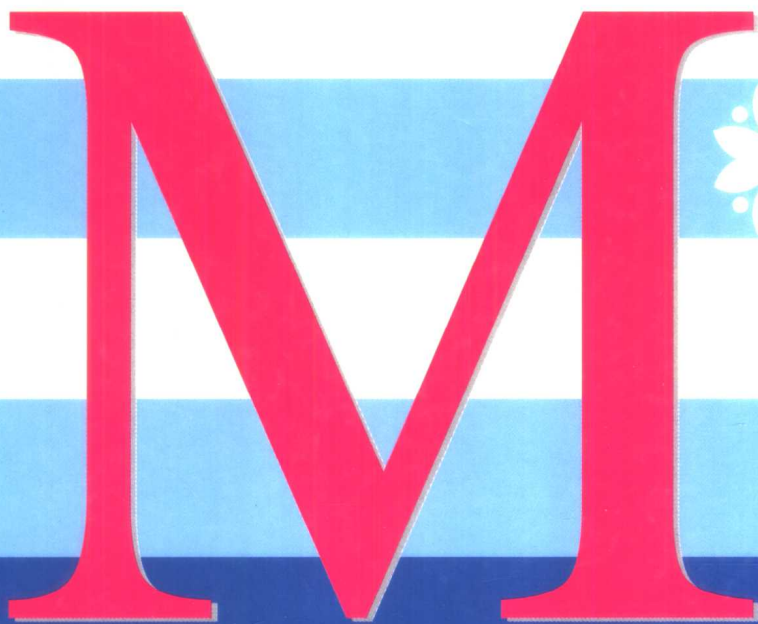


METALLURGY OF MANGANESE



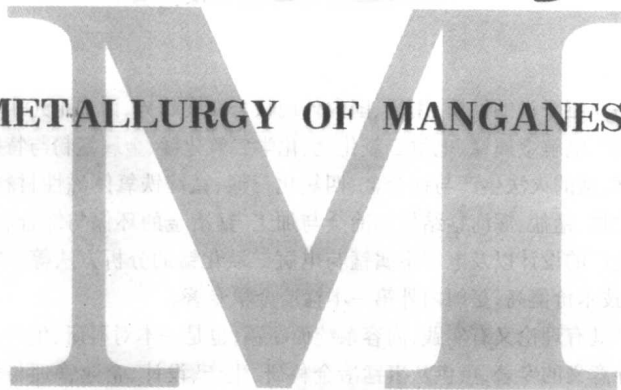
锰冶金学

谭柱中 梅光贵 李维健 编著
曾克新 梁汝腾 曾湘波

中南大学出版社

锰冶金学

METALLURGY OF MANGANESE



谭柱中 梅光贵 李维健 编著
曾克新 梁汝腾 曾湘波

中南大学出版社



图书在版编目(CIP)数据

锰冶金学/谭柱中等编著. —长沙:中南大学出版社,
2004. 9

ISBN 7-81061-689-7

I. 锰... II. 谭... III. 炼锰 IV. TF792

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2004)第 099191 号

锰冶金学

谭柱中 梅光贵 李维健 编著
曾克新 梁汝腾 曾湘波

☐ 责任编辑 李宗柏

☐ 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:0731-8876770

传真:0731-8710482

☐ 经 销 湖南省新华书店

☐ 印 装 湖南省地质测绘印刷厂

☐ 开 本 880×1230 1/32 ☐ 印张 29.625 ☐ 字数 783 千字

☐ 版 次 2004 年 9 月第 1 版 ☐ 2004 年 9 月第 1 次印刷

☐ 书 号 ISBN 7-81061-689-7/TF·028

☐ 定 价 86.00 元

图书出现印装问题,请与经销商调换

内 容 简 介

本书介绍了锰的性质、用途、国内外现状与发展趋势,详细论述了锰矿的开采、选矿、电解金属锰、电解二氧化锰、化学二氧化锰、金属锰粉与特殊要求的金属锰、锰的火法生产与锰合金、四氧化三锰、锰锌铁氧体磁性材料、锂锰复合氧化物、锰盐、深海锰结核的冶金与加工、锰冶金的环保与综合利用、电解金属锰厂的设计以及电解金属锰与电解二氧化锰的分析方法等。本书系统性强,技术价值高,是国内外第一本锰冶金学专著。

