



国家中等职业教育改革发展示范学校重点建设专业教材  
////// 工学结合一体化课程教学改革试点专业用书

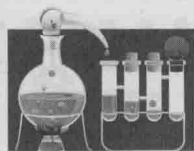
# 锰产品分析

黄凌凌 主 编 ■  
陈 鑫 副主编 ■

MENG  
CHANPIN  
FENXI



化学工业出版社



国家中等职业教育改革发展示范学校重点建设专业教材  
////// 工学结合一体化课程教学改革试点专业用书

# 锰产品分析

黄凌凌 主 编 ■  
陈 鑫 副主编 ■



化学工业出版社

· 北 京 ·

本书是工学结合一体化课程学材，主要内容包括锰产品生产认识、中间控制分析、原料分析、产品分析和综合评价五个学习情境，每个学习情境又分为若干个学习任务，包括锰产品生产认识、化合液中  $\text{Mn}^{2+}$  和  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  的测定、锰矿石中主要组分 ( $\text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{Mn}^{4+}$ 、全 Fe) 的测定、锰产品中微量组分 (P、Si、Cu、Ni、Co) 的测定和企业见习等。本书涵盖了化学分析与仪器分析的基础知识和操作技能，同时代表了锰生产企业化验员岗位的主要工作任务，做到教学与生产实际紧密结合。

本书适用于职业学校工业分析与检验专业在校生的教学，也可作为锰生产企业化学检验工的培训资料。

### 图书在版编目 (CIP) 数据

锰产品分析/黄凌凌主编. —北京: 化学工业出版社,  
2013.6

国家中等职业教育改革发展示范学校重点建设专业教材  
工学结合一体化课程教学改革试点专业用书  
ISBN 978-7-122-17262-4

I. ① 锰… II. ① 黄… III. ① 锰-金属分析-中等专  
业学校-教材 IV. ① O614.7

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2013) 第 091545 号

责任编辑: 窦臻 高钰  
责任校对: 战河红

文字编辑: 刘志茹  
装帧设计: 尹琳琳

出版发行: 化学工业出版社 (北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)

印刷: 北京云浩印刷有限责任公司

装订: 三河市前程装订厂

710mm×1000mm 1/16 印张 6 1/4 字数 119 千字 2013 年 7 月北京第 1 版第 1 次印刷

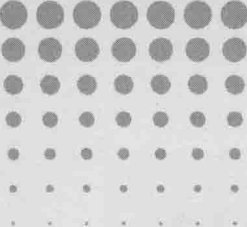
购书咨询: 010-64518888 (传真: 010-64519686) 售后服务: 010-64518899

网址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书, 如有缺损质量问题, 本社销售中心负责调换。

定 价: 19.00 元

版权所有 违者必究



# 前言

## FOREWORD

当今世界科学技术突飞猛进, 知识信息日新月异, 企业对毕业生的综合素质要求越来越高。培养具有基本专业理论知识和熟练操作技能, 适应生产、管理、服务第一线的应用型、技能型人才是职业教育的目标。为了跟上国家职业教育改革的步伐, 我校工业分析与检验专业也加入了“工学结合一体化课程开发”的行列, 在赵志群博士、北京千秋业咨询公司课改专家和企业实践专家的指导下, 结合广西化工、冶金行业的现状和发展情景, 我们筛选了 8 个典型工作任务作为学习领域。各学习领域是按国家职业标准的要求, 从初级工→中级工→高级工排序, 同时关注学生综合职业能力的培养和提升。

我国锰工业的发展虽然起步较晚, 但发展速度很快, 从新中国成立到 2004 年先后经历了三次发展, 生产能力增加到 83.47 万吨/年, 电解锰企业总数达到 121 家。目前, 中国已经成为世界上最大的电解锰生产国, 电解二氧化锰 (EMD) 工业的生产规模与实际生产量和出口量已跃居世界之首, 我国也是世界上生产锰盐最多的国家, 产量与品种均居世界第一。广西大新下雷锰矿床是中国锰矿资源最丰富的地区, 广泛分布于全区 48 个县市, 已探明储量位居全国第一, 约占全国总储量的 38%, 而广西钦州港超越天津港成为中国最大的锰矿进口口岸和新的锰矿集散中心。集采、选、冶于一体的中信大锰矿业有限责任公司是锰

