



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101892384 B

(45) 授权公告日 2011.09.21

(21) 申请号 201010227988.7

(22) 申请日 2010.07.15

(73) 专利权人 广西有色金属集团汇元锰业有限公司

地址 546138 广西壮族自治区来宾市长梅路
58 号

(72) 发明人 陈奇志

(74) 专利代理机构 上海申汇专利代理有限公司
31001

代理人 金碎平

(51) Int. Cl.

C22B 3/08 (2006.01)

C25B 1/21 (2006.01)

审查员 高非

权利要求书 1 页 说明书 4 页 附图 1 页

(54) 发明名称

无汞碱锰型电解二氧化锰的生产方法

(57) 摘要

本发明公开了一种无汞碱锰型电解二氧化锰的生产方法,依次包括如下步骤:(1) 将氧化锰矿与硫铁矿混合后与硫酸同时连续不断投入到由 1~7 个搅拌着的浸出槽串联组成的连续浸出槽中,形成一级或多级连续浸出,过程反应温度控制在 90~95℃,反应时间约 3~4 小时,得硫酸锰溶液;(2) 对硫酸锰溶液进行净化除杂;(3) 将净化后的硫酸锰溶液经过超细过滤后,经板式换热器加热到 90~100℃后进入高位槽,同时加入制备好的悬浮剂和发泡剂,通过管道供至各个电解槽,电解后得到无汞碱锰型电解二氧化锰。本发明方法具有对氧化锰矿适应性广、工艺流程短、生产成本低等优点。

1. 一种无汞碱锰型电解二氧化锰的生产方法,其特征在于依次包括如下步骤:

(1) 将氧化锰矿与硫铁矿混合后与硫酸同时连续不断投入到由 1 ~ 7 个搅拌着的浸出槽串联组成的连续浸出槽中,形成一级或多级连续浸出,过程反应温度控制在 90 ~ 95℃,反应时间 3 ~ 4 小时,得硫酸锰溶液;先除去钾离子,再采用中和除铁法除铁,除铁后期加入石灰粉调节溶液 PH 为 6 ~ 6.5,反应时间 3 ~ 4 小时,温度为 90 ~ 95℃;

(2) 采用二段连续净化工艺对硫酸锰溶液进行净化除杂,硫酸锰溶液进入一段连续净化加入多硫化钙,控制温度在 60℃,溶液进入二段净化先经过溜槽动态除钙、镁,后送至静置槽,静置 32 小时,使溶液陈化,将钙、镁杂质沉淀除去;

(3) 将净化后的硫酸锰溶液经过超细过滤后,经板式换热器加热到 90 ~ 100℃后进入高位槽,同时加入制备好的悬浮剂和发泡剂,通过管道供至各个电解槽,电解条件为:电解液温度为 100 ~ 103℃,阳极电流密度为 80 ~ 85A/m²,槽电压为 2.2 ~ 3.5V,电解周期为 12~20 天,电解后得到无汞碱锰型电解二氧化锰。

2、根据权利要求 1 所述的无汞碱锰型电解二氧化锰的生产方法,其特征在于所述步骤 1 中氧化锰矿与硫铁矿按 1 :0.24 的比例直接给入连续浸出槽中,同时按 1:0.47 的矿酸比配入硫酸和废电解液。

3、根据权利要求 2 所述的无汞碱锰型电解二氧化锰的生产方法,其特征在于所述废电解液来自步骤 3 电解后的尾液。

4、根据权利要求 1 所述的无汞碱锰型电解二氧化锰的生产方法,其特征在于所述步骤 3 中将电解得到的阳极电解二氧化锰粗产品破碎至 6 ~ 8mm 的颗粒,进入漂洗槽,采用水洗—碱洗—水洗的三级漂洗工艺,一、二次漂洗液的温度均为 60 ~ 70℃,末次漂洗水温度为 80 ~ 90℃,漂洗周期为 40 小时,漂洗液均采用蒸汽直接加热,后经过磨粉达到所需颗粒度的电解二氧化锰。

5、根据权利要求 4 所述的无汞碱锰型电解二氧化锰的生产方法,其特征在于对经过磨粉后的电解二氧化锰采用密相输送方式送入重力式掺混料仓进行均化,掺混时间为 16 小时。

无汞碱锰型电解二氧化锰的生产方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种无汞碱锰型电解二氧化锰的生产方法,特别涉及一种用“两矿法”浸取超低品位的氧化锰矿生产无汞碱锰型电解二氧化锰的方法。

