

硫酸锰溶液电解制备二氧化锰技术研究进展

廖兵, 刘静, 徐芬

(成都理工大学地质灾害防治与地质环境保护国家重点实验室, 国家环境保护水土污染协同控制与联合修复重点实验室, 成都理工大学环境学院, 四川 成都 610059)

摘要: 综述了采用硫酸锰溶液制备电解二氧化锰技术的研究现状, 并对不同参数对电解过程的产品的影响进行了系统的总结与分析, 最后对该技术的发展趋势进行了展望。

关键词: 硫酸锰; 电解二氧化锰; 进展

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2019.04.003

中图分类号: TD989 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532 (2019) 04-0016-06

二氧化锰呈灰黑色, 属四方晶系, 广泛应用于电池制备, 精细化工, 水处理等行业^[1-3]。根据其来源不同可分为天然二氧化锰和人造二氧化锰。天然二氧化锰(NMD)为天然锰矿经开采而来的矿产品, 由于其储量及品质的限制, 采用NMD直接作为工业原料显示出越来越多的缺陷与不足, 而人造二氧化锰根据其制造方法不同主要有活化二氧化锰(AMD)、化学二氧化锰(CMD)和电解二氧化锰(EMD)^[4-5]。不同类二氧化锰主要区别在于其晶型及二氧化锰含量的不同, 根据这一特性, 其性能及用途也存在较大的差别。EMD具有化学纯度高, 晶型好, 正极成型及放电性能优异等优点, 成为高性能电池正极活性物质的主要原料^[6-7]。近年来, 随着新能源动力汽车对于电池性能要求越来越高, 采用EMD为原料生产锂离子电池的正极材料锰酸锂成为研究热点。由于EMD的质量与性能直接关系到电池放电性能的优劣, 影响着整个电池行业的发展, 因此, 如何通过改进与优化EMD制备技术来进一步提高EMD产品的质量, 是一个需要长期探讨与解决的课题。

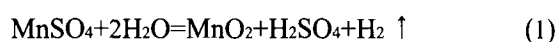
1 常规电解法

MnSO₄-H₂SO₄溶液高温电解法是目前各国生产EMD的最主要方法, 其包括浸矿、除杂、电解及

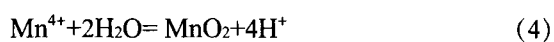
产品后处理等工序。浸矿主要通过碳酸锰矿酸浸法及还原焙烧+酸浸软锰矿法来获得电解二氧化锰原液, 再经过中和氧化除铁, 硫化除重金属获得合格的电解液, 最后再通过调整电解参数获得合格的EMD产品。

1.1 电解机理分析

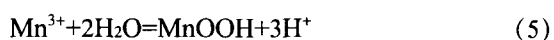
电解二氧化锰阴阳极电化学过程的机理比较复杂, 至今尚无定论。反应方程式:



钟少林^[8]等详细进行了EMD反应机理的研究, 采用稳态极化曲线法、线性电势扫描伏安法、旋转圆盘电极稳态极化曲线法、卷积扫描电视伏安法、循环伏安法、电流阶跃法及电势阶跃法等测试手段研究了MnO₂电化学过程, 结果表明, EMD从硫酸锰溶液中阳极沉积主要经历了以下历程:



其中部分有:



当电势小于1.2 V时, 反应(2)~(5)为主要反应, 而当电势大于1.2 V时, (6)反应也将出现。

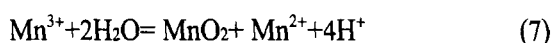
村木一郎则认为MnO₂的沉积主要得益于在电

收稿日期: 2018-04-16; 改回日期: 2018-05-18

基金项目: 成都理工大学科研启动基金(NO.10900-KYQD-06826)

作者简介: 廖兵(1989-), 男, 博士, 讲师, 主要研究方向为水污染控制, 污染控制与资源化。

解过程中生成的中间产物 Mn^{3+} 互相氧化还原生成，反应见方程 (7)：



并指出， Mn^{3+} 伴随整个电解过程而存在，影响其存在的主要因素为温度、硫酸浓度及电流密度，EMD 的产生正是因为 Mn^{3+} 的分解速度大于其生成速度所致。

