

天然轻质二氧化锰直接活化制备活性二氧化锰*

袁明亮, 徐本军, 童健

(中南工业大学, 湖南长沙, 410083)

摘要:就我国部分锰矿资源具有量多, 轻质的特点, 再结合国内外生产活性二氧化锰(AMD, activated manganese dioxide)的方法对由天然轻质二氧化锰(NLMD, nature lightweight manganese dioxide)活化制备活性二氧化锰的方法及研究重点等方面提出一些看法和建议。

关键词:天然轻质二氧化锰; 活化; 活性二氧化锰

中图分类号:TF111.31 **文献标识码:**B **文章编号:**1001-0076(2000)04-0046-03

Direct Activation Preparing AMD From NLMD

YUAN Ming-liang, XU Ben-jun, TONG Jian

(Central South University Of Technology, Hu'nan, 410083)

Abstract: In our country, it is abundant in lightweight manganese ore resources. Combined with the ways of preparing AMD from these resources in the world, some opinions on preparation of AMD from NLMD are suggested.

Key words: NLMD (nature lightweight manganese dioxide), activation, AMD (activated manganese dioxide)

1 国内外研究现状及水平

二氧化锰是干电池的主要材料, 其主要作用是作电池的去极化材料, 消除电池工作时氢的极化作用, 使电流畅通, 因此, 二氧化锰质量的好坏就决定了锌—锰电池的工作寿命和工作效果。能用于电池材料的二氧化锰分为电解二氧化锰(简称 EMD), 化学二氧化锰(简称 CMD), 活性二氧化锰(简称 ANMD)三大类^[1]。其中二氧化锰的晶型结构可分为 α 、 β 、 γ 、 δ 、 ρ 等多种。这些晶型结构中以 γ 晶型作为电池原料时放电性能最好^[2]。

从锰矿的研究生产来看, 电解二氧化锰

的生产研究已趋于成熟, 化学二氧化锰的生产方法也有很多研究, 虽然两者的电化学活性能满足电池的要求, 但因生产成本太高, 环境污染严重, 投资回收周期长, 工艺复杂等原因使采用新的深加工方法来制取电池用二氧化锰显得日益紧迫。在天然二氧化锰直接制备活性二氧化锰方面已有一些研究, 这些研究主要是对重质锰矿的活化, 而对于轻质天然锰矿的活化却几乎没有报道, 对重质锰矿的活化进行研究的国家主要为日本, 其次为美国, 印度也在积极开发, 在国内也作过研究。据所查资料^[3]表明: 这些对重质锰矿的活化的主要研究方法主要有以下三种。

* 收稿日期: 2000-04-21; 修回日期: 2000-05-22

作者简介: 袁明亮, 男(1968—)博士后, 中南工业大学矿物加工系副教授。

1.1 直接歧化法

此法以天然二氧化锰为原料,用热稀硫酸直接进行歧化处理制备天然二氧化锰。其优点是工艺简单,但其缺点是对原料质量要求较高,且产品性质受原料性质影响较大,虽然我国湘潭、衡阳及广西等地先后进行过试验,但均未正式投入生产。

1.2 焙烧歧化法

此法以天然二氧化锰为原料,先在 600~700℃ 温度下焙烧成三氧化二锰,然后加酸歧化,得到二价锰盐及活性二氧化锰。其优点是对原料要求较宽,产品的性能也较好,缺点是原料中的锰有一半未被利用。此法在法国皮尔斯电池厂得到应用,该厂年产 2000 吨,供本厂使用。日本、苏联亦有生产。我国也曾进行试制。

1.3 焙烧歧化氧化法

此法是第二种方法的改进,工艺过程相同,只是在歧化的同时添加氧化剂,使溶解出的二价锰盐重新氧化为二氧化锰。这样不仅提高了锰的回收率,而且改善了产品的电化性能和提高了视比重。此法在日本进行了工业试验,在我国中南工业大学、福建师范大学和北京钢铁学院近年来都进行过试验,产品性能良好。

2 我国锰矿资源的特点

我国拥有丰富的锰矿资源,锰制品在我国的经济建设和产品出口创汇中占有重要的地位。随着锰资源的开发利用和锰盐业的迅速发展,我国已成为世界上最大的锌锰电池生产国和最大的电池出口国之一^[4]。经过近年来的开采以后,从大量的资料分析表明,我国的锰矿资源具有以下几个特征^[5]:

(1)我国 90% 以上的锰矿是含锰在 30% 以下的贫矿,不能直接利用。

(2)可直接用作电池材料的锰矿资源很少,仅占 1%。

万方数据

(3)矿石结构复杂,共生有害杂质多,矿物的嵌布粒度微细(100 μm 以下),伴生及共生矿物多。

(4)烟灰锰矿含二氧化锰达 35%~65%,但大部分是放电性差的硬锰矿($\alpha\text{-MnO}_2$)。

从以上特点可以看出,这些锰矿都是些价廉、积存量和储存量大、来源充足的矿源,如其开发利用必然会产生良好的经济效益和社会效益。

这些资源中有相当一部分是轻质锰矿,即锰矿品位高,但比重小,如木圭锰矿是广西几大锰矿基地之一^[6],其矿源就是天然轻质锰矿。天然轻质锰矿存在着放电性能较低,视比重较轻的问题,采用一般锰矿活化生产,仍存在视比重较轻的问题,无法用作电池材料。因此,采用一种新的生产工艺,对其进行深加工处理,可以为轻质锰矿的利用提供一条有效途径。