本书既有理论又有实践,内容系统而新颖,也是一本对科研、生产和教学具有指导意义的专著,可供从事锰冶金科研、生产、设计、企业管理与教学等人员学习与参考。

序

到 20 世纪末,我国锰矿资源具有经济价值的地质储量达到 3.02 亿吨,在全球占第七位。其特点是贫矿多、杂矿多、矿层薄、矿物嵌布粒度细、难采、难选,富矿严重短缺,氧化矿只占 34.50%,含锰平均品位 24.56%,碳酸锰矿点 66.50%,含锰平均品位 21.14%,成品矿锰品位平均不到 30%,与国际商品级富锰矿石($w_{Mn} \geq 44\%$)比较相距甚远,这是影响我国锰业发展和矿石自给的制约因素。

多年来我国从事锰业开发利用的科技工作者立足于锰矿资源的特点,在“找富矿、贫变富、深加工”发展我国锰业的“九字”方针的指引下,经过十多年的艰苦努力,研究成功了许多具有自己知识主权的新工艺、新技术、新材料、新设备,使我国在贫锰矿石深加工方面获得了很大发展。目前,我国锰铁合金、电解金属锰、电解二氧化锰、四氧化三锰和系列锰盐制品($MnSO_4$, $MnCO_3$, $KMnO_4$, $MnCl_2$ 等)无论是产量还是质量都已居世界前列,已成为全球锰矿深加工产品品种最全、产量最大的锰制品生产大国。

为了总结我国锰矿石开发和深加工方面的技术进步和取得的成绩,中南大学梅光贵教授和全国锰业技术委员会谭柱中教授等具有多年科研、教学、生产、设计丰富经验的专家、学者编写了这本《锰冶金学》,这是我国锰业界的一件大喜事,谨表祝贺。

本书论及范围广,包括了锰的发展历史、锰的物理化学、采矿、选矿、电解金属锰、金属锰粉、电解二氧化锰、四氧化三锰、工厂设计、环境保护以及化学分析等等,既有丰富的生产实践,又有适度

的理论概括,是一部反映国内外锰业发展现状的学术专著,有利于促进我国锰业的科学技术进步,为进一步开发我国锰矿资源,不断增加深加工产品品种、提高产品质量,使我国成为全球锰制品的生产强国起到积极的作用。

中国工程院院士

何建善

2004年6月8日

前 言

锰在国民经济中具有重要的战略意义,但目前国内外锰冶金学方面的著作较少,其杂志与资料也不多,《锰冶金学》专著的出版,为从事锰冶金的人员提供了重要的系统资料。书中除对传统的锰生产内容作了较详细的介绍之外,还根据目前国内外科技的发展与市场的需要,叙述了锰锌铁磁性材料、锂锰复合氧化物、深海锰结核的冶金与加工、四氧化三锰、金属锰粉等较新内容。为了适应清洁生产的要求,还介绍了有关环境保护与三废治理的工艺与技术。

本书由从事锰冶金科研、生产、设计与教学工作数十年的专家教授编著,该书的出版将对我国的锰冶金事业有所贡献,对从事锰冶金工作者有所帮助。

该书由梅光贵、谭柱中策划、构思与运作,由梅光贵、彭容秋审阅、修改与定稿。本书内容的编著人员为:第1章谭柱中、谭蓉;第2章李维健、刘敏深、吴子钧;第3章高健民、李维健、黎贵亮、黄冠汉、农德连;第4章曾湘波、陈克龙;第5章梅光贵、谭柱中、周元敏、周柳霞、梁汝腾、石朝军;第6章谭柱中、银槐、刘建军、谭蓉;第7章张文山、梅光贵、钟竹前、刘荣义;第8章陈飞宇、曾克新;第9章杨声海、唐谟堂;第10章彭忠东、胡国荣;第11章陈飞宇、曾克新;第12章蒋训雄;第13章曾湘波;第14章梁汝腾;第15章田宗平。

