

锰

Meng

冶金工业部长沙黑色冶金矿山设计研究院

锰

主 编

余 邈 贤

编 辑

吴蔚钰

齐国明

王化文

顾 琦

周游江

梁盛超

肖和宽

刘超群

冶金工业部长沙黑色冶金矿山设计研究院

内 容 提 要

本书共十篇,较系统地介绍了锰的性质和各种用途、国内外锰矿地质资源、陆地锰矿开采与海洋锰结核开发技术及前景、机械选锰、火法富集、化学处理、烧结球团、冶炼电解和电池轻化工用锰等概况、生产过程与指标;各行业对锰矿石的技术要求和各种产品标准;各种技术经济指标与方案比较实例及附表。

本书可供从事锰矿勘探、开采、选矿、烧结、冶炼及锰系轻化工的工程技术人员和管理人员以及大专院校师生参考。

锰

(内部资料 注意保存)

冶金工业部长沙黑色冶金设计研究院内部发行
湖 南 湘 阴 印 刷 厂 印 刷

印张787×1092 开本1/16 字数 575 千字

1980年10月印刷

前 言

自我院编写的《锰的生产》一书于1974年由冶金工业出版社出版以来，许多单位要求介绍或编写内容更详细的有关锰的技术书刊。为此，我们于1979年开始收集和整编资料，在冶金工业部和有关兄弟单位的关心和大力支持下，编写了《锰》这本书。

本书立意偏重于矿山及矿石加工部分，但为了使从事矿山工作的同志了解锰矿石在冶金、化工方面的作用和技术要求，故亦介绍了锰的冶炼、轻化工用锰的有关生产过程与技术条件，以利于按不同要求加强品级管理和提高产品质量。

参加本书编写的有：余逊贤（第一、五、六、七、八、九篇及第四篇第一、二、六章），吴蔚钰（第二篇）、齐国明、王化文（第三篇）、顾琦、周游江、梁盛超、肖和宽（第四篇）、刘超群（第十篇）。本书选、烧、冶、技经部分分别为何燧生、李希超、晏文星、赵则铭初审，全书由王志明、周宏富、任世熙审校。

在本书编写中，得到湘潭、桃江、玛瑙山、遵义、八一、木圭、大新等锰矿，上海、新余、遵义、吉林等铁合金厂，长沙、遵义、湘潭、上海、广州等化工厂、电化厂、电池厂和有关院所的大力支持并提供了大量资料，在此表示感谢。

但由于我们水平有限，本书缺点错误在所难免，敬希读者批评指正。

编 者

1980年9月于长沙

目 录

第一篇 总 论	(1)
第一章 锰的物理化学性质与工业类型	(1)
第一节 锰的发展史	(1)
第二节 锰的物理化学性质	(2)
第三节 工业用锰矿石的类型	(5)
第二章 锰的主要用途及其技术要求	(9)
第一节 冶金用锰	(9)
第二节 化工用锰	(22)
第三章 锰矿石的需要量	(29)
第一节 锰消耗量与钢产量的关系	(29)
第二节 锰矿石需要量的计算	(31)
第二篇 国内外锰矿资源及地质特征	(36)
第一章 我国锰矿床类型及资源特点	(36)
第一节 我国锰矿床主要工业类型	(36)
第二节 我国锰矿资源特点	(40)
第二章 我国主要锰矿床地质特征	(43)
第一节 沉积型锰矿床	(43)
第二节 沉积变质型锰矿床	(58)
第三节 风化型锰矿床	(64)
第四节 热液型锰矿床	(68)
第三章 国外锰矿资源及地质特征	(71)
第一节 国外锰矿资源及分布	(71)
第二节 国外主要锰矿床类型	(73)
第三节 国外主要锰矿床地质特征	(76)
第三篇 锰矿石的开采	(85)
第一章 我国锰矿石的开采	(85)
第一节 锰矿石的露天开采	(85)
第二节 锰矿石的地下开采	(87)