背景技术

[0002] 碱锰电池作为电池工业中性能与价格比最佳的高功率电池,具有工作电压平稳、大电流连续放电、性能优良、贮存时间长(可达3~5年)、低温性能和防漏性能好等特点,深受国内外广大消费者欢迎。生产碱锰电池所用的主要原料——无汞碱锰型电解二氧化锰,其全球每年的消耗量超过30万吨,并且每年以10%以上的速度递增,具有广阔的市场前景。

[0003] 目前生产电解二氧化锰的工艺中,主要以碳酸锰矿或氧化锰矿为原料,在冶炼生产过程中,以国产碳酸锰矿为原料,因矿石中碳酸锰含量低(30%以下),导致锰矿消耗量很大、生产成本过高;以氧化锰矿为原料,目前主要采用的工艺方法有还原焙烧氧化锰矿后浸出制液或用“两矿法”生产电解二氧化锰,而采用还原焙烧氧化锰矿后浸出制液这一工艺方法,存在工艺流程长、生产成本高,并且容易对厂区周边环境造成污染等缺点;以高品位的氧化锰矿为原料、用“两矿法”生产电解二氧化锰,即二氧化锰矿同还原剂硫铁矿一起浸出制液,由于目前国内锰冶金行业锰矿采用间断浸出工艺,即只在一个浸出槽内直接将锰矿溶解进入溶液,该工艺对低品位锰矿即品位在25%以下的矿石存在浸出率低,物料在设备之间的周转时间长,设备数量增加且利用率低等缺点;且所使用的该类高品位锰矿资源(品位在25%以上)日益减少,将难以维持长久的生产。广西锰矿资源丰富,但是大部分为低品位锰矿石,其特点是锰含量低、杂质含量高,长期以来没有得到充分开发利用。

发明内容

[0004] 本发明所要解决的技术问题是提供一种能以超低品位氧化锰矿为主要材料,用“两矿法”生产无汞碱锰型电解二氧化锰的方法。

[0005] 本发明为解决上述技术问题而采用的技术方案是提供一种无汞碱锰型电解二氧化锰的生产方法,依次包括如下步骤:(1)将氧化锰矿与硫铁矿混合后与硫酸同时连续不断投入到由1~7个搅拌着的浸出槽串联组成的连续浸出槽中,形成一级或多级连续浸出,过程反应温度控制在90~95℃,反应时间约3~4小时,得硫酸锰溶液;(2)对硫酸锰溶液进行净化除杂;(3)将净化后的硫酸锰溶液经过超细过滤后,经板式换热器加热到90~100℃后进入高位槽,同时加入制备好的悬浮剂和发泡剂,通过管道供至各个电解槽,电解条件为:电解液温度为100~103℃,阳极电流密度为80~85A/m²,槽电压为2.2~3.5V,电解周期为12~20天,电解后得到无汞碱锰型电解二氧化锰。

[0006] 上述无汞碱锰型电解二氧化锰的生产方法中,所述步骤1中氧化锰矿与硫铁矿按1:0.24的比例直接给入连续浸出槽中,同时按1:0.47的矿酸比配入硫酸和废电解液。

[0007] 上述无汞碱锰型电解二氧化锰的生产方法中,所述废电解液来自步骤3电解后的

尾液。

[0008] 上述无汞碱锰型电解二氧化锰的生产方法中,所述步骤 1 中浸出反应完成后,先除去钾离子,再采用中和除铁法除铁,除铁后期加入石灰粉调节溶液 PH 为 6 ~ 6.5,反应时间约 3 ~ 4 小时,温度为 90 ~ 95℃。

[0009] 上述无汞碱锰型电解二氧化锰的生产方法中,所述步骤 2 中采用二段连续净化工艺对硫酸锰溶液进行净化除杂,硫酸锰溶液进入一段连续净化加入多硫化钙,控制温度在 60℃,溶液进入二段净化先经过溜槽动态除钙、镁,后送至静置槽,静置 32 小时,使溶液陈化,将钙、镁杂质沉淀除去。

[0010] 上述无汞碱锰型电解二氧化锰的生产方法中,所述步骤 3 中将电解得到的阳极电解二氧化锰粗产品破碎至 6 ~ 8mm 的颗粒,进入漂洗槽,采用水洗 - 碱洗 - 水洗的三级漂洗工艺,一、二次漂洗碱液的温度均为 60 ~ 70℃,末次漂洗水温度为 80 ~ 90℃,漂洗周期约为 40 小时,漂洗液均采用蒸汽直接加热,后经过磨粉达到所需颗粒度的电解二氧化锰。