1.2 电解参数对 EMD 的影响研究

研究表明，要获得合格的 EMD 产品，电解参数有重要的影响，考虑到电流效率、能耗及节能环保的要求，对电解参数的优化与改进也是当前 EMD 工艺需要考虑的重要问题。下面就电流密度、硫酸浓度、电解温度、阳极板选择及电解液成分对 EMD 的影响进行综述总结。

1.2.1 电流密度的影响

电流密度作为 EMD 的重要电解条件，一方面其直接影响到能否获得 γ - MnO_2 合格的产品，另一方面，电流密度的大小也直接关系到电耗及生产效率。胡德斌等^[9]研究了电流密度对 EMD 产品的影响。结果表明，电流密度越小，EMD 产品密度越大，杂质含量越低，晶型越纯，同时电流效率也越大。但在实际的工业化应用中，必须考虑到电耗及生产效率的问题，因此，电流密度的大小应由电流效率，电耗，产品质量及产品生产效率等一系列因素共同决定，综合一系列论证试验得出，较佳的电流密度范围为 60-110 A/m^2 。郭华军^[10]等研究了电流密度在 10 ~ 40 A/m^2 范围对颗粒 EMD 产品的影响。结果表明，随着电流密度的增加，EMD 电流效率先增大后减小，在电流密度为 35 A/m^2 时达到最大，为 85.8%，同时 EMD 产品的平均粒径也是随着电流密度的增加先增大后减小，在电流密度为 30 A/m^2 时最大。综合考虑电流密度对电压、电流效率及产品粒径的影响，确定最佳电流密度为 30 A/m^2 。

M. Ghaemi^[11]从电流供给方式的不同考察了直流电流及脉冲电流对 EMD 的充电-放电性能等电化学性能的影响。结果表明，在相对较低的平均阳极电流密度条件下，直流比脉冲电流表现出更佳的性能。脉冲参数与循环性能存在着直接的关系。增加脉冲周期，有利于提高 EMD 电池循环性能。

H. Adelkhani^[12]考察了分别采用直流及脉冲电流电解获得 EMD 的电化学电容行为，其不同的化学组成及测试性能对比，结果表明，采用脉冲电流获得 EMD 表现出比由直流电沉积的 EMD 更好的电容性能，如有更高的孔隙率，更多的阳离子空位及水含量，而这些参数直接影响着 EMD 的电容性能。

1.2.2 硫酸浓度的影响

工业生产中，电解液一般为添加硫酸的硫酸锰溶液，而添加硫酸主要是为提高溶液的导电性。由反应 (4) 可知，EMD 电解过程是一个产生酸的过程，电解液中硫酸含量的多少对电解过程中的槽电压，电流效率及产品性能都有不同的影响。

S. Nijjer^[13]采用循环伏安法以铂作为电极考察了 Mn^{2+} 浓度，酸浓度，扫描速率，温度及对流对 Mn (II) 氧化过程及 MnO_2 的还原过程的影响。结果表明，在低温区， MnO_2 沉积主要发生电子转移反应，在高扫描速率时化学反应成为其主要的速率控制步骤。 Mn^{2+} 氧化成 Mn^{3+} 主要受扩散控制，增大酸浓度及对流有利于 Mn^{2+} 氧化速率生成 MnO_2 。同时，电解液中 Mn^{2+} 的存在影响着 MnO_2 的还原过程，其主要决定于溶液中的酸强度，高酸条件下有利于 MnO_2 的生成，而低酸条件下则促进其还原过程。

Adelkhani^[14]研究了电解液 pH 值的不同对产品纳米结构及电化学性能的影响。采用固定 pH 值进行电解，结果表明，在 pH 值分别为 2 和 5 时，分别得到了 α/γ - MnO_2 和 β/γ - MnO_2 的混合物。产品的形貌主要受中间产物及氧形成的被动层的影响。通过对产品电化学性能的测定表明，低 pH 值 (pH=2) 条件下获得 EMD 表现出更好的电容及循环性能。