第三节 堆积氧化锰矿石的水力开采	(104)
第二章 国外锰矿开采概况	(116)
第一节 总 论	(116)
第二节 南非的锰矿开采	(119)
第三节 苏联的锰矿开采	(122)
第四节 澳大利亚的锰矿开采	(124)
第五节 加蓬的锰矿开采	(125)
第三章 海洋采锰	(126)
第一节 概 论	(126)
第二节 海洋采锰技术	(128)
第三节 海洋采锰实例	(131)
第四节 海洋采锰装置的发展趋势	(134)
第四篇 锰矿石的机械选矿	(136)
第一章 锰矿石的洗矿	(136)
第一节 锰矿石的可洗性	(136)
第二节 堆积锰矿石的洗矿	(137)
第三节 锰帽型氧化锰矿石的洗矿	(138)
第四节 松软锰矿石的洗矿	(140)
第五节 碳酸锰矿石的洗矿	(141)
第六节 槽式洗矿机的性能	(142)
第七节 国外锰矿石的洗矿	(143)
第二章 锰矿石的重力选矿	(145)
第一节 跳汰和摇床选锰	(145)
第二节 重介质选锰	(151)
第三章 锰矿石的强磁选	(159)
第一节 粗颗粒强磁选机选锰在国内的应用	(159)
第二节 中颗粒强磁选机	(162)
第三节 细颗粒强磁选机	(166)
第四章 锰矿石的浮选	(167)
第一节 概 述	(167)
第二节 锰矿浮选在国内的应用	(168)
第三节 国外锰矿浮选实例	(169)
第四节 国外锰矿浮选的新发展	(172)
第五章 锰矿石焙烧磁选	(173)
第一节 概 述	(173)
第二节 还原焙烧磁选原理	(174)

第三节	还原温度与还原剂的选择	(175)
第四节	炉型的选择	(177)
第五节	焙烧磁选流程	(185)
第六节	国外锰矿石焙烧磁选实例	(185)
第六章	锰矿石的中性焙烧	(190)
第一节	碳酸锰矿石的焙烧机理	(190)
第二节	碳酸锰矿石焙烧烧损率的分析与计算	(191)
第三节	碳酸锰矿石焙烧的工艺过程与设备	(193)
第四节	硫化锰矿的氧化焙烧	(195)
第七章	其它选矿方法	(195)
第一节	磁流体选锰	(195)
第二节	直接还原—选矿法	(197)
第五篇	锰矿石的火法富集	(201)
第一章	火法富集的基本原理	(201)
第一节	概 述	(201)
第二节	锰、铁、磷的选择性还原	(203)
第三节	其它化合物的还原	(204)
第二章	火法富集的技术条件与富锰渣标准	(205)
第一节	冶炼对锰矿石的技术要求	(205)
第二节	富锰渣标准	(207)
第三章	富锰渣的性能与应用范围	(210)
第一节	富锰渣的化学成份和矿物组成	(210)
第二节	富锰渣的物理性能	(212)
第三节	富锰渣的应用范围	(214)
第四章	富锰渣的生产	(216)
第一节	生产流程	(216)
第二节	高炉富锰渣	(217)
第三节	电炉富锰渣	(219)
第六篇	锰矿石的化学处理	(223)
第一章	贫锰矿的连二硫酸钙处理法	(223)
第一节	概 述	(223)
第二节	反应机理	(224)
第三节	连二硫酸钙法的工艺流程与指标	(225)
第四节	国外贫锰矿石的连二硫酸钙处理法	(228)
第二章	软锰矿的二氧化硫吸收法	(231)

