1—5是某堆积锰矿采用水力开采的其他几个主要参数。

某堆积锰矿水采生产指标 表 1—5

项 目	单 位	指 标
水枪至工作面距离	米	15
阶段高度	米	3
工作面底板坡度	%	7~8
水柱压力	米	60
单位耗电量	度/吨	3.4~4.6
单位耗水量	米 ³ /吨	5~6

我国贫锰矿石的处理大多是采用洗矿、筛分后块矿直接入炉，粉矿多采用烧结造块方法。对于冶炼要求较高的原料采用火法处理，获得低磷低铁富锰渣。电解锰的生产历史虽只有十多年，但是近几年发展很快，为我国不锈钢和特殊钢的发展创造了条件。我国的电池化工用锰一般均采用洗矿、

重选获得。由于天然二氧化锰经多年的开采，质量越来越下降，故近几年来发展了人造二氧化锰的生产，如化学活性二氧化锰、电解二氧化锰，均取得了良好的效果。在锰质铁合金生产方面，基本上能满足钢铁发展的需要，能够冶炼各种品种、牌号的合金，并且有的品种、牌号达到和超过了世界先进水平。如我国中低碳锰铁含磷 0.2~0.33%，日本为 0.35~0.4%。碳素锰铁含硫为 0.03%，而美国为 0.05%。目前我国碳素锰铁生产以高炉为主，近几年来已逐渐扩大电炉锰铁的生产。

国外的主要产锰国家是苏联、南非（阿扎尼亚）、巴西、印度、加蓬等国，根据资料^[2]报导，其储量载于表1—6。

国外几个国家的锰矿储量

表 1—6

国 家	储 量 (亿吨)	含 锰 量
苏 联	25.65	含 Mn 16~49%，其中 50% 是贫矿
加 蓬	4.08	其中含 Mn 48% 约 2 亿吨
南非(阿扎尼亚)	3.63	含 Mn > 30%
印 度	1.83	高品位矿约 8000 万吨
巴 西	1.36	
美 国	0.91	全为贫矿，选矿后含 Mn 可达 35%
澳 大 利 亚	0.50	
总 计	37.96	

近几年来，世界各国锰矿石总产量达 1800~2000 万吨/年^{[2][3][4]}。主要产锰国家的产量列于表1—7。

由上表可见，苏联是锰矿石储量和产量最大的国家，苏联锰矿储量虽大，但难选碳酸锰矿石占 70% 以上，且 90% 以上集中在乌克兰和格鲁吉亚两地区。它的主要矿区是尼科波尔、大托克马克和恰图拉锰矿，其储量分别为 10.56 亿吨、

国外主要产锰国家锰矿石产量

表 1—7

国 别	产 量 (万吨)				
	1967年	1968年	1969年	1970年	1971年
苏 联	794	724	772	772	772
南非(阿扎尼亚)	202.4	217.3	240	250	
巴 西	124.8	157.2	150	215	
印 度	176.3	176.6	180	170	
加 蓬	132.3	128.3	130	155	180
澳 大 利 亚	52	47.5	97	99	100
其他资本主义国家	435.2	486.6	411	367	
总 计	1917	1937.5	1980	2028	

11.10亿吨和1亿吨。苏联本国每年消耗约600万吨锰矿石，每年出口量为100万吨以上。如1966、1967、1968年分别出口锰矿石150、161、153万吨，另外每年还出口约30万吨的铁合金，对原料的消耗是很大的。

美国是一个缺锰的国家，年产量不到10万吨，每年需要进口150~200万吨锰矿石，如1967、1968年分别进口181、172万吨，主要是从加蓬、巴西等国进口。由于锰被列为战略物资，美国1970年储备锰矿石达1099万吨。美国锰的生产、消耗及进口情况分别列于表1—8、1—9。美国为了寻找锰矿资源，在太平洋海底发现大量锰结核，含锰平均在24%左右，锰金属储量达4000亿吨，同时含有铜、钴、镍等元素。但这些锰结核呈极细粒浸染，需用化学选矿法方能收效[2][5][6]。

印度锰矿储量很大，几十年来一直出口含锰大于45%的富矿，每年出口量在100万吨左右，主要是卖给美国、西德、法国、意大利等国家。近年来，由于富矿越来越少，认为富锰矿应留下来发展中低碳锰铁和金属锰，并用铁合金代替锰

美国锰业统计 (单位: 吨)