系列产品生产与研发的大型企业集团，与我校合作多年，为其培养了合格的化学检验工 300 多人。可见，锰系列产品生产工业具有较好的发展前景。

《锰产品分析》(工作页) 根据技工院校的培养目标，以能力为本位，以工作过程为导向，以项目课程为主体，采用工学一体化的教学模式，并将国家初、中、高级化学检验工职业资格考核知识点有机地结合到实践中，边做边学边总结，提高学生自主学习、沟通协作、分析解决问题的能力，培养学生严谨、求实、公正的职业意识，为今后工作打下坚实的基础。

本书具有以下特点：

1. 以学生就业为导向，以化学检验工基本技能任务为引领，以国家职业标准为基本依据。

2. 在结构上，结合企业工作岗位，分为中间控制分析、原料分析和产品分析；同时，考虑化学检验工也应具备一定的化工工艺基础知识，增加了锰产品生产认识；学习结束后，从理论知识、实训操作和企业见习三方面对学生进行学习领域综合评价。各学习任务按学习目标、学习准备、计划与实施、评价反馈、扩展任务等环节编写，对学生的能力要求由浅入深，体现了专业能力和核心能力的螺旋上升，并巩固已学知识和技能。

3. 在内容上，考虑到《锰产品分析》是第六个学习领域，学生已具备化学分析操作技能和简单仪器分析操作技能，因此，在企业调研时，我们与企业师傅进行了充分的交流和沟通，选取了最具代表性的滴定分析检验项目和具有充分代表性的仪器分析检验项目为学习任务，并选取在教学条件下无法完成的部分检验项目作为扩展任务。

4. 在形式上，采用任务驱动法，引导学生分

组合作学习，突出关键部分和重点、难点。

本学习领域的总课时为 250 学时，其中，到企业见习为 60 学时，任课教师可根据各专业教学课时和教学目标选择教学任务。

在编写本书的过程中得到中信大锰矿业有限责任公司大新锰矿分公司产品检测中心许莹副主任和金属锰总厂厂长助理陆青艳的技术指导和大力支持，确保了编写的内容符合生产实际，可作为锰生产企业化学检验工的培训资料。参与编写的老师还有凌华级和覃思，在此表示感谢。由于经验不足，书中不妥之处在所难免，希望使用本书的师生提出批评和改进意见。

编者

2013 年 2 月

# 目录

## CONTENTS

### 学习情境一 锰产品生产认识

### 学习情境二 中间控制分析

|                                                               |    |
|---------------------------------------------------------------|----|
| 学习任务 化合液中 $\text{Mn}^{2+}$ 和 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 的测定 | 16 |
|---------------------------------------------------------------|----|

### 学习情境三 原料分析

|                                         |    |
|-----------------------------------------|----|
| 学习任务一 还原焙烧料中 $\text{Mn}^{4+}$ 含量的测定     | 28 |
| 学习任务二 碳酸锰矿粉中 $\text{Mn}^{2+}$ 和全 Fe 的测定 | 36 |

### 学习情境四 产品分析

|                       |    |
|-----------------------|----|
| 学习任务一 电解金属锰中硅、磷的测定    | 48 |
| 学习任务二 电解二氧化锰中铜、钴、镍的测定 | 59 |
| 学习任务三 硫酸锰中铜、钴、镍的测定    | 70 |