第一节 概 述	(231)
第二节 用软锰矿吸收有色冶炼厂烟气中的二氧化硫生产金属锰	(232)
第三节 用软锰矿吸收硫酸厂尾气中的二氧化硫生产硫酸锰	(235)
第四节 用锰结核吸收沸腾炉产生的二氧化硫生产电解二氧化锰	(238)
第三章 锰矿石的细菌浸取	(242)
第一节 概 述	(242)
第二节 细菌浸取的机理	(242)
第三节 硫锰矿石的细菌浸取	(243)
第四节 铁锰矿石的细菌浸取	(247)
第四章 锰矿石的其它化学处理方法	(248)
第一节 二氧化硫—焙烧—水浸法	(248)
第二节 还原焙烧—氨浸法	(249)
第三节 氯化法	(250)
第四节 电解废液和铁盐浸出法	(251)
第五节 锰矿石的化学法脱磷	(251)
第七篇 锰矿粉的造块	(256)
第一章 锰矿粉的烧结	(256)
第一节 锰矿烧结过程的物理化学变化	(256)
第二节 锰矿烧结的特点	(258)
第三节 锰矿烧结对原料的要求	(259)
第四节 锰矿烧结工艺过程	(260)
第五节 锰矿烧结的点火	(261)
第六节 锰烧结矿的冷却	(261)
第七节 高碱度锰烧结矿	(264)
第八节 氧化锰矿粉的烧结	(266)
第九节 碳酸锰矿粉的烧结	(269)
第十节 铁锰矿粉的烧结	(271)
第十一节 松软锰矿粉的烧结	(274)
第二章 锰矿球团	(274)
第一节 概 述	(274)
第二节 锰精矿球团焙烧	(275)
第三节 锰矿粉的压团	(278)
第四节 碳酸化球团	(280)
第三章 国外锰矿烧结球团概况	(282)
第一节 国外锰矿烧结	(282)
第二节 国外锰矿球团	(284)

第八篇 锰的冶炼.....(291)

第一章 高炉锰铁的冶炼.....(291)

第一节 锰铁标准.....(291)

第二节 高炉锰铁冶炼原理.....(293)

第三节 原料条件对锰铁的影响.....(295)

第四节 高炉锰铁的生产.....(299)

第二章 电炉碳素锰铁的冶炼.....(304)

第一节 性质与用途.....(304)

第二节 对原料的要求.....(305)

第三节 生产方法.....(306)

第三章 锰硅合金的冶炼.....(308)

第一节 标准与用途.....(308)

第二节 冶炼原理.....(310)

第三节 对原料的要求.....(310)

第四节 生产方法.....(312)

第四章 中低碳锰铁的冶炼.....(313)

第一节 标准与用途.....(313)

第二节 冶炼原理.....(315)

第三节 对原料的要求.....(316)

第四节 生产方法.....(319)

第五章 金属锰的冶炼.....(320)

第一节 电硅热法生产金属锰.....(321)

第二节 电解锰的生产.....(323)

第九篇 电池和轻化工用锰的生产.....(331)

第一章 电池用二氧化锰.....(331)

第一节 电池用锰概况与锌锰电池的机理.....(331)

第二节 天然二氧化锰.....(333)

第三节 电解二氧化锰.....(337)

第四节 化学二氧化锰.....(342)

第二章 轻化工用锰的生产.....(347)

第一节 轻化工用锰矿石的类型与特点.....(347)

第二节 硫酸锰的生产与对锰矿石的技术要求.....(348)

第三节 高锰酸钾的生产与对锰矿石的技术要求.....(351)

第四节 人造碳酸锰的生产与对锰矿石的技术要求.....(354)

第五节 硝酸锰的生产与对锰矿石的技术要求.....(357)

第六节 氯化锰的生产与对锰矿石的技术要求·····	(358)
第三章 锰粉的制备·····	(360)
第一节 概 述·····	(360)
第二节 锰粉的加工过程·····	(360)
第三节 主要设备型号与选择·····	(361)
第四节 生产实例·····	(364)
第十篇 技术经济·····	(366)
第一章 锰矿产品的方案比较·····	(366)
第一节 确定锰矿产品方案的原则·····	(366)
第二节 产品方案比较方法·····	(368)
第三节 锰矿加工处理方案比较与计算·····	(371)
第二章 锰矿采矿、选矿、烧结及锰粉加工生产主要技术经济指标·····	(376)
第一节 锰矿采矿主要技术经济指标·····	(377)
第二节 锰矿焙烧、烧结主要技术经济指标·····	(378)
第三节 锰粉加工主要技术经济指标·····	(380)
第三章 锰铁合金及富锰渣冶炼主要技术经济指标·····	(381)
第一节 高炉锰铁冶炼主要技术经济指标·····	(381)
第二节 电炉锰质合金冶炼主要技术经济指标·····	(383)
第三节 金属锰冶炼主要技术经济指标·····	(386)
第四节 高炉富锰渣冶炼主要技术经济指标·····	(387)
第四章 世界锰矿石的需求与价格·····	(388)
第一节 世界锰矿石的需求与展望·····	(388)
第二节 市场贸易与价格·····	(389)
附 表	
附表一 自然界含锰矿物表·····	(389)
附表二 国内外锰矿品级与主要化学成分·····	(393)
附表三 锰矿产品价格·····	(401)