3 轻质锰矿制备活性二氧化锰的方法

从以上生产方法现状以及我国的矿产资源现状可以看出:采用天然二氧化锰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太现实的。而电解二氧化锰(EMD)和化学二氧化锰虽然活性较大,但其生产工艺复杂、环境污染、投资回收期长等原因,使得电池厂的锰原料价格昂贵。

因此,通过新的深加工方法来制备低成本、高活性的锰电池原料以取代或部分取代 EMD 和 CMD 成为电池厂家在激烈的市场竞争中谋求发展的关键。对天然轻质二氧化锰进行直接活化制备活性二氧化锰的生产工艺的研究,可以充分合理地利用国内的轻质锰矿资源,缩短制备 ANMD 产品的生产周期,降低成本,为二氧化锰生产开拓一条经济合理的途径完善直接活化制取 ANMD 的工艺体系,而且可以为电池工业寻找一种新的

低价高活性的去极性材料,以促进我国电池工业的发展。

研究中发现活性二氧化锰的品位和视比重是影响其放电性的最主要因素。而影响视比重的原因主要有:原矿的比重、浸出及氧化过程中 MnO_2 的结晶速度。提高活性二氧化锰的品位和视比重的方法。据报道:可通过物理方法(压团)和化学方法(金属离子聚沉法)来提高其视比重,通过萃取氧化来提高其品位。而这些方法对提高轻质锰矿的视比重效果都不大。作者在试验过程中发现:通过配加视比重较大的锰矿能达到提高活性二氧化锰产品视比重的目的。在试验中采用比重为 $1.83\text{g}/\text{cm}^3$ 的木圭轻质锰矿配比重为 $2.12\text{g}/\text{cm}^3$ 的大新锰矿可制成视比重为 $1.88 \sim 1.90\text{g}/\text{cm}^3$ 的活性二氧化锰产品,其中 Mn 的回收率达 $96\% \sim 97\%$,放电性能检测结果表明:各项指标都达到了电解二氧化锰的质量标准。

通过加入 MnSO_4 ,使 MnSO_4 被氧化而生成的活性二氧化锰晶粒填充到歧化生成的活性二氧化锰晶粒空隙中,也能实现了提高其视比重的目的。本工艺是在借鉴由一般锰矿活化制备活性二氧化锰的生产工艺: NMD 焙烧→浸出→歧化→氧化重质化→洗涤→干燥的基础上,通过加入视比重较大的锰矿或 MnSO_4 达到以轻质原料生产活性二氧化锰,提高产品的品位及视比重,其原则流程如图 1 所示。

在这个过程中可能发生的反应分别为:

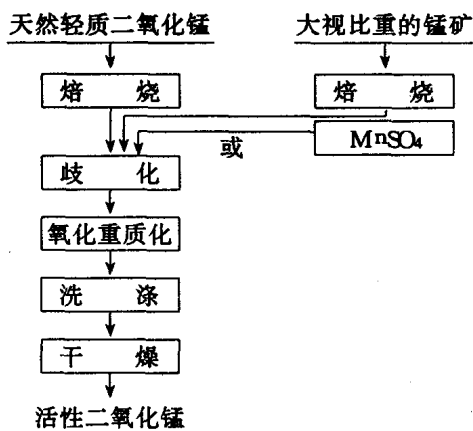
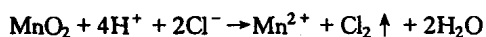
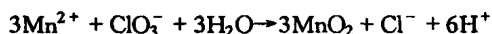
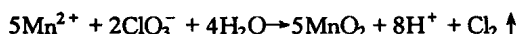


图 1 轻质锰矿活化制备活性二氧化锰原则流程

通过加入晶种或配加视比重较大的天然锰矿这种方法可使 ANMD 的视比重达 1.8g 以上,ANMD 品位达 71% 以上,其放电性能达 EMD 一级品标准。

以上是作者对由锰活化制备活性二氧化锰生产方法的一些看法,从以上结果可以看出这两种方法对于提高天然轻质二氧化锰的活化产品的视比重及品位有着很好的效果,是值得在这方面进行深入研究的。

参考文献:

- [1] 袁妙云,黄锦文.碱性锌锰电池技术讲座[J].电池,1987(3):33-41.
- [2] 余逊贤.锰[M].长沙:长沙冶金工业部长沙黑色冶金设计研究院,1974:333.
- [3] 谌曙永.国内外人造二氧化锰概况及对我国今后发展的意见[J].中国锰业,1988(3):39-54.
- [4] 文力,徐保,冯炎伏.世界电池生产现状及发展趋势[J].电池,1988(1):63.
- [5] 李绪福.贫劣废锰矿资源的开发利用新方法[J].中国锰业,1994,12(1):8-12.
- [6] 李绪福.天然放电锰粉搭配的使用效果[J].中国锰业,1994,12(3):40.