

NMD 活化制备 ANMD 工艺研究(1)

—— 二氧化锰的焙烧转化

袁明亮, 陈可, 邱冠周
(中南工业大学, 湖南 长沙 410083)

摘要:针对广西高品位、低活性的天然氧化锰矿,采用活化工艺进行加工以提高其放电性能,取得了较好的效果。文中讨论了活化工艺的焙烧过程,试验确定其适宜的焙烧条件为:温度 710℃, 时间 2h。

关键词:天然锰矿; 活化; 焙烧

中图分类号:TD927.2 **文献标识码:**A **文章编号:**1000-6532(1999)06-0016-04

1 前言

电池用二氧化锰的来源主要有三种:电解二氧化锰、化学二氧化锰和天然放电锰^[1-3]。采用天然二氧化锰(NMD)作为电池的去极性材料,无论从高品位天然二氧化锰的储量还是从活性来说,都是不可能的。电解二氧化锰(EMD)和化学二氧化锰(CMD)的活性虽然可以达到电池的要求,但生产成本过高,环境污染严重,投资回收周期长。目前,电池厂的锰原料价格昂贵,寻求新的深加工方法制备低成本、高电化学活性的放电锰,以取代或部分取代EMD和CMD,是电池厂家在激烈的市场竞争中谋求发展的关键。

本研究以广西某天然氧化锰为原料,采用焙烧—歧化—重质化工艺,直接从天然锰矿制备可用于电池工业的活性氧化锰(ANMD),取得了较好的效果。

焙烧是NMD制备ANMD工艺的关键步骤,其工艺条件的变化直接影响到最终产品的放电性能。本文着重讨论活化工艺的焙烧工序,以确定焙烧工艺条件。

2 原料条件

试验所用的原料系广西锰矿天然氧化锰矿,矿石经过破碎、磨矿之后, -100目含量达90%以上。

对原料化学成分及其主要的锰矿物相组成进行了鉴定,结果见表1。

表1 试验原料的主要化学组成(%)

TMn	MnO ₂	Fe	SiO ₂	Al ₂ O ₃	H ₂ O	Ca	Mg
44.93	63.95	7.19	9.19	3.72	2.0	0.1	0.07

从表中数据可知,试验原料中SiO₂、Fe的含量较高, TMn、MnO₂的含量相对较低,是大新锰矿经磁选后得到的精矿,其放电性能差(3.9Ω连放180min, 3.9Ω间放450min),远远达不到放电锰的要求,主要用作化工原料生产锰盐产品。若要把它用作电极材料,需对其进行活化加工,以提高二氧化锰的品位并脱除杂质,提高其放电性能。

对原矿进行了X射线衍射分析,结果如图1所示。从图中可以看到,锰矿相主要呈MnO₂,其晶型是以α-MnO₂为主,还含有少量的β-MnO₂;杂质成分主要是SiO₂和Fe₂O₃。