第一篇 总 论

第一章 锰的物理化学性质与工业类型

第一节 锰的发展史

锰是1770年由维也纳人考恩从含水软锰矿中发现的〔1〕, 1771年瑞典化学家舍勒在软锰矿中鉴定出这个新的元素—锰〔2〕, 1774年制得锰与铁的合金, 而且舍勒等对由软锰矿中制取金属锰进行了首次详尽的研究。

1807年, 约翰焙烧碳酸锰制得了氧化锰, 并将氧化锰放在衬有木炭的坩埚中, 用煤和油还原成金属, 并在硼砂中重熔提纯。1834年贝尔蒂尔, 用类似的方法制得了金属锰, 尔后罗斯特等在焙烧的石灰坩埚中, 用木炭还原红色的 Mn_3O_4 , 从而获得了或多或少被炭强烈饱和的金属锰。1836年德国普里格尔首次获得了含锰80%的锰铁; 1863年格尔斯哥的凤凰铸造厂的亨德宗, 在平炉中用碳酸锰、铁的氧化物和木炭粉炼出含锰17~36%的镜铁。1866年普里格尔用10公斤软锰矿, 21公斤木炭, 1公斤镜铁 (10% Mn), 在两只坩埚中经10小时熔炼, 各制得含锰80%的锰铁。1868年普尔塞尔将此法传到了法国的泰尔努瓦, 1875年在泰尔努瓦跨出了大规模工业性生产锰铁的关键性一步, 同时在高炉内首先炼得锰铁。普尔塞尔在每天消耗40吨焦炭的高炉中, 成功地炼出了含锰60%、70%、80%的锰铁。1882年英国海特菲尔特制成了含锰12%、碳1.2%的锰钢, 至1885年并已用于制作挖泥斗、钢轨、钢盔和保险柜等。与此同时过锰酸盐的应用也在发展, 主要是作为氧化剂和净化剂, 1886年法国勒克郎歇发现二氧化锰能在于电池中起到去极化作用, 从而奠定了锰在非冶金方面的应用基础。

1890年西蒙用氧化锰、萤石的混合料, 引入电热法, 获得了含Mn84%、Fe8%、C7.1%及Si0.20%的电炉锰铁。1905年利姆用欠量的碳还原硼酸锰, 以制取低碳锰铁, 1908年用两步法生产含炭1~2%的中碳锰铁。

十九世纪末至二十世纪初, 首先用铝作还原剂, 进行了含炭量很低的锰的工业性生产。此后数十年中又出现了更加先进的电炉硅热法和电解锰。

1856年底吹酸性转炉炼钢法和1864年平炉炼钢法发明后才发现锰在炼钢工业中具有的重要作用〔3〕。此后, 锰就成为黑色冶金工业中不可缺少的原料, 同时也广泛应用于其他工业部门。

埃及人和古代罗马人很早就知道把氧化锰作为改变玻璃颜色的色彩, 极少量的氧化锰可把玻璃的淡青色变成无色, 稍增加一些数量的锰可使玻璃从玫瑰紫色变成棕色甚至黑色。中国古代用锰也是从磁器着色开始的, 如浙江吴须青色彩料, 驰名中外, 其彩料的主要成分就是锰、钴等〔4〕。

从我国冶金史发展来看，在战国时的铁箭就发现含有0.15%左右的锰，秦汉、南北朝的出土钢件中含锰达0.25~0.6%。但是锰作为一种合金化元素有意的加入钢铁中去，那还是以后的事。玛瑙山遗留的古代炉渣是明代提取金、银的遗物，说明当时对锰并没加以利用。我国锰矿开发最早是1914年的湖南裕生锰矿^[5]（即今湘潭锰矿），当时土法开采每年产2万吨左右，外销日本。