本书在编著过程中得到了中南大学学校领导、冶金科学与工程

学院及重冶研究所、中南大学出版社以及全国锰业技术委员会、湖南特种金属材料厂与广西大锰锰业有限公司的大力支持与鼓励，在此一并表示谢意。

由于作者水平有限、时间仓促，书中难免有不足与错误之处，敬请广大读者批评指正。

梅光贵 谭柱中

2004年6月18日

目 录

1 绪 论	(1)
1.1 概 述	(1)
1.2 锰的性质和用途	(5)
1.2.1 锰的物理性质	(5)
1.2.2 锰的化学性质	(6)
1.2.3 锰的物理化学特性	(8)
1.2.4 锰的用途	(9)
1.3 锰的化合物	(16)
1.3.1 锰的氧化物	(16)
1.3.2 锰的氢氧化物	(22)
1.3.3 锰 盐	(23)
1.4 国内外金属锰业的现状与需求	(26)
2 国内外锰矿资源及其开采	(30)
2.1 国内外锰矿资源的分布及特点	(30)
2.1.1 锰矿资源的分布	(30)
2.1.2 国外锰矿大型矿床	(33)
2.2 我国锰矿资源的分布及特点	(44)
2.2.1 我国锰矿资源分布	(44)
2.2.2 我国各地区的锰矿床	(57)
2.3 国外锰矿石开采现状	(93)
2.3.1 国外锰矿石开采技术概况	(93)

2.3.2	国外几个主要产锰国家锰矿石的开采方式及锰矿 采矿技术状况	(94)
2.4	我国锰矿石开采现状	(100)
2.4.1	我国锰矿石开采现状	(100)
2.4.2	露天开采	(102)
2.4.3	露天水力机械化开采	(106)
2.4.4	地下开采	(106)
2.4.5	我国锰矿床开采技术研究进展	(109)
2.5	我国锰矿业的发展与展望	(111)
3	锰矿石的选矿	(115)
3.1	锰矿石的洗矿	(115)
3.1.1	锰矿石可洗性的评定	(115)
3.1.2	洗矿机械设备	(117)
3.1.3	锰矿石洗矿的工业实践	(119)
3.1.4	国外锰矿石洗矿简介	(128)
3.2	锰矿石的重选	(130)
3.2.1	跳汰法	(130)
3.2.2	摇床选矿	(137)
3.2.3	重介质选矿	(140)
3.3	锰矿石的磁选	(143)
3.3.1	粗颗粒强磁选机	(147)
3.3.2	中颗粒的强磁选机	(157)
3.3.3	细颗粒强磁选机	(162)
3.4	锰矿石的浮选	(165)
3.5	特殊选锰法	(170)
3.5.1	细菌浸锰法	(170)
3.5.2	锰矿石的焙烧	(172)

4 锰的火法冶金与锰铁合金的生产	(184)
4.1 锰矿石的烧结	(184)
4.1.1 锰矿石烧结的目的和特点	(184)
4.1.2 锰矿烧结技术的进步	(187)
4.1.3 锰矿烧结对原料的要求	(188)
4.1.4 锰矿烧结的工艺要求	(189)
4.1.5 锰烧结矿的生产	(193)
4.2 富锰渣的生产	(198)
4.2.1 富锰渣生产的目的和富锰渣的用途	(198)
4.2.2 富锰渣生产方法和工艺流程	(201)
4.2.3 富锰渣冶炼的基本原理	(206)
4.2.4 富锰渣冶炼对原料的要求	(212)
4.2.5 富锰渣的生产	(214)
4.2.6 富锰渣冶炼的有关计算	(222)
4.3 金属锰的火法生产	(230)
4.3.1 铝还原法(铝热法)	(230)
4.3.2 硅还原法(电硅热法)	(231)
4.3.3 冶炼金属锰作业主要生产指标	(234)
4.3.4 冶炼原理及过程	(235)
4.4 锰铁合金生产	(236)
4.4.1 高炉锰铁的生产	(236)
4.4.2 电炉高碳锰铁的生产	(252)
4.4.3 电炉高碳锰铁的技术进步	(261)
4.4.4 中低碳锰铁合金的生产	(262)
4.4.5 锰硅合金	(284)