### 学习情境五 学习领域综合评价

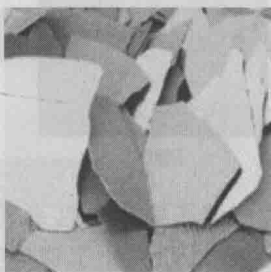
|                         |     |
|-------------------------|-----|
| 附录                      | 86  |
| 一、紫外-可见分光光度分析技能考核细则     | 86  |
| 二、紫外-可见分光光度计的维护和保养      | 87  |
| 三、极谱分析技能考核细则            | 88  |
| 四、极谱仪的维护和保养             | 89  |
| 五、原子吸收光谱分析技能考核细则（火焰吸收法） | 91  |
| 六、原子吸收分光光度计的维护和保养       | 93  |
| 七、红外碳硫分析仪               | 96  |
| 八、ICP 电感耦合等离子体发射光谱仪     | 97  |
| 参考文献                    | 100 |

## 学习情境一 锰产品生产认识

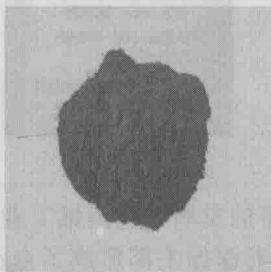
在地壳中，锰（Mn）的含量处于过渡元素的第三位，仅次于铁和钛，是一种重要的工业原料。在现代社会中，锰及其化合物在冶金、化工、轻工、电子材料、农牧等部门的应用越来越广泛。

1771 年，瑞典化学家舍勒（Scheele）在鉴定软锰矿时发现了一种新元素，他曾试图分离出这个金属，却没有成功。1774 年，瑞典矿物学家甘恩（Gann）采用碳还原软锰矿的方法制得了该金属，同年由舍勒和伯格曼（Bergman）确认命名为：锰。1923 年，英国卡蒙比尔（Camon Bill）和德国格鲁第（Grundler）采用电解法从硫酸锰溶液中制得高纯度的金属锰，此后，科学家们对此进行了系统的实验研究，实现了高纯度金属锰的工业化生产，并开始在钢铁炼制中加入金属锰，提高了钢铁的性能。

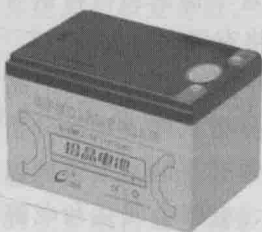
我国锰工业的发展虽然起步较晚，但发展速度很快。新中国成立后，先后建立了一批锰铁合金企业。1956 年，上海冶炼厂建成了我国第一条电解锰生产线。1975 年前后，天津冶炼厂、湘潭锰矿、衡阳锰制品厂相续建立。2000～2004 年，我国电解锰工业经历了第三次发展，生产能力由 30 万吨/年增加到了 83.47 万吨/年，电解锰企业总数达到 121 家。我国电解锰厂主要分布在湖南、贵州、重庆、四川、广西等地，主要生产企业有湖南花恒振兴化工厂、重庆西



电解金属锰



电解二氧化锰



锂锰电池

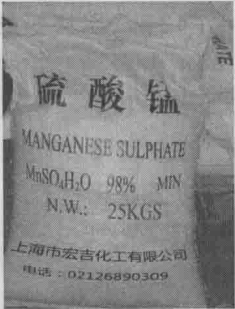


碱锰电池

阳天雄锰业公司、贵州玉屏大龙锰业公司、广西大锰锰业公司等。目前，中国已经成为世界上最大的电解锰生产国。

20 世纪 90 年代中期以后，我国的电解二氧化锰（EMD）工业也有了长足的发展，生产规模和实际生产量和出口量现在均已跃居世界之首，生产能力已达到了 13 万吨/年，已经占领了世界碳锌电池级 EMD 大部分市场，开始进入国际主流高端产品（碱锰电池级）市场。

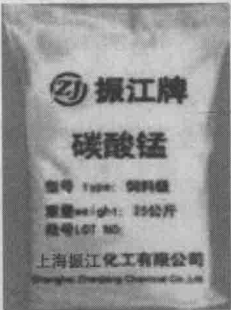
我国也是世界上生产锰盐最多的国家，产量与品种均居世界第一，主要有硫酸锰、高锰酸钾、碳酸锰和醋酸锰等。