[0011] 上述无汞碱锰型电解二氧化锰的生产方法中,对经过磨粉后的电解二氧化锰采用密相输送方式送入重力式掺混料仓进行均化,掺混时间约为 16 小时。

[0012] 本发明对比现有技术有如下的有益效果:本发明提供的无汞碱锰型电解二氧化锰的生产方法,以超低品位氧化锰矿作为主要原料,使用“两矿法”直接浸取超低品位氧化锰矿中的锰,得到硫酸锰溶液后进行深度净化除杂,再电解生产无汞碱锰型电解二氧化锰。可使用氧化锰矿的品位降低至 16%,且采用的生产工艺不仅对品位低、来源复杂的氧化锰矿适用,对高品位的氧化锰矿也同样适用,因此,具有对氧化锰矿适应性广、工艺流程短、生产成本低等优点,可以充分利用广西丰富的低品位氧化锰矿来生产无汞碱锰型电解二氧化锰产品,对合理利用锰矿资源、降低生产成本有着很好的经济效益和社会效益。

附图说明

[0013] 图 1 是本发明实施例的工艺流程图。

具体实施方式

[0014] 下面结合附图和实施例对本发明作进一步的描述。

[0015] 实施例 1

[0016] 将含锰 14.32% 的氧化锰矿粉、含硫量为 44.54% 的硫铁矿粉按 1 : 0.24 的干比重进行混合,将浓度为 98% 的硫酸加水配制成 100g/L 的稀硫酸溶液,混合后的氧化锰粉和硫铁矿粉与配制好的硫酸按 1 : 0.47 的比例同时连续不断加入到连续浸出槽中,并同时不断搅拌,连续浸出槽是由一个浸出槽组成,形成一级连续浸出,浸出槽的有效容积为 1m³,槽温度为 95℃,从投料到料液从浸出槽出来浸出反应时间为 3 小时,PH 值达到 3 ~ 3.5 时表明浸出反应已完成,反应过程中不断搅拌,从浸出槽中流出的料液进入与之串联的中和槽中,中和槽的有效容积为 1.5m³,再加入石灰粉连续进行中和反应,控制 PH 值为 6.0,反应时间为 3 小时,中和后的滤液经过滤,滤渣送往渣场,得粗制硫酸锰溶液。粗制硫酸锰溶液含有铜、钴、镍、铅等重金属和钙、镁等杂质,采用二段连续净化工艺技术,粗制硫酸锰溶液进入一段连续净化加入多硫化钙,控制温度在 60℃,滤渣送往渣场,溶液进入二段净化先经过溜槽动态除钙、镁,后送至静置槽,静置 32 小时,使溶液陈化,将钙、镁杂质沉淀除去,得精

制硫酸锰溶液,滤渣送往渣场,滤液送往电解。

[0017] 精制合格的硫酸锰溶液经过超细过滤,在经板式换热器加热到 90℃ 到后进入高位槽进行悬浮电解。同时加入制备好的悬浮剂和发泡剂,电解液温度为 100℃,阳极电流密度为 81A/m²,槽电压为 2.4V,电解周期为 12 天,由阳极上剥离二氧化锰粗产品,经破碎机破碎至 6~8mm 的颗粒,再进入漂洗槽,每个漂洗槽的有效容积为 1m³,采用水洗-碱洗-水洗的三级漂洗工艺,一、二次漂洗碱液的温度均为 60℃,末次漂洗水温度为 80℃,漂洗周期为 40 小时,漂洗液均采用蒸汽直接加热。漂洗后的电解二氧化锰送往摆式磨粉机磨粉收集产品粉末(粒度-325 目),为消除产品质量差异,保证产品的均匀性,采用密相输送方式送重力式掺混料仓进行均化掺混约 16 小时,制得合格的无汞碱锰型二氧化锰产品。

[0018] 实施例 2

[0019] 将含锰 15.56% 的氧化锰矿粉、含硫量为 40.54% 的硫铁矿粉按 1 : 0.24 的干比重进行混合,将浓度为 98% 的硫酸加水配制成 100g/L 的稀硫酸溶液,混合后的氧化锰粉和硫铁矿粉与配制好的硫酸按 1 : 0.47 的比例同时连续不断加入到连续浸出槽中,并同时不断搅拌,连续浸出槽是由三个浸出槽串联组成,形成三级连续浸出,每个浸出槽的有效容积为 1m³,料液进入第二级浸出槽后再进入第三级浸出槽中,各槽温度为 93℃,从投料到料液从第三级浸出槽出来浸出反应时间为 3.5 小时,反应过程中不断搅拌,从三级浸出槽中流出的料液进入与之串联的中和槽中,中和槽的有效容积为 1.5m³,再加入石灰粉连续进行中和反应,控制 PH 值为 6.3,反应时间 3.5 小时,中和后的滤液经过滤,滤渣送往渣场,得粗制硫酸锰溶液。粗制硫酸锰溶液含有铜、钴、镍、铅等重金属和钙、镁等杂质,采用二段连续净化工艺技术,粗制硫酸锰溶液进入一段连续净化加入多硫化钙,控制温度在 60℃,滤渣送往渣场,溶液进入二段净化先经过溜槽动态除钙、镁,后送至静置槽,静置 32 小时,使溶液陈化,将钙、镁杂质沉淀除去,得精制硫酸锰溶液,滤渣送往渣场,滤液送往电解。