5 电解金属锰的生产	(315)
5.1 电解金属锰生产的发展、现状、出口量与消费量	(315)
5.1.1 电解金属锰生产的发展与现状	(315)
5.1.2 中国电解锰出口量的变化	(319)
5.1.3 中国国内电解锰的消费量	(320)
5.2 电解金属锰生产方法、工艺流程与原材料的质量要求	(322)
5.3 锰矿的浸出	(324)
5.4 锰浸出液的净化除铁	(325)
5.4.1 水解净化的 pH 值	(326)
5.4.2 水解净化使用的氧化剂	(329)
5.4.3 水解净化除铁	(329)
5.5 锰浸出液净化除重金属	(330)
5.5.1 硫化沉淀法除重金属理论分析	(330)
5.5.2 硫化净化除重金属	(334)
5.6 硫酸锰溶液的电解	(335)
5.6.1 金属锰电解过程阴极电化学反应与电化平衡	(335)
5.6.2 金属锰电解提高电流效率分析	(341)
5.6.3 电解金属锰阳极过程的电化学反应	(349)
5.6.4 金属锰电解的工业生产	(350)
5.7 电解金属锰主要技术指标计算方法	(358)
5.8 电解金属锰的工业生产与试验研究	(360)
5.8.1 电解金属锰的工业生产实例	(360)
5.8.2 电解金属锰试验研究	(370)
5.9 电解金属锰产品标准	(372)

5.9.1	1982 年颁布的电解锰国家标准(GB3418—82, 见表 5-18)	(372)
5.9.2	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/T051—93, 见表 5-21)	(372)
5.9.3	2003 年颁布的电解锰行业标准(YB/T051—2003)	(376)
5.10	电解金属锰生产展望	(376)
6	金属锰粉与特殊要求的金属锰生产	(383)
6.1	金属锰粉的生产	(383)
6.1.1	概 述	(383)
6.1.2	生产方法与工艺流程	(384)
6.1.3	金属锰粉的质量标准	(390)
6.1.4	金属锰粉生产的环保	(390)
6.1.5	电解锰粉生产的安全和卫生	(392)
6.2	低硅电解金属锰	(394)
6.3	钝化金属锰粉	(395)
6.4	脱氢锰	(395)
6.5	增氮金属锰粉	(396)
7	二氧化锰	(401)
7.1	概 述	(401)
7.2	电解二氧化锰(EMD)	(402)
7.2.1	电解 MnO_2 国内外生产的发展与现状	(402)
7.2.2	电解 MnO_2 生产方法及工艺流程	(407)
7.2.3	锰矿的浸出与浸出液的净化	(407)
7.2.4	硫酸锰溶液的电解	(434)

7.2.5	无汞碱锰电池专用 EMD 的要求与研究	(468)
7.2.6	电解 MnO_2 的工业生产与试验研究	(478)
7.2.7	电解 MnO_2 产品标准	(498)
7.2.8	电解 MnO_2 生产的展望	(500)
7.3	化学二氧化锰(CMD)	(501)
7.3.1	化学 MnO_2 的性质与用途	(501)
7.3.2	国内外生产与研究化学 MnO_2 的主要单位及概况	(502)
7.3.3	化学 MnO_2 生产方法与主要化学反应	(504)
7.3.4	化学 MnO_2 产品标准	(515)
7.3.5	化学 MnO_2 产品性能、生产技术的发展与展望	(520)
7.4	活化二氧化锰(AMD)	(523)
7.4.1	活化 MnO_2 的生产方法	(523)
7.4.2	活性 MnO_2 技术的发展与应用	(525)
7.4.3	活性 MnO_2 产品质量指标(表 7-32)	(532)
7.4.4	活性 MnO_2 的生产概况	(533)
8	四氧化三锰的生产	(541)
8.1	概 述	(541)
8.2	四氧化三锰的性质、结构与特点	(542)
8.3	Mn_3O_4 的生产方法	(545)
8.3.1	金属 Mn 法	(546)
8.3.2	高价锰氧化物法	(553)
8.3.3	碳酸锰法	(558)
8.3.4	锰盐(Mn^{2+})法	(560)
8.4	Mn_3O_4 产品的质量标准	(566)
8.5	市场与展望	(570)