硫酸锰



高锰酸钾



碳酸锰



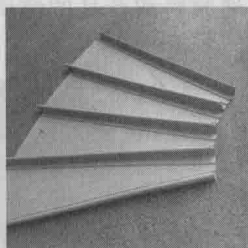
醋酸锰

经过 60 多年的发展，我国锰工业已经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，研究出了适应我国资源特点的各种锰产品生产的先进工艺，而且锰产品质量好，生产成本较低。全球主要工业国家都使用我国生产的锰系列产品。随着不锈钢和特种钢对电解锰的需求急剧增加，在未来的几年内，我国锰工业还将有更大的突破。

作为化学检验工，不仅要能对原料、中间过程产物和产品中的主要组分及杂质含量进行测定，还要到生产现场采集分析试样或现场分析。因此，化学检验工认识基本的锰产品生产工艺流程是非常必要的。本情境以中信大锰大新分公司的生产工艺为基础，简单介绍硫酸锰、电解金属锰和电解二氧化锰的生产工艺。



锰合金管



锰合金板



高锰钢铸件



## 学习目标

通过本学习任务的学习，要求能够：

- ① 通过网络和参考书籍认识我国锰生产工业的发展；
- ② 描述锰矿石、硫酸锰、金属锰与二氧化锰的组成、性质和用途；
- ③ 讲述硫酸锰、金属锰和二氧化锰的生产方法和主要过程；
- ④ 在教师的指导下，以小组合作方式分析电解法生产金属锰与二氧化锰的工艺流程图，并能正确叙述基本工艺流程；
- ⑤ 根据流程图中标注的取样点说出样品名称；
- ⑥ 对企业文化和岗位要求有初步认识。



## 建议学时

18 学时。



## 学习任务描述

作为一个合格的取样工（或由化学检验工兼任），应该先认识锰生产相关物料的性质和基本生产工艺，能在生产现场正确选择取样点，安全地采集代表性的样品，并将样品送到化验室待检。

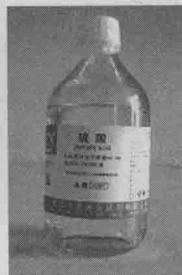


## 第一部分 学习准备（8 学时）

### 一、锰生产原料与产品概述

锰产品生产的主要原料是菱锰矿和软锰矿，同时还需要硫酸、氨水、硫化剂、氧化剂、添加剂等，而生产的产品主要有硫酸锰、金属锰、二氧化锰等。

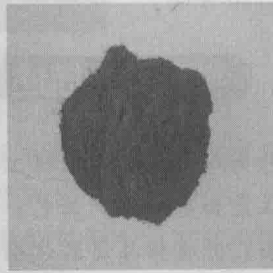
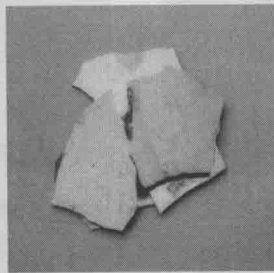
请查阅相关资料，补充填写下列原料和产品的性质。



(1) 菱锰矿 是生产铁锰合金的锰的来源，主要成分为\_\_\_\_\_，常含有铁、钙、锌等元素。它们通常为\_\_\_\_\_状或\_\_\_\_\_状，常呈淡玫瑰红色，氧化后表面呈\_\_\_\_\_，具有\_\_\_\_\_光泽。色泽艳丽，透明的菱锰矿还可作为低档宝石和工艺装饰品原料。

(2) 软锰矿 是一种常见的锰矿物，主要成分为\_\_\_\_\_，通常呈\_\_\_\_\_状或\_\_\_\_\_状，常呈钢灰至黑色，具有\_\_\_\_\_光泽。加过氧化氢剧烈起泡放出大量\_\_\_\_\_；缓慢溶于盐酸，放出\_\_\_\_\_，并使溶液呈淡绿色。