α-MnO₂的放电性能在二氧化锰的众多晶型中是最差的。所以,实验所用的原料属于

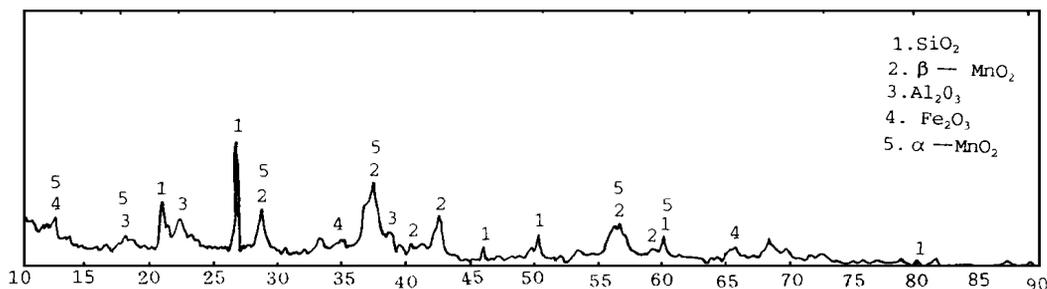


图 1 原矿 X 射线衍射分析

中等品位、低放电性锰矿, 需对其进行活化加工, 以改变氧化锰晶型, 提高其放电性能。

3 氧化锰焙烧转化条件的热力学分析

将 NMD 中的 MnO_2 转化成 Mn_2O_3 可采用两种转变方式: 1. 还原焙烧; 2. 热分解焙烧。前者使用还原剂(固体或气体)使 MnO_2 还原成 Mn_2O_3 ; 后者单独焙烧 NMD 使 MnO_2 分解成 Mn_2O_3 。无论是采用还原焙烧还是采用热分解焙烧, MnO_2 的转化均取决于焙烧气氛的氧分压 (P_{O_2}) 和焙烧温度 (T)。

图 2 是几种锰氧化物的氧分压 (P_{O_2}) - 温度 (T) 的相图。对于 $\text{MnO}_2 - \text{Mn}_2\text{O}_3$ 和 $\text{Mn}_2\text{O}_3 - \text{Mn}_3\text{O}_4$ 之间的平衡分别有如下的氧分压与温度的关系:

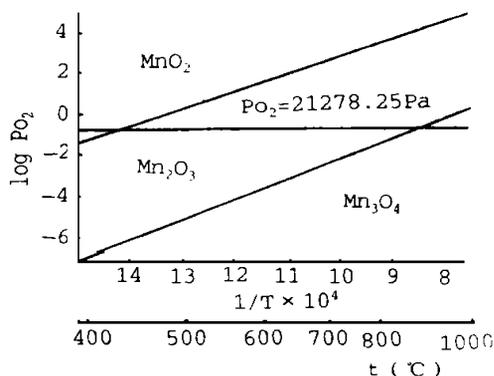


图 2 $\text{MnO}_2 - \text{Mn}_2\text{O}_3 - \text{Mn}_3\text{O}_4$ 平衡相图

NMD 中的 MnO_2 转化成 Mn_2O_3 , 必须控制温度在 $424 - 889^\circ\text{C}$ 的范围内。

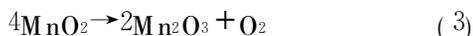
当氧分压减小时, Mn_2O_3 、 Mn_3O_4 稳定温度降低。这种情况往往在使用气体还原剂(如 H_2 、 CO 等)对 MnO_2 进行焙烧时发生。使用固体还原剂(如 C)进行还原焙烧时亦可使局部氧分压降低。氧分压降低可以降低焙烧温度, 从节能角度考虑是有利的。但是由于氧分压难于控制, MnO_2 焙烧转化的产物就难于保证。

如果是焙烧 MnO_2 转化为 MnO 时, 则使用还原剂相当方便, 只需使用过量的还原剂以及尽可能高的焙烧温度就能保证 MnO 的形成。对于焙烧转化成 Mn_2O_3 , 当使用固体还原剂时, 氧分压难于控制, 就有 Mn_3O_4 甚至 MnO 生成的可能。所以, MnO_2 转化成 Mn_2O_3 的焙烧不宜采用还原焙烧的方式, 特别是使用固体还原剂时, 还不可避免地引入杂质, 对于无特别净化措施的活化方法制备

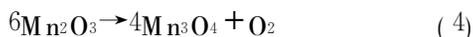
$$\lg P_{\text{O}_2} = -8277.7/T + 11.2045 \quad (1)$$

$$\lg P_{\text{O}_2} = -11380.8/T + 13.9 - 339 \lg T - 0.65 \times 10^{-3} T + 1.113 \times 10^5 T^{-2} \quad (2)$$

敞开体系中未使用还原剂的热分解焙烧, 氧分压 $P_{\text{O}_2} = 21.287 \text{ Pa}$, 由 (1) 式可确定



的平衡温度为 424°C ; 由 (2) 式可以确定



的平衡温度为 889°C 。可见, $424 - 889^\circ\text{C}$ 的温度范围内为 Mn_2O_3 的稳定区。因此, 要在敞开体系、未使用还原剂的热分解条件下将