解放后，我国的锰矿开采和锰铁的冶炼才得到很快的发展，基本上满足了国民经济发展的需要。

第二节 锰的物理化学性质

一、物理性质

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约为0.1%^[6]，占已知元素含量的第十五位。

锰是属铁族元素即第七族元素，因此，锰的地球物理化学性质与铁相似，但锰的化学活动顺序在铁的前面，故其活动性比铁强^[7]，纯锰具有如下性能^{[8][9]}：

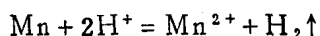
原子序数	25
原子量	54.94
同位素	⁵⁵ Mn
空间晶格	α、β、γ、δ型
密度	7.43克/立方厘米(20℃)
熔点	1244℃
沸点	2150℃
比热	0.115卡/克·℃(20℃)
熔解热	63.7卡/克
线胀系数	$37 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ (0~100℃)
电阻系数	185×10^{-6} 欧·厘米·℃(20℃)
电阻温度系数	$1.7 \times 10^{-3}/^{\circ}\text{C}$
磁化率	9.9×10^{-6} 立方厘米/克(18℃)
液态锰蒸汽压	0.1大气压(1750℃) 0.5大气压(2019℃) 1.0大气压(2150℃)

二、化学性质^[10]

锰在自然界中均呈化合物存在。其中可供工业利用的大部分是锰的氧化物和碳酸盐矿物。最重要的锰矿物列如表1-1-1。

锰在外形上也与铁相似，粉状的锰是灰色的，块状的锰则具有银白色的金属光泽。

锰的还原性能强，故易溶于稀酸而放出氢：

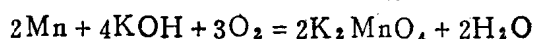


最 重 要 的 锰 矿 物

表1-1-1

类别	矿物名称	化 学 分 子 式	晶系	颜色	比 重	莫氏硬度	矿物的结构或构造
氧 化 锰 矿 物	软 锰 矿	MnO_2	四方	钢灰至 黑色	4.3~5	2~5	放射状、叶片状、 粒状、鳞状、网 脉状等集合体
	硬 锰 矿	$m\text{MnO} \cdot \text{MnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	单斜	黑、灰 黑	3.7~4.7	4~6	胶状、环带状、粒 状、结核状等集 合体
	偏 锰 矿 酸	$\text{MnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$		黑、褐 色	2.3~3	2~3	非晶质胶状，疏松 结晶不好的块状 等
	水 锰 矿	$\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	单斜	暗钢灰 色	4.2~4.4	3.5~4	鲕状、柱状、隐晶 状、块状集合体
	褐 锰 矿	Mn_2O_3	四方	灰黑色	4.7~5	6~6.5	粒状、隐晶质集合 体
	黑 锰 矿	Mn_3O_4	正方	黑 色	4.7~4.9	5~5.5	粒 状
碳 酸 盐 矿 物	菱 锰 矿	MnCO_3	三方	粉红至 白色	3.3~3.7	3.5~4.6	块状、鲕状、肾状、 粒状等集合体
	锰方解石	$(\text{Ca}, \text{Mn}) \text{CO}_3$	三方	白至浅 粉红色	2.7~3.8	3.5~4.5	粒状、致密块状、 鲕状等
	锰菱铁矿	$(\text{Mn}, \text{Fe}) \text{CO}_3$	三方	灰至白 色	3.5~3.7	3.5~4.5	细粒块状
硫 化 矿 物	硫 锰 矿	MnS	等轴	深绿、 钢灰	3.9~4.1	3.5~4	粒状、致密块状
	褐硫锰矿	MnS_2	等轴	浅灰黑	3.4~3.5	4	
硅 酸 盐 矿 物	蔷薇辉石	$\text{MnO} \cdot \text{SiO}_2$	三斜	粉红色	3.4~3.7	5~5.5	致密状、粒状
	钙蔷薇辉石	$(\text{Ca}, \text{Mn}) \text{SiO}_2$	三斜	白、浅 粉红	3.1~3.4	5.5~6	粒状、放射柱状
	锰橄榄石	$2\text{MnO} \cdot \text{SiO}_2$	斜方	灰、浅 红	3.9~4.1	5.5~6	
	锰石榴子石	$3\text{MnO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2$		浅黄至 深红			
硼 酸 盐 物	锰方硼石	$\text{Mn}_3(\text{B}_7\text{O}_{12})\text{OCl}$	等轴	白、灰 淡红色	3.48~3.49	7	变鲕状、变豆状集 合体