表 1—8

年 度		1965 年	1966 年	1967 年	1968 年	1969 年
锰矿石 (含锰 ≥35%)	冶金用	22,871			10,536	5630
	产量 电池用	6,387			842	—
	合 计	29,258	14,406	12,585	11,378	5630
	总进口量	2,575,229	2,553,704	2,058,691	1,827,626	1,962,166
	消耗量	2,872,720	2,370,516	2,382,984	2,228,412	2,181,333
锰 铁 矿 石 (含锰 5~35%) 产量		332,763	324,926	289,160	244,590	430,637
锰 铁	产 量	1,148,011	946,210	940,927	879,962	852,019
	出 口 量	3,273	545	1,861	3,710	1,759
	进 口 量					
	(用于消耗的)	257,339	251,972	216,279	203,212	301,956
	消 耗 量	1,040,502	1,048,429	982,130	1,016,559	1,071,042

1969 年美国锰质铁合金用量及貯存量 (单位: 吨) 表 1—9

最 终 用 途	锰 铁		锰 硅 合 金	鋳 铁	电解的 金属锰
	高 碳	中低碳			
碳 素 钢	756,718	92,306	96,630	11,788	7,273
不锈鋼和耐热鋼	1,000	4,148	10,599	缺	7,939
合 金 钢					
(包括不锈鋼和合金工具鋼)	114,438	25,924	29,064	1,906	2,885
工 具 钢	472	92	缺	—	缺
鑄 铁	12,289	2,017	5,991	7,991	缺
超 级 合 金	758	129	缺	—	345
合 金					
(包括合金鋼和超級合金)	5,857	1,408	1,860	—	8,098
其 他	51,378	2,108	8,227	91	1,473
合 计	942,910	128,132	152,391	21,776	28,013
到年底的貯量	247,827	26,325	33,626	15,116	8,563

矿石的出口, 故对贫锰矿的研究十分重视。印度贫锰矿的特

点是磷高铁高，用机械选矿法并不完全有效，因此用选择性还原法或化学选矿法是有效的途径。由于巴西、南非（阿扎尼亚）、加蓬和澳大利亚的高品位锰矿石生产，印度的锰矿在世界上的地位日趋下降。

印度锰业 1969年生产及出口情况^[6]见表1—10 及表1—11。

1969 年印度锰矿石及锰铁产量和消耗量

(单位：吨)

表 1—10

生产锰矿石	815,000
国内消耗：锰铁用	365,000
钢铁工业	440,000
干电池工业	10,000
生产锰铁	180,000
国内消耗	约80,000
出 口	约101,000
其中：美 国	35,600
日 本	26,300
瑞 典	17,600
南斯拉夫	10,750
其 他	少 数

1969 年印度七个公司的锰铁产量 (单位：吨)

表 1—11

公 司	地 点	规 模	产 量
铁合金公司	安得拉·普拉德施	48,000	47,634
坎德尔瓦尔铁合金公司	马哈拉施特拉	40,000	39,430
通用铁和联盟化学公司	马哈拉施特拉	40,000	35,712
塔塔钢铁公司	奥里萨	33,000	29,112
杰普尔糖业公司	奥里萨	26,000	20,970
电冶公司	迈索尔	13,500	9,967
迈索尔钢铁公司	迈索尔	3,000	1,944
合 計		203,500	184,769

日本也是一个缺锰的国家，每年需要锰矿石几百万吨，而本国年产锰精矿仅30万吨。锰精矿是从碳酸锰矿石中通过选矿处理获得的。大批的锰矿石主要是从南非(阿扎尼亚)、印度等国进口。如1970年日本进口锰矿石266万吨，1971年进口329万吨，其中南非(阿扎尼亚)为113万吨，印度99万吨，澳大利亚58万吨，加蓬14万吨^[7]。

日本锰业生产情况见表1—12。

1968、1969年日本锰业生产情况 (单位: 吨) 表 1—12

类 别	1968 年		1969 年	
	产 量 (吨)	MnO ₂ (%)	产量 (吨)	MnO ₂ (%)
MnO ₂ 锰精矿	3,515	68	2,448	77.6
锰铁	380,000		420,000	
电解金属锰	7,756		7,956	
人造二氧化锰	35,800		41,800	

日本最大的铁合金企业是日本金属和化学公司及日本钢管公司；其次是日本电工公司、神户制钢所等。据报导，1972年日本生产的锰质合金的产量如下：高碳锰铁45万吨，中、低碳锰铁10万吨，锰硅39万吨。

南非(阿扎尼亚)是主要的锰矿石出口国。其锰矿主要为南非锰矿公司和南非锰矿联合矿山公司所垄断。75%的产品输出给日本、美国、英国、挪威和法国等。其近几年的产量及出口量参见表1—13和表1—14。

巴西也是世界主要产锰国之一。锰矿石年产量约220万吨。近几年新建了一些厂矿，如特尔莫利瓦斯冶金公司的铁合金厂于1969年投产生产各种合金，其锰铁的生产能力为1550吨。电冶公司在阿腊图建成一座铁合金厂，初期规模年产锰铁和硅铁40,000~45,000吨。1969年在阿马帕地区的斯塔纳