Adelkhani^[15]进一步系统研究了电解液在固定 pH 值和不控制 pH 值条件下 EMD 产品性能的变化。结果表明，在不同 pH 值条件下，获得 EMD 主要为 γ 型，而在低 pH 值及高 pH 值条件下则分别生成 α 和 β 的副产物。

1.2.3 电解温度的影响

电解温度对 EMD 也有重要的影响，高桥樟彦详细研究了电解温度与电流效率的关系，在温度大于 50℃ 时，存在直线关系见方程 (8)。提高电解

液温度，既有利于溶液的对流及扩散，降低 Mn^{2+} 的浓差极化，同时还可促进 Mn^{2+} 的阳极放电反应，降低电化学极化。在生产实践中，槽电压随电解液温度的升高而降低。

$\eta_{\text{电流}} = -61.18 + 1.77 t$ (8)

Ghaemi^[16] 研究了电解槽温度对 EMD 沉积过程及产品性能的影响。结果表明，电解温度越高获得的 EMD 产品晶型越好，结构硬度更强，同时在电池充放电表现出更佳的性能。

1.2.4 阳极板的影响

阳极材料的选择对于 EMD 电解过程的进行及工业化应用至关重要。随着工业革命及经济发展，阳极材料也发生了巨大的变革，由最初的石墨阳极到铅阳极再到现在广泛应用的钛材料阳极。电解条件的苛刻导致了必须选用适合的阳极材料，才能保证电解过程的正常而持久稳定运行，并可降低生产成本。表 1 列出了不同阳极材料的优缺点。

表 1 不同阳极材料对比

Table 1 Comparison of different anode materials			
阳极材料	优点	缺点	参考文献
石墨	成本低，来源广，使用方便	机械强度及弹性差，使用寿命短，操作技术要求高，抗腐蚀差	[17-18]
铅	表面腐蚀膜电导率高，可用于高电流密度	纯铅易变形，易污染产品，抗腐蚀一般	[17-18]
铅合金	可反复循环使用，操作方便，易于进行工业化大生产，解决了纯铅易变形问题	易使产品铅含量增加，槽电压相对较高，对电解液要求较高	[17-19]
钛板	机械强度高，加工性能好，耐腐蚀、磨损少，重复使用次数多，产品剥离顺利，易于进行工业化生产	投资成本高，易钝化，电解条件要求严格	[17-18] [20-21]
钛合金	保留了钛板的优势，同时解决了钛板易钝化的难题，电流效率提高	电极材料组成元素多，生产工艺较复杂，加工性能不理想，电解面积小，产量较低，且材料易脆化、成本高，设备组装较复杂	[17-18] [20-24]
钛基钛锰涂层阳极	不易钝化，电流效率高，产品质量稳定	加工性能不理想，电槽中电极接头多，难保持电流密度的均匀性，成本较高，不适合大规模生产	[17-18] [20-21] [25]

克服了钛板阳极易钝化、变形，单位面积增大，电流效益提高，生产加工成型要求较高，还需进一步模生产和机械化剥离，工业化应用检测产量、生产效率提高，性能劳动强度降低，生产成本下降。

总的来说，阳极材料的发展除了为获得需要的 EMD 成品外，在阳极材料的强度，使用寿命，成本，电耗及经济效益的要求越来越严格，当然最重要的一点是要易于大规模生产，实现工业化应用。除了常用的阳极材料外，一些研究者还试图采用其他阳极材料进行 EMD 试验研究。DUARTE^[26] 采用石墨纤维作为固定或旋转电极考察 EDM 电化行为及产品性能。结果表明，其所获得的 EMD 表现出比常规铅电极产品更佳的性能。SEM 的电镜扫描结果显示，EMD 呈规整柱状包裹在电极周围，XRD 分析显示 EMD 为 γ - MnO_2 。