9	锰锌铁氧体磁性材料	(575)
9.1	概 述	(575)
9.1.1	磁性材料的分类和组成 ^[1,2]	(575)
9.1.2	软磁铁氧体的组成、性质、用途及发展史	(578)
9.1.3	锰锌软磁铁氧体磁性材料的制备方法	(584)
9.1.4	锰锌软磁铁氧体磁性材料的国内外发展动态及趋势	(586)
9.2	铁氧体制备工艺的理论基础	(589)
9.2.1	固相烧结理论	(589)
9.2.2	多晶结构形成及控制理论 ^[41]	(591)
9.2.3	烧结气氛平衡原理 ^[45~48]	(593)
9.3	陶瓷法生产锰锌软磁铁氧体	(596)
9.3.1	概 述	(596)
9.3.2	陶瓷法原则工艺流程	(596)
9.3.3	配 料 ^[2,51,52]	(597)
9.3.4	球磨与掺杂	(599)
9.3.5	预 烧	(600)
9.3.6	喷雾制粒	(600)
9.3.7	压 坯	(601)
9.3.8	烧 结	(602)
9.4	共沉法制备锰锌软磁铁氧体材料	(603)
9.4.1	概 述	(603)
9.4.2	共沉法的原则工艺流程	(603)
9.4.3	共沉法的基本原理	(603)
9.4.4	制 液	(604)
9.4.5	共沉淀	(604)
9.4.6	共沉法制备铁氧体工艺简介	(606)

9.5 直接法制备锰锌软磁铁氧体材料·····	(606)
9.5.1 概 述 ·····	(606)
9.5.2 直接法的原则流程 ·····	(608)
9.5.3 直接法的理论基础及工艺操作条件·····	(608)
9.5.4 湿法工艺工业试验结果·····	(610)
9.5.5 铁氧体工艺试验结果 ·····	(613)
9.6 产品检验及质量标准 ·····	(614)
9.6.1 软磁材料质量标准简介 ^[73,74] ·····	(614)
9.6.2 $B-H$ 回线的测量 ·····	(618)
9.6.3 低磁通密度下的测量 ·····	(619)
9.6.4 高磁通密度下的测量 ·····	(620)
9.7 市场与展望 ·····	(621)
9.7.1 软磁铁氧体国内生产现状 ^[6,7] ·····	(621)
9.7.2 软磁市场展望 ·····	(623)
10 锂锰复合氧化物 ·····	(630)
10.1 概 述 ·····	(630)
10.2 尖晶石型锂锰复合氧化物(LiMn_2O_4) ·····	(631)
10.2.1 LiMn_2O_4 的结构 ·····	(631)
10.2.2 LiMn_2O_4 的充放电特性·····	(632)
10.2.3 LiMn_2O_4 的姜泰勒效应(Jahn-Teller) ^[11-14] ·····	(634)
10.2.4 高温固相法制备 LiMn_2O_4 的工艺条件 ·····	(638)
10.2.5 化学液相反应法合成锂锰氧(LiMn_2O_4) ·····	(649)
10.2.6 修饰的尖晶石锂锰氧复合物 ·····	(650)
10.3 正交相的锂锰氧复合物(LiMnO_2) ·····	(658)
10.3.1 LiMnO_2 的结构 ·····	(658)
10.3.2 LiMnO_2 的充放电特性 ·····	(659)

10.3.3	LiMnO ₂ 的制备方法	(659)
10.4	其他形式的锂锰复合氧化物	(660)
10.5	锂锰复合氧化物在锂离子电池上的应用及市场展望	(661)
11	锰的化合物及其生产方法	(665)
11.1	概 述	(665)
11.1.1	锰的化合物的应用	(665)
11.1.2	我国锰盐的生产状况和发展趋势	(666)
11.2	硫酸锰	(667)
11.2.1	硫酸锰的性质和用途	(667)
11.2.2	硫酸锰的生产方法	(668)
11.2.3	硫酸锰的质量标准	(678)
11.3	氯化锰	(680)
11.3.1	氯化锰的性质和用途	(680)
11.3.2	氯化锰的生产	(680)
11.3.3	氯化锰的质量标准	(683)
11.4	碳酸锰	(684)
11.4.1	碳酸锰的性质和用途	(684)
11.4.2	碳酸锰的生产	(685)
11.4.3	碳酸锰的质量标准	(690)
11.5	硝酸锰	(691)
11.5.1	硝酸锰的性质和用途	(691)
11.5.2	硝酸锰的生产	(691)
11.5.3	硝酸锰产品质量标准	(693)
11.6	高锰酸钾	(694)
11.6.1	高锰酸钾的性质和用途	(694)
11.6.2	高锰酸钾的生产	(695)