锰在有氧化剂存在下，还能同熔融的碱作用而生成锰酸盐：



块状锰在空气中仅表面上变暗，即使加热也没有显著的变化。但粉末状锰在空气中加热

时可燃烧,生成 Mn_3O_4 。卤素在加热时与锰直接作用而生成 MnX_2 ,氮在 $1200^{\circ}C$ 以上与锰化合生成 Mn_3N_2 ,熔融的锰溶解碳后形成 Mn_3C ,锰与硫共热可形成 MnS ,但锰不与氢作用。

锰原子核外的 $3d^54s^2$ 电子都能参加化学反应,但常见的氧化态有 $+2$ 、 $+3$ 、 $+4$ 、 $+6$ 、 $+7$ 等几价,其相应的氧化物和氢氧化物如表1-1-2。

锰的各价氧化物的性质

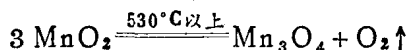
表1-1-2

价数	2	3	4	6	7
氧化物	氧化锰 (MnO)	三氧化二锰 (Mn_2O_3)	二氧化锰 (MnO_2)	锰酸酐 (MnO_3)	高锰酸酐 (Mn_2O_7)
氢氧化物	氢氧化锰 [$Mn(OH)_2$]	三氢氧化锰 [$Mn(OH)_3$]	四氢氧化锰 [$Mn(OH)_4$]	锰酸 (H_2MnO_4)	高锰酸 ($HMnO_4$)
酸碱性	碱性增强 ←		两性	酸性增强 →	

这些氧化物中, MnO 、 Mn_2O_3 和 MnO_2 都不溶于水。 Mn_2O_7 很不稳定,在 $0^{\circ}C$ 就会分解。各种氧化态时酸碱性是随着氧化数的升高,碱性减弱,酸性增强。因锰的氧化数升高,半径减小,电荷增加,所以锰对氧的吸力增加,使氧对氢的吸力相对减弱,容易放出 H^+ ,故酸性增大。各价锰的性质分述如下:

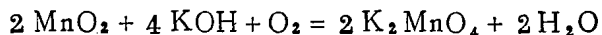
四价锰(Mn^{4+})

MnO_2 是四价锰(Mn^{4+})最稳定的化合物,不溶于水,但在空气中加热到 $530^{\circ}C$ 放出氧:

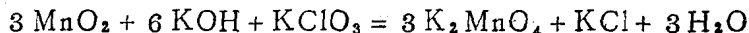


MnO_2 为四价锰的化合物,处于中间价态,所以它既具有氧化性又有还原性。

MnO_2 在碱性条件下被氧化为 $+6$ 价锰,把 MnO_2 和 KOH 或 K_2CO_3 在空气中加热共熔,可被氧化为可溶于水的绿色锰酸钾熔体,把熔体溶于水后,可从其中析出锰酸钾(K_2MnO_4)晶体:



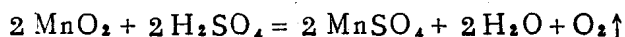
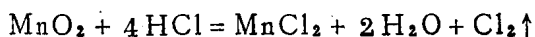
反应中的氧可以用 $KClO_3$ 或 KNO_3 一类氧化剂来代替空气中的氧:



MnO_2 有较强的氧化能力,与还原剂作用它被还原为二价锰(Mn^{2+})



MnO_2 与浓盐酸或浓硫酸加热到 $110^{\circ}C$ (与冷的浓硫酸不起反应)时发生下列反应:



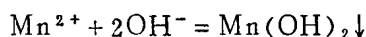
MnO_2 和酸作用与其它一般氧化物与酸作用的情况不一样是由它的强氧化性决定的。