1.2.5 电解液杂质成分的影响

电解液中的杂质成分对于 EMD 的生成及质量指标有重要的影响。对于用于碱性锌锰的 EMD 对于杂质含量的要求见表 2，这就要求在进行 EMD 电解之前，必须将电解液中的杂质元素去除到一定的限定值以下才能满足 EMD 产品要求。

表 2 碱性锌锰电池中杂质元素含量要求

Table 2 Requirement of content of impurity elements in alkaline zn-Mn batteries

类别	第一类离子	第二类离子	第三类离子
作用机理	使锌产生腐蚀	与碱锰电影响电解池电解液产生析气反应	二氧化锰固相结构与活性
离子种类	Fe	Co、Ni、Cu、Pb	Mo、As、Sb、V
含量要求(%), $\leq$	0.01	0.0005	0.00005
		0.005	0.05

陈奇志^[27] 进行了电解液中钾离子的去除研究，由于 EMD 产品中钾离子的存在对于碱锰电池具有重要影响，因此必须将钾离子去除到 0.0002% 以下。其采用黄钾铁矾法使得钾离子在较高的温度、常压及铁离子存在的条件下生成沉淀而去除。考察了酸度、反应温度及加入晶种对黄钾铁矾法除钾的影响，

结果表明,采用黄钾铁矾法可以取得较好的除钾效果,去除液完全满足电解要求,其最佳的操作条件为操作温度 $85 \sim 95^{\circ}\text{C}$, pH 值 $1.5 \sim 2.0$, 加入晶种可以大大加快铁矾的生成速率。

Kao^[28]考察了电解液中钾离子在 $54 \sim 5150 \text{ ppm}$ 范围对 EMD 沉积及电化学性能的影响。结果表明,EMD 产品中钾含量随着电解液钾离子浓度的增大而增大,保持电解液中钾离子浓度不变,EMD 中钾含量随着硫酸浓度的电流密度的增大而减小,当钾含量 $\leq 559 \text{ ppm}$ 时,对 EMD 放电性能基本无影响,而钾含量的增大导致电池峰值电流减小,表明 EMD 产品中 $\alpha\text{-MnO}_2$ 的增加。

Tamura^[29]研究了电解液中金属离子 (Ni^{2+} 、 Co^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Fe^{3+} 和 Zn^{2+}) 对 EMD 电解的影响。EMD 产品中杂质金属离子的结合方式随离子种类及浓度的不同而存在差异,其与离子吸附亲和力密切相关。各金属离子吸附亲和力顺序为 $\text{Ni}^{2+} < \text{Zn}^{2+} < \text{Co}^{2+} < \text{Cu}^{2+} < \text{Fe}^{3+} < \text{Pb}^{2+}$ 。吸附作用是金属离子渗入的主要机制,EMD 产品通过悬浮晶型生长包裹在杂质离子周围,使得比表面积增大。

Pilla^[30]采用循环伏安法以玻璃碳为电极考察了 Fe^{2+} 浓度、电势扫描速率及对流对 MnO_2 沉积的影响。结果表明,最大电流密度随着 Fe^{2+} 浓度的增加而减小,由于 EMD 表明的 Fe^{2+} 与 MnO_2 或 MnOOH 发生反应,导致电流效率下降。

总之,随着电池行业对于电池用 EMD 的要求越来越高,电解液中的杂质离子的含量也将越来越严格,如何通过改进各离子去除工艺获得合格的电解液,是当前 EMD 行业的一个重要突破点。

2 其他电解技术

随着碱锰可充电电池对电池原料 EMD 的性能要求越来越高,现有技术制得的 EMD 产品已很难满足电池的可逆性充放电性能,因此,如何对 EMD 进行改性提高其可逆性,是电池行业发展的关键。同时由于传统的电解法存在电流密度低,生产效率低等问题也阻碍了 EMD 的发展。近些年来,一些学者就以上问题对传统的电解工艺进行了进一步的改进,出现了如悬浮电解,高压高温电解等新