ANMD 更加不利,影响 ANMD 的纯度和放电性能。

因此,焙烧 NMD 将 MnO_2 转化为 Mn_2O_3 宜采用热分解焙烧方式。从热力学分析出发,只需要保证温度在 $424-889^{\circ}C$ 之间,就能保证 MnO_2 转化成 Mn_2O_3 ,对于转化的程度则取决于焙烧时间,最佳条件便是最佳温度和最佳时间的组合。

4 试验结果及讨论

4.1 焙烧温度的确定

为了确定焙烧转化的最佳温度条件,试验从 $600-800^{\circ}C$ 范围内选择几个温度点: $610^{\circ}C$ 、 $660^{\circ}C$ 、 $710^{\circ}C$ 、 $760^{\circ}C$,对 NMD 进行 3h 焙烧,考察温度对焙烧转化的影响。试验结果如图 3。

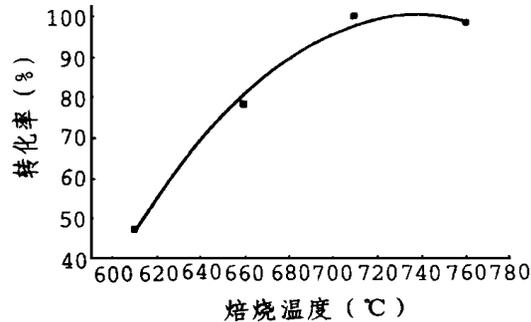


图 3 温度对焙烧转化的影响

由图 3 可以看出,当焙烧温度低于 $710^{\circ}C$ 时, MnO_2 转化成 Mn_2O_3 的转化率随温度的升高而急剧上升;温度达到 $710^{\circ}C$ 以上,转化率随温度的升高而变化的幅度很小,此时锰物相转化率为 99.5%, MnO_2 的转化已接近完全。可以认为,低于 $710^{\circ}C$ 的焙烧温度时,必须要有足够长的焙烧时间,才能使 MnO_2 完全转化成 Mn_2O_3 ,因此,为节能而采取降低温度的焙烧方式,未能达到 MnO_2 完全转化的目的,要使焙烧产物获得尽可能多的 Mn_2O_3 ,必须采用尽可能高的焙烧温度。当然,不应超过 $Mn_2O_3 \rightarrow Mn_3O_4$ 的转变温度 $889^{\circ}C$ 。试验结果表明,当温度达到 $710^{\circ}C$ 时,转化率已达 99.5%,可以认为基本上转化完

全,断续升高温度,一方面增加能耗,另一方面过高的焙烧温度也会降低产品的放电性能。

4.2 焙烧时间的确定

前已指出,氧分压、焙烧温度和焙烧时间是影响焙烧过程锰矿物转化的因素,选择适宜的焙烧时间对提高生产效率、节约能耗、缩短生产周期有着显著的影响。

在确定了焙烧最佳温度之后,选择不同时间的焙烧样化验来考察时间对焙烧转化的影响,结果如图 4。

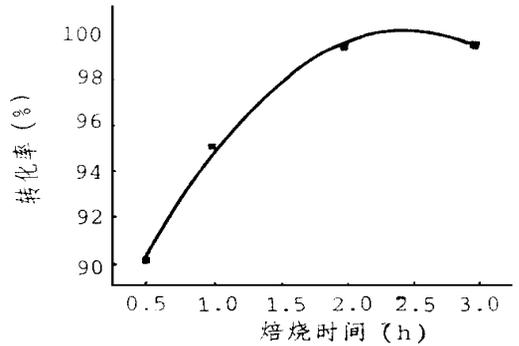


图 4 时间对焙烧转化的影响

由图 4 可以看出,在焙烧时间少于 2h 时, MnO_2 转化成 Mn_2O_3 的转化率随时间变化很快,当达到 2h 时,转化率的变化已经很小。为此,试验确定焙烧时间为 2h。