MnO_2 及其相应的水合物 $\text{Mn}(\text{OH})_4$ 或 $\text{MnO}(\text{OH})_2$ 是两性化合物,但其酸性和碱性都很弱,它们都难溶于水。

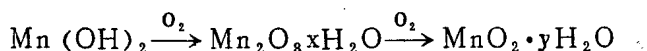
四价锰盐是极不稳定的,例如兰色固体四氟化锰(MnF_4)在室温下能徐徐分解为 MnF_3 和 F_2 , $\text{Mn}(\text{SO}_4)_2$ 稍加热,即分解为 MnSO_4 和 O_2 , Mn^{4+} 有很强的氧化性,阴离子与它结合时,往往被 Mn^{4+} 所氧化,而得不到相应的四价锰盐。

二价锰 (Mn^{2+})

二价的锰的氧化物是一氧化锰(MnO)为绿色粉末,难溶于水,易溶于酸,与 MnO 相应的水合物 $\text{Mn}(\text{OH})_2$ 是从+2价锰盐与碱溶液作用而制得的:



$\text{Mn}(\text{OH})_2$ 是白色难溶于水的物质,在空气中很快被氧化,而逐渐变成棕色的 MnO_2 的水合物:

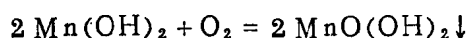
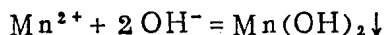


二价的锰盐除 MnS 、 MnCO_3 、 $\text{Mn}(\text{NH}_4)\text{PO}_4$ 等外,大多数的锰盐如 $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{MnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 等易溶于水,在水溶液中有微弱的水解作用,锰盐溶液呈粉红色,此乃 Mn^{2+} 的颜色。

二价锰(Mn^{2+})在酸性溶液中很稳定,只有强氧化剂如 NaBiO_3 或 PbO_2 能将其氧化为 MnO_4^- ,使溶液呈紫红色。例如在 HNO_3 溶液中 Mn^{2+} 与 NaBiO_3 反应如下:



二价锰在碱性介质中很容易被氧化,首先生成白色 $\text{Mn}(\text{OH})_2$ 沉淀,然后被空气中的氧化成棕色的 $\text{Mn}(\text{OH})_4$ 或 $\text{MnO}(\text{OH})_2$



六价锰 (Mn^{6+})

六价锰的化合物中,比较稳定的是锰酸盐,如锰酸钾(K_2MnO_4)。钾酸及其氧化物都是极不稳定的,锰酸盐溶于水后,只有在PH值大于13.5溶液中才是稳定的,在中性或酸性溶液中瞬间即沉淀出 MnO_2 :



七价锰 (Mn^{7+})

七价锰化合物中以高锰酸盐最稳定,如高锰酸钾(KMnO_4)。高锰酸(HMnO_4)只能存在于稀溶液中,浓缩后即分解生成 MnO_2 和 O_2 。 Mn_2O_7 只有在 0°C 以下才是稳定的,在室温下就爆炸分解为 MnO_2 和 O_2 。

第三节 工业用锰矿石的类型

根据矿石中的主要成分和工业用途的不同,锰矿石可按如下的几种方法分类。

一、按锰、铁含量分类

锰和铁是同族元素,常共生在一起,他们都是冶金工业上最主要金属原料,根据工业上

对锰和铁的不同含量和用途，分为三类：

(一) 锰矿石

矿石中有益成分锰和铁的含量以锰为主，铁居次要地位，锰铁比大于1。凡含锰大于30%为富矿；含锰小于30%的贫矿需经选矿提高含锰量以满足工业要求。

(二) 铁锰矿石

矿石中锰和铁都占有相当的数量，以铁含量为主，锰铁比在1以下。锰铁之和不少于30%，其中含锰量不小于10%。这类矿石往往要经过加工处理后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，含锰量仅5~10%。一般用来冶炼含锰生铁和炼铁配料用。

此外，还有含锰灰岩类型矿石。

二、按工业用途分类

锰矿石主要用于冶金工业，其次是化学工业（包括轻工）。故锰矿石又可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的95%^[11]，化学（包括电池）用锰矿石约占5%。