技术。Davis^[31]在加压的密闭电解槽进行高温电解试验,结果表明,与常规电解法不同,在槽温达到 120°C 时,硫酸浓度约为 1 mol/L ,电流密度高达 200 A/m^2 ,电解依然可以正常进行,同时阳极钛板不发生钝化现象。这不但解决了钛板易钝化的难题,同时大大提高了电流密度。试验证明,通过提高电解液温度,在高电流密度及高酸度条件下可获得性能比常规法更加优异的 EMD 产品,但距离工业化应用还有很多问题需要解决。曲涛^[32]研究了在 150 A/m^2 高电流密度条件下制备电解二氧化锰的工艺可行性。结果表明,加入悬浮颗粒(自制化学二氧化锰)不仅可以降低槽电压,同时可将电流效率及电耗分别控制在 98% 以上及减少 $500 \text{ kW}\cdot\text{h/t}$ 。张恒^[33]则考察了加入不同的悬浮颗粒如 CMD 或 EMD 在 150 A/m^2 高电流密度条件下对电解二氧化锰的影响。结果表明,当 CMD 加入量为 0.075 g/L , EMD 加入量为 0.1 g/L ,当悬浮颗粒加入量不低于 0.05 g/L 时,二氧化锰的含量均高于 91% ,符合无汞碱性锌锰电池电解二氧化锰含量要求。

3 结 论

硫酸锰+硫酸体系电解制备二氧化锰是当前世界各国生产 EMD 的主流方法,但依然存在如电流密度低,生产效率较低,同时获得 EMD 产品晶型不纯,放电容量及可逆性不够等问题。提高温度或加入悬浮颗粒可在一定程度上提高电流密度,但在实际运用阶段还有许多工程技术问题亟待解决。因此,总体上来看,对于调整电解参数来改进 EMD 产品的性能作用有限,更多的学者则致力于对电解 EMD 成品进行后处理改性(如掺杂,热处理等)来获得良好的电池充放电性能,并取得了不错的效果。

我国是干电池生产,消费及出口大国,对于 EMD 依然保持较大的需求态势。如何进一步优化电解工序,深入开展电解过程机理分析,对产品的后续优化处理,开发符合资源与环境发展要求的电解二氧化锰清洁生产工艺,达到电池级 EMD 的要求,是今后的一个主要努力方向。