(3) 浓硫酸 化学式为\_\_\_\_\_，常用浓硫酸的质量分数为\_\_\_\_\_，是一种\_\_\_\_\_色\_\_\_\_\_味油状液体，密度为\_\_\_\_\_  $\text{g/cm}^3$ ，其物质的量浓度为\_\_\_\_\_  $\text{mol/L}$ ，熔点为  $10^\circ\text{C}$ ，沸点为  $338^\circ\text{C}$ 。浓硫酸具有\_\_\_\_\_、\_\_\_\_\_、\_\_\_\_\_和\_\_\_\_\_等性质，易溶于\_\_\_\_\_，能与水按\_\_\_\_\_混溶。浓硫酸溶解时放出大量的\_\_\_\_\_，因此，浓硫酸稀释时应该\_\_\_\_\_。



(4) 硫酸锰 化学式为\_\_\_\_\_，相对分子质量为\_\_\_\_\_，\_\_\_\_\_色至\_\_\_\_\_色细小晶体或粉末，极易溶于水，其结晶晶体可以带 1~7 个结晶水。因为含一个结晶水的硫酸锰物性比较稳定，因此市场上绝大多数硫酸锰产品都是\_\_\_\_\_，为淡玫瑰红色粉末，在空气中会\_\_\_\_\_。工业上广泛应用于\_\_\_\_\_和\_\_\_\_\_的生产，农业上用于肥料和饲料添加剂等。

(5) 金属锰 元素符号为\_\_\_\_\_, 相对原子质量为\_\_\_\_\_, 属于\_\_\_\_\_元素。熔点为  $1244^{\circ}\text{C}$ , 沸点为  $1962^{\circ}\text{C}$ , 密度为  $44\text{g}/\text{cm}^3$ , 呈\_\_\_\_\_色, 质坚而脆。在空气中易被\_\_\_\_\_, 生成\_\_\_\_\_色的氧化物覆盖层。工业上常用\_\_\_\_\_的方法生产纯度为\_\_\_\_\_的金属锰, 俗称\_\_\_\_\_。金属锰是一种重要的工业原料, 广泛应用于冶金、化工、轻工、电子材料、农牧等部门。

(6) 二氧化锰 化学式为\_\_\_\_\_, 相对分子质量为\_\_\_\_\_, \_\_\_\_\_色无定形粉末或斜方晶体, 难溶于\_\_\_\_\_, \_\_\_\_\_、\_\_\_\_\_, 和\_\_\_\_\_, 溶于\_\_\_\_\_并产生\_\_\_\_\_。用电解法生产的二氧化锰, 称为\_\_\_\_\_, 其具有纯度高 (90% 以上), 晶型好 ( $\gamma$  型), 密度大、填充密度高、放电性能良好等特点, 广泛应用于\_\_\_\_\_工业。

## 二、锰产品的生产方法

锰产品的生产方法很多, 请查阅相关资料, 完成硫酸锰、金属锰和二氧化锰生产方法相关知识的填写。

### 1. 硫酸锰

生产方法很多, 按生产原料的不同可分为菱锰矿法、软锰矿法和副产品法。因为我国锰矿资源品位较低, 因此现在普遍采用\_\_\_\_\_。根据工艺和配合原料的不同, 软锰矿法又可分为\_\_\_\_\_, \_\_\_\_\_、二氧化硫法等, 目前国内大多数厂家主要还是以\_\_\_\_\_为主, 即将软锰矿与煤粉按一定比例混合, 经过还原焙烧得到一氧化锰, 一氧化锰与硫酸反应, 将滤液净化浓缩, 可得硫酸锰结晶, 最终得到硫酸锰产品。\_\_\_\_\_则是针对焙烧-酸浸法生产过程复杂, 成本高, 工作环境恶劣, 环境污染严重等不足提出的一种全新方法, 即将\_\_\_\_\_, \_\_\_\_\_和硫酸按一定比例混合, 在一定条件下反应, 使软锰矿中的  $\text{Mn}^{4+}$  还原成  $\text{Mn}^{2+}$  进入浸出液, 然后再经处理后得到硫酸锰产品。该工艺具有反应不需高温焙烧, 粉尘和烟气的污染少, 劳动强度较轻等特点, 是近年来研究得较多的一种生产方法。