(一) 冶金用锰矿石

冶炼不同品种牌号的锰质合金和钢铁冶炼中直接用锰矿石，对化学成分有不同的要求，根据冶标(YB319-65)供高炉、电炉、平炉冶炼的锰矿石技术条件如表1-1-3。

冶 金 锰 矿 石 标 准 (YB319~65)

表1-1-3

品 级	锰(%)	锰铁比	磷锰比	注
	不 小 于		不 大 于	
一级品	40	7	0.004	(1)高炉、平炉用矿石粒度：焙烧烧结矿200~10毫米，小于10毫米的不超过6%；堆积矿小于5毫米的不超过8%。 (2)电炉用矿石粒度：75~3毫米，大于75毫米不超过20%，小于3毫米不超过5%。 (3)矿石含水不超过6%。
二级品	35	5	0.005	
三级品	30	3	0.006	
四级品	25	2	0.006	
五级品	18	不限	不限	

根据目前的资源条件与冶炼要求，这个标准应作修改。

根据矿石中锰、铁、磷的不同含量和冶炼的实际要求，还可以按锰铁比和磷锰比分为三类^[12]。

1. 低磷低铁锰矿石

凡锰铁比大于或等于5，磷锰比小于或等于0.003者属低磷低铁锰矿石。这类矿石可以直接用于冶炼电炉或高炉锰质合金。

2. 中磷中铁锰矿石

凡锰铁比在3~5, 磷锰比在0.003~0.005属中磷中铁锰矿石。可以用于冶炼高碳锰铁或配矿使用冶炼锰质合金。

3. 高磷高铁锰矿石

凡锰铁比小于3, 磷锰比大于0.005者属高磷高铁锰矿石。高磷高铁锰矿石不能直接用于冶炼锰铁合金, 往往采用两步法冶炼, 第一步炼制成低磷低铁富锰渣, 第二步再冶炼锰质合金。

锰铁比在3~1的低磷高铁锰矿石, 可以搭配冶炼锰质合金或冶炼镜铁。对于高磷低铁锰矿石, 需进行脱磷处理或搭配低磷矿石方能冶炼出合格的锰质合金。

(二) 化工用锰矿石

化工用锰矿石包括化学工业和轻工业用锰。其用途非常广泛, 故对矿石的要求不一 (见本篇第二章)。这里只介绍总的矿石技术条件。

1. 化工用锰

化工用锰包括锰矿石、锰子砂和锰粉, 根据国内使用的情况, 其技术条件如表1-1-4。

化工用锰矿石、子砂、锰粉技术条件

表1-1-4

品 级	主要化学成分 (%)			粒 度 (毫米)		
	MnO ₂	Fe	SiO ₂	锰 矿 石	锰 子 砂	锰粉(目)
一级品	80~85	≤0.5	≤5	200~0	20~0	-120
二级品	75~79	≤3.0		200~0	20~0	-120
三级品	70~74	≤4.0		200~0	20~0	-120
四级品	65~69	≤5.0		200~0	20~0	-120
五级品	60~65	—		200~0	20~0	-120
六级品	50~59	—		200~0	20~0	-120

锰矿石的1~4级品可以直接制成锰粉; 5~6级品经重选制成子砂, 再由子砂制成锰粉。

另外, 含锰20%左右的碳酸锰矿石粉碎至80~100目, 作为生产电解锰、硫酸锰等二价锰盐的原料。

2. 电池用锰

电池用锰矿石、子砂 (经洗选后的精矿) 和锰粉, 根据冶金工业部(61)冶亥地字 685 号文和1964年修改指示, 并根据多年实用的标准列如表1-1-5。

国外冶金锰的品级标准参见附表2, 国外生产的化工锰矿石 (包括电池锰) 如苏联的恰图拉矿区、加蓬的摩安达矿、加纳的恩苏塔矿 (Nsuta)、巴西的莫罗矿、摩洛哥的伊米尼矿、南非锰矿等^{[13][14]}规模较大。

苏联电池锰矿石年产2万吨左右, 要求含MnO₂在80%以上。