参考文献：

- [1] 李同庆. 全球 EMD 发展概况 [J]. CBIA2005 中国国际电池学术交流会论文集, 2005.
- [2] 池克. 全球电解二氧化锰的科技发展趋势 [J]. 电池工业, 2002(7): 17-175.
- [3] 李同庆. 国外电解二氧化锰工业生产与研究概况 [J]. 干电池, 1980: 33.
- [4] 张植勤. 电解二氧化锰 (一) [J]. 电池, 2008 (4): 48-51.
- [5] 张植勤. 电解二氧化锰 (二) [J]. 电池, 2008 (5): 52-55.
- [6] 张植勤. 电解二氧化锰 (三)——第三讲 电解二氧化锰的制造 (电解部份) [J]. 电池, 1990(6): 43-49.
- [7] 张植勤. 电解二氧化锰 (四)——第四讲 电解二氧化锰的制造 (后处理部分) [J]. 电池, 2008 (1).
- [8] 谭柱中, 梅光贵, 李维健, 等. 锰冶金学 [M]. 长沙: 中南大学出版社, 2004.
- [9] 胡德斌, 秦兆秀. 电流密度对电解产品 MnO_2 的影响 [J]. 重庆师专学报, 1999, (4): 90-91.
- [10] Guo H, Zhu B, Li X, et al. Effects of current density on preparation of grainy electrolytic manganese dioxide [J]. Journal of Central South University of Technology, 2005, 12(6): 667-670.
- [11] Ghaemi M, Binder L. Effects of direct and pulse current on electrodeposition of manganese dioxide [J]. Journal of Power Sources, 2002, 111(2): 248-254.
- [12] Adelkhani H, Ghaemi M. Characterization of manganese dioxide electrodeposited by pulse and direct current for electrochemical capacitor [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2010, 493(1): 175-178.
- [13] Nijjer S, Thonstad J, Haarberg G M. Oxidation of manganese (II) and reduction of manganese dioxide in sulphuric acid [J]. Electrochimica acta, 2000, 46(2): 395-399.
- [14] Adelkhani H, Ghaemi M. Influence of the solution pH on the nanostructural, and electrochemical performance of electrolytic manganese dioxide [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2009, 481(1): 446-449.
- [15] Adelkhani H. The effect of acidity of electrolyte on the porosity and the nanostructure morphology of electrolytic manganese dioxide [J]. Applied Surface Science, 2012, 258(17): 6232-6238.
- [16] Ghaemi M, Biglari Z, Binder L. Effect of bath temperature on electrochemical properties of the anodically deposited manganese dioxide [J]. Journal of power sources, 2001, 102(1): 29-34.
- [17] 钟福先. 电解二氧化锰生产中的电极选择 [J]. 中国锰业, 1991(2): 63.
- [18] E.preisler, 汪镜亮. 电解二氧化锰的阳极材料问题 [J]. 中国锰业, 1991(4): 57-62.
- [19] 连锦明, 朱财善, 张其昕. 铅合金阳极电解二氧化锰的研究 (I)——电解条件的确定及成品的理化性能 [J]. 福建师范大学学报: 自然科学版, 1985, (4): 53-60.
- [20] 李铭. 钛阳极在电解二氧化锰中的应用与进展 [J]. 钛工业进展, 1993 (3): 24-25.
- [21] 庞静, 黄松涛, 胡永海. 电解二氧化锰用阳极材料的发展与应用 [J]. 稀有金属, 2001 (5): 50-54.
- [22] 张恒. 制备二氧化锰大型 Ti-Mn 合金阳极性能的研究 [J].
- [23] 尹文新, 韩跃新, 刘瑶, 等. 用钛钎阳极从氯化锰溶液电解二氧化锰的研究 [J]. 东北大学学报: 自然科学版, 2007(6): 97-100.
- [24] 何芬, 董俊卿, 胡永海, 等. 电解二氧化锰用钛基钛锰合金全浸没板状阳极的研制 [J]. 中国锰业, 1997 (4): 36-39.
- [25] 郭建华, 杨奇, 张红军, 等. 电解二氧化锰用钛合金阳极材料的研制 [C]. 中国有色金属学会材料科学与工程学术委员会、中国有色金属学会合金加工学术委员会, 2011: 318-323.
- [26] Duarte M M E, Pilla A S, Mayer C E. Electrooxidation of Mn (II) to MnO_2 on graphite fibre electrodes [J]. Journal of applied electrochemistry, 2003, 33(5): 387-392.
- [27] 陈奇志. 无汞碱锰型 EMD 生产中去除钾离子的研究 [J]. 电池工业, 2007 (6): 31-34.
- [28] Kao W H, Weibel V J, Root M J. The influence of potassium ion on the electrodeposition and electrochemistry of electrolytic manganese dioxide [J]. Journal of the Electrochemical Society, 1992, 139(5): 1223-1226.
- [29] Tamura H, Ishizeki K, Nagayama M, et al. Incorporation of impurity metal ions in electrolytic manganese dioxide [J]. Journal of The Electrochemical Society, 1994, 141(8): 2035-2040.
- [30] Pilla A S, Duarte M M E, Mayer C E. Manganese dioxide electrodeposition in sulphate electrolytes: the influence of ferrous ions [J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2004, 569(1): 7-14.
- [31] Davis S M. Plating of High Quality Electrolytic Manganese Dioxide at 120-125 Degrees C. and 6X Normal Current Density [J]. Journal of New Materials for Electrochemical Systems, 2004, 7: 257-268.
- [32] 曲涛, 洪艳, 沈化森, 等. 高电流密度下悬浮电解制备电解二氧化锰工艺的研究 [J]. 稀有金属, 2007 (6): 82-86.
- [33] 张恒, 沈化森, 车小奎, 等. 悬浮电解制备二氧化锰的研究 [J]. 稀有金属, 2010 (4): 118-122.