### 2. 金属锰

生产方法有\_\_\_\_\_和\_\_\_\_\_。因为\_\_\_\_\_金属锰对锰矿石的品位要求比较高, 获得金属锰的纯度也相对较低, 一般为\_\_\_\_\_, 所以我国主要是采用\_\_\_\_\_金属锰, 其应用最广泛的是电解法, 即通过电解\_\_\_\_\_溶液, 最终获得含锰\_\_\_\_\_的电解金属锰产品。

### 3. 二氧化锰

工业上使用的二氧化锰可分为天然二氧化锰 (NMD)、电解二氧化锰 (\_\_\_\_\_) 和化学二氧化锰 (CMD)。由于长期大量开采, 高品位、高活性的天然二氧化锰矿已日趋枯竭, 而且天然二氧化锰的纯度和电化学活性也难以满

是现代工业的性能要求，所以人工合成二氧化锰工业孕育而生并迅速发展。人工合成二氧化锰的方法主要有\_\_\_\_\_和\_\_\_\_\_。其中\_\_\_\_\_生产的二氧化锰具有纯度高（90%以上），晶型好（ $\gamma$ 型），密度大、填充密度高，放电性能良好等特点，现在其产量约占世界二氧化锰产量的90%。电解二氧化锰按原料的不同，生产工艺可以分为碳酸锰矿法、氧化锰还原焙烧法和“两矿”法等。目前国内普遍采用\_\_\_\_\_，即碳酸锰矿粉用硫酸浸出制得硫酸锰溶液，再经过过滤、净化、电解、后处理后得到产品。而国外普遍采用氧化锰还原焙烧法，即二氧化锰矿经粉碎、还原、浸出、净化、电解、后处理后得到产品。

三、锰产品的制备过程

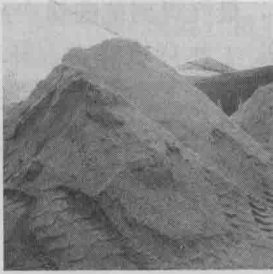
硫酸锰、电解金属锰、电解二氧化锰生产都要经过锰矿粉的制备和化合制硫酸锰液工序。硫酸锰溶液经结晶、脱水、烘干即可制得硫酸锰产品；或在不同条件下通过电解硫酸锰溶液分别制取电解金属锰和电解二氧化锰产品。结合下列图片，查阅相关资料，思考完成下列问题。

1. 锰矿粉的制备

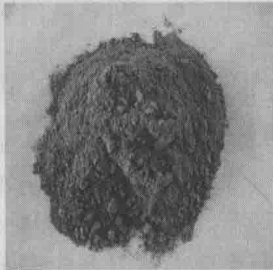
从矿山开采菱锰矿（主要成分为\_\_\_\_\_）和软锰矿（主要成分为\_\_\_\_\_），经\_\_\_\_\_、\_\_\_\_\_、\_\_\_\_\_成碳酸锰矿粉和电池锰粉或化工锰粉（又称冶金锰粉），化工锰粉再经还原焙烧制成一氧化锰（俗称还原焙烧料）。