4.3 焙烧产物的物相鉴定

对 NMD 焙烧产物进行了 X 射线衍射分析,结果如图 5。由图可以看出,经焙烧后, MnO_2 已完全转化成 Mn_2O_3 。

5 结 论

热力学分析显示,对于敞开体系,将 NMD 中的 MnO_2 通过热分解焙烧转化成 Mn_2O_3 的转化温度为 $424-889^{\circ}C$ 。实验结果表明,要使 MnO_2 完全转化成 Mn_2O_3 ,必须采用尽可能高的焙烧温度和尽可能长的焙烧时间,而最适宜的条件是在 $710^{\circ}C$ 下焙烧 2h 以上,此时焙烧转化率 $>99%$,烧损为 2%。

对控制焙烧温度、气氛等条件从而使赤

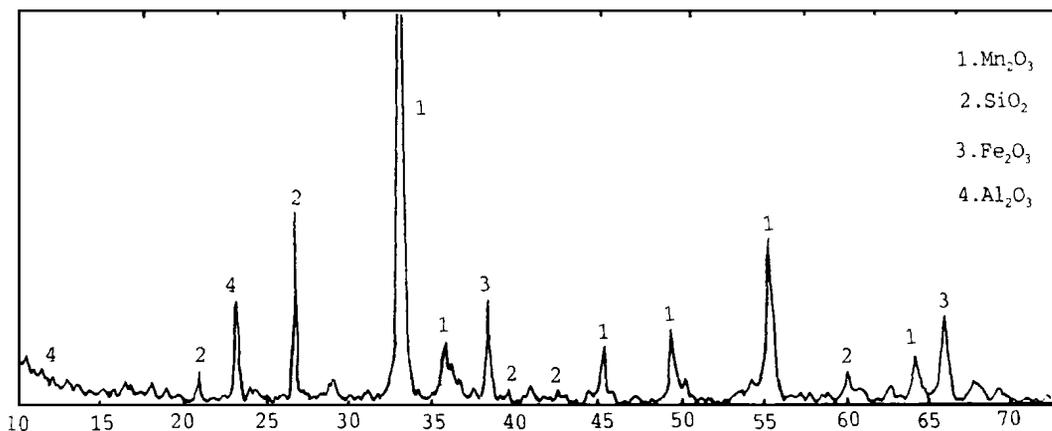


图5 NMD 焙烧产物 X 射线分析

铁矿转化成可溶性铁矿物的可行性进行了试验, 试验发现, 当加入一定量的还原剂(焦粉)后, 经一段时间焙烧, 矿粉由原来的褐色转变为棕色, 表面锰物相已发生了变化, 由 Mn_2O_3 转变成了 MnO 和 Mn_3O_4 , 这是试验所不希望发生的。因此, 通过加入还原剂来改变铁物相以便在浸出时将铁杂质除去在本试验中难于实现。

[参 考 文 献]

- [1] 刘峰. 我国电池用二氧化锰生产情况[J]. 中国锰业, 1989(1): 31-34
- [2] 蒋大钱. 我国电解 MnO_2 工业的发展[J]. 中国锰业, 1990(2): 13-16
- [3] 梅先春、唐晓密. 国外化学二氧化锰生产工艺综述[J]. 中国锰业, 1984(2): 39-43

Study on the Preparation of ANMD from NMD (1) —— Roasting and Transforming of Manganese Dioxide

YUAN Ming-liang, CHEN Ke, QIU Guan-zhou

(Central South University of Technology, Changsha, Hunan, China)

Abstract: The natural manganese (NMD) ore originated from Guangxi, which has high manganese grade and low discharging property, was activated to improve the discharging property of the product ANMD (activated natural manganese dioxide). The roasting and transforming process of manganese dioxide were discussed in this paper. The experiments showed that obtained results are good and proper roasting conditions were temperature of 710°C and time of 120min .

Key words: Natural manganese ore (NMD); Activating; Roasting