(下转 37 页)

参考文献：

[1] 韩跃新, 孙永升, 李艳军, 等. 我国铁矿选矿技术最新进展 [J]. 金属矿山, 2015(2): 1-11.
[2] 左倩. 微细粒赤铁矿分散行为及机理研究 [D]. 武汉: 武汉科技大学, 2012.
[3] 谢兴中, 王毓华. 褐铁矿选矿研究现状与思考 [J]. 金属矿山, 2010(1): 6-10.
[4] 田峰. 难处理铁矿资源的煤基还原磁化焙烧 - 磁选试验研究 [J]. 矿产综合利用, 2016(2): 65-69.

[5] 陶恒畅. 磁化焙烧某赤褐铁矿选矿工艺试验 [J]. 现代矿业, 2014, 542(6): 44-46.
[6] 王秋林, 陈雯, 余永富. 难选铁矿石磁化焙烧机理及闪速磁化焙烧技术 [J]. 金属矿山, 2009, 402(12): 73-76.
[7] 罗立群, 乐毅. 难选铁物料磁化焙烧技术的研究与发展 [J]. 中国矿业, 2007, 16(3): 55-58.
[8] 张亚辉, 张家, 张艳娇, 等. 鲕状赤铁矿“磁化焙烧 - 晶粒长大 - 磁选”新工艺研究 [J]. 武汉理工大学学报, 2013, 35(3): 116-119.

Research on Recovery of Iron from Limonite by Magnetization Roasting and Magnetic Separation

Liu Lin, Wang Wei, Liu Hongzhao, Cao Yaohua, Zhang Bo

(Zhengzhou Institute of Multipurpose Utilization of Mineral Resources, China National Engineering Research Center for Utilization of Industrial Minerals, Comprehensive Utilization Key Laboratory of Gold Resource in Henan Province, Key Laboratory of Evaluation and Multipurpose Utilization of Polymetallic Ore of Ministry of Land and Resources, Zhengzhou, Henan, China)

Abstract: There is 39.28% iron in limonite ore and the mineral content of limonite is 73.86%, which can be recycled. With coking coal as reducing agent, the magnetization roasting-magnetic separation process was adopted to recycle iron from the limonite. According to this characteristic, the effects of roasting temperature, time, amount of reducing agent, grinding fineness and magnetic field intensity on ore dressing indexes were discussed. The test showed that, the optimum conditions were as follows: the ore was roasted at 800℃ for 40 minutes with coal consumption 4%, and then ground it to -0.037 mm 90%, with magnetic field intensity 192KA/m. As the conditions, the indexes was obtained: the total iron grade of iron concentrate was 59.76% and the total iron recovery was 73.31% .

Keywords: Limonite; Magnetization roasting; Magnetic separation.

////////////////////////////////////
(上接 20 页)

Review of Preparation of Manganese Dioxide from Manganese Sulfate Solution

Liao Bing, Liu Jing, Xu Fen

- (1. State Key Laboratory of Geohazard Prevention and Geoenvironment Protection, Chengdu University of Technology, Chengdu, Sichuan, China;
2 State Environmental Protection Key Laboratory of Synergetic Control and Joint Remediation for Soil & Water Pollution, Chengdu University of Technology, Chengdu, Sichuan, China ;
3 College of Environment and Ecology, Chengdu University of Technology, Chengdu, Sichuan, China)

Abstract: The research development of preparation technology of electrolytic manganese dioxide and the influence of different parameters on the electrolytic process of product were systematically summarized, and finally the development trend of this technology was prospected.

Keywords: Manganese sulfate; Electrolytic manganese dioxide; Development