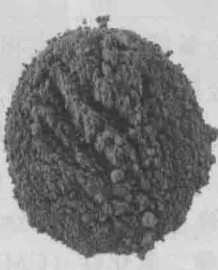
锰矿山



锰砂



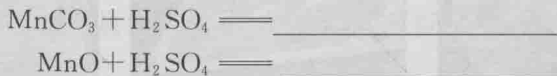
碳酸锰矿粉



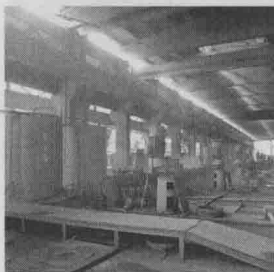
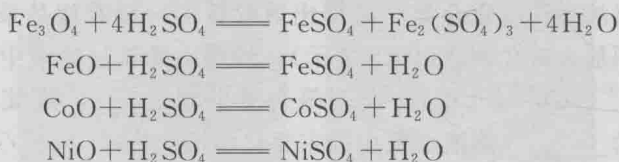
还原焙烧料

## 2. 化合制液

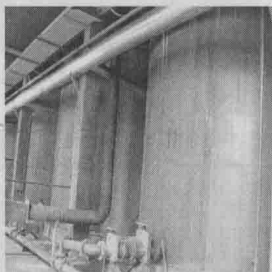
(1) 锰矿粉的浸出 主要是把矿石中的\_\_\_\_\_溶出的过程。目前, 国内大多数企业采用\_\_\_\_\_。即用\_\_\_\_\_与锰矿粉反应, 生成硫酸锰。发生的主要化学反应为:



此外, 在锰矿粉中含有的铁、钴、镍等杂质在酸浸过程中也会与浓硫酸反应, 从而不同程度地进入溶液中。发生的主要化学反应为:



硫酸罐、氨水罐和化合桶



化合桶

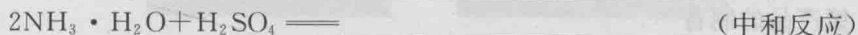
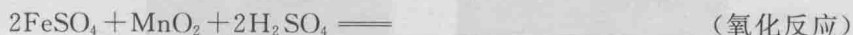


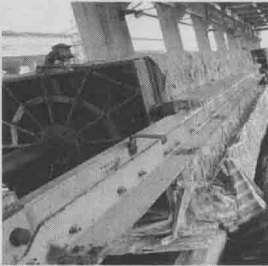
罐车投料



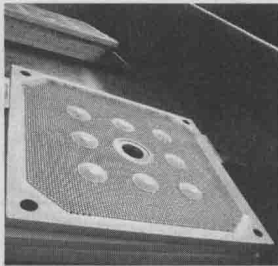
吨袋投料

(2) 锰浸出液净化除铁 为了获得纯净的硫酸锰溶液, 必须将铁与重金属杂质净化除去。通常除铁采用\_\_\_\_\_。即加入\_\_\_\_\_作为氧化剂, 用\_\_\_\_\_调节溶液 pH 值使主体金属离子  $\text{Mn}^{2+}$  不水解, 而杂质铁被氧化成\_\_\_\_\_, 形成\_\_\_\_\_沉淀, 经过压滤除去。发生的主要化学反应为:

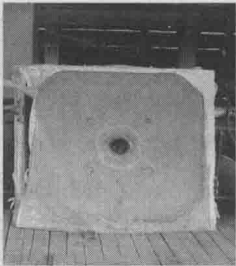




板框压滤机

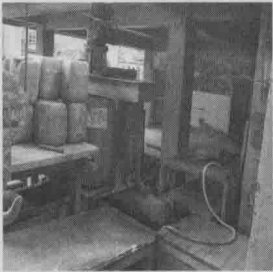


滤板



滤布

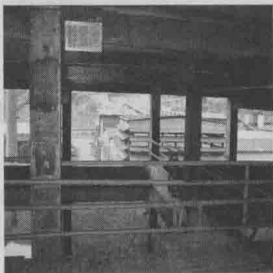
(3) 锰浸出液净化除重金属 锰浸出液除铁后，接着就是采用\_\_\_\_\_净化除重金属。即加入硫化剂（以RS表示），使浸出除铁过滤液中残存的重金属离子  $\text{Co}^{2+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Cd}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$  等杂质生成\_\_\_\_\_沉淀，经过压滤除去，得到纯净的\_\_\_\_\_溶液。发生的主要化学反应为：



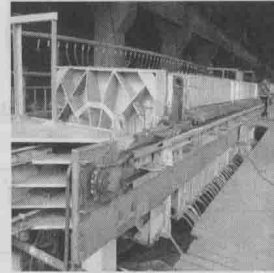
硫化剂罐



硫化池



静置池



压滤机

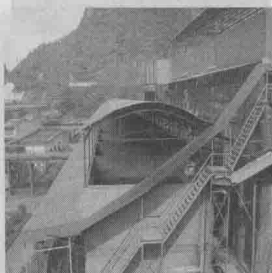
### 3. 锰产品的制备

(1) 硫酸锰 硫酸锰溶液经过精压滤制成精滤液，再经过沉淀、\_\_\_\_\_、

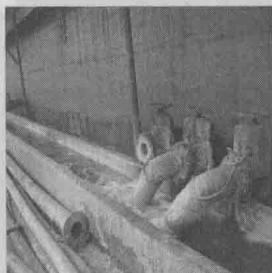
脱水、\_\_\_\_\_后包装，硫酸锰产品呈\_\_\_\_\_状。

## (2) 电解金属锰

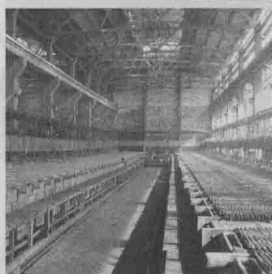
① 硫酸锰溶液的电解 再次经过精压滤的硫酸锰溶液，俗称“新液”，由高位槽送往电解车间进行电解。电解是一个还原电解过程，溶液中  $Mn^{2+}$  在\_\_\_\_\_获得电子生成金属锰，在\_\_\_\_\_板表面析出，形成致密的金属锰层。发生的主要化学反应为：\_\_\_\_\_



高位槽



从高位槽流出的硫酸锰溶液(新液)



电解槽(一)



电解槽(二)

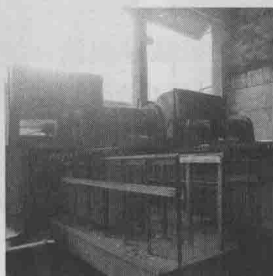
② 电解金属锰的后处理 在阴极板得到电解金属锰后，需要用重铬酸钾溶液浸泡使其\_\_\_\_\_，防止电解金属锰在空气中氧化，再用清水进行\_\_\_\_\_、\_\_\_\_\_、\_\_\_\_\_后包装，金属锰产品呈\_\_\_\_\_状。



钝化



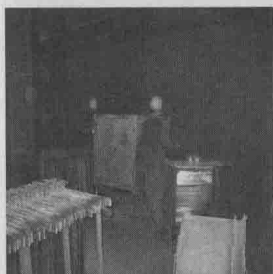
水洗



烘干



冷却



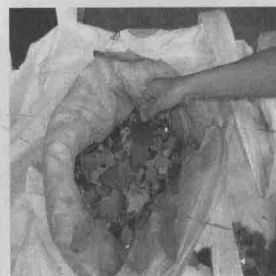
机器剥离



人工剥离



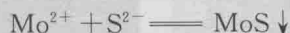
包装



电解金属锰产品

### (3) 电解二氧化锰

① 硫酸锰溶液的电解 硫化后的硫酸锰溶液需要陈化 24~48h 后，加入除钼剂以除钼离子。发生的化学反应为：



除钼后的溶液再经过精压滤后得到合格的硫酸锰溶液，送往电解车间进行电解。

在电解二氧化锰的生产工艺中，是以\_\_\_\_\_溶液为电解液，以钛板为阳极，铜管板为阴极。阳极上发生\_\_\_\_\_反应生成二氧化锰，沉积到一定厚度出槽剥离，得到电解二氧化锰粗产品。

发生的化学反应为：\_\_\_\_\_