[0020] 精制合格的硫酸锰溶液经过超细过滤,在经板式换热器加热到 95℃ 到后进入高位槽进行悬浮电解。同时加入制备好的悬浮剂和发泡剂,电解液温度为 102℃,阳极电流密度为 83A/m²,槽电压为 2.9V,电解周期为 15 天,由阳极上剥离二氧化锰粗产品,经破碎机破碎至 6~8mm 的颗粒,再进入漂洗槽,每个漂洗槽的有效容积为 1m³,采用水洗-碱洗-水洗的三级漂洗工艺,一、二次漂洗碱液的温度均为 65℃,末次漂洗水温度为 85℃,漂洗周期为 40 小时,漂洗液均采用蒸汽直接加热。漂洗后的电解二氧化锰送往摆式磨粉机磨粉收集产品粉末(粒度-325 目),为消除产品质量差异,保证产品的均匀性,采用密相输送方式送重力式掺混料仓进行均化掺混约 16 小时,制得合格的无汞碱锰型二氧化锰产品。

[0021] 实施例 3

[0022] 将含锰 13.58% 的氧化锰矿粉、含硫量为 47.44% 的硫铁矿粉按 1 : 0.24 的干比重进行混合,将浓度为 98% 的硫酸加水配制成 100g/L 的稀硫酸溶液,混合后的氧化锰粉和硫铁矿粉与配制好的硫酸按 1 : 0.47 的比例同时连续不断加入到连续浸出槽中,并同时不断搅拌,连续浸出槽是由七个浸出槽串联组成,形成七级连续浸出,每个浸出槽的有效容积为 1m³,料液进入第二级浸出槽后再进入第三至第七级浸出槽中,各槽温度为 95℃,从投料到料液从第七级浸出槽出来浸出反应时间为 4 小时,反应过程中不断搅拌,从七级浸出槽中流出的料液进入与之串联的中和槽中,中和槽的有效容积为 1.5m³,再加入石灰粉连续进行中和反应,控制 PH 值为 6.5,中和后的滤液经过滤,滤渣送往渣场,得粗制硫酸锰溶液。粗

制硫酸锰溶液含有铜、钴、镍、铅等重金属和钙、镁等杂质,采用二段连续净化工艺技术,粗制硫酸锰溶液进入一段连续净化加入多硫化钙,控制温度在 60℃,滤渣送往渣场,溶液进入二段净化先经过溜槽动态除钙、镁,后送至静置槽,静置 32 小时,使溶液陈化,将钙、镁杂质沉淀除去,得精制硫酸锰溶液,滤渣送往渣场,滤液送往电解。

[0023] 精制合格的硫酸锰溶液经过超细过滤,在经板式换热器加热到 100℃后进入高位槽进行悬浮电解。同时加入制备好的悬浮剂和发泡剂,电解液温度为 103℃,阳极电流密度为 85A/m²,槽电压为 3.5V,电解周期为 20 天,由阳极上剥离二氧化锰粗产品,经破碎机破碎至 6 ~ 8mm 的颗粒,再进入漂洗槽,每个漂洗槽的有效容积为 1m³,采用水洗 - 碱洗 - 水洗的三级漂洗工艺,一、二次漂洗碱液的温度均为 70℃,末次漂洗水温度为 85℃,漂洗周期为 40 小时,漂洗液均采用蒸汽直接加热。漂洗后的电解二氧化锰送往摆式磨粉机磨粉收集产品粉末(粒度 -325 目),为消除产品质量差异,保证产品的均匀性,采用密相输送方式送重力式掺混料仓进行均化掺混约 16 小时,制得合格的无汞碱锰型二氧化锰产品。

[0024] 三种实施例得到得二氧化锰产品主要指标 $\text{MnO}_2 \geq 91.0\%$ 、 $\text{Fe} \leq 60\text{ppm}$ 、 $\text{Cu} \leq 5\text{ppm}$ 、 $\text{Pb} \leq 5\text{ppm}$ 、 $\text{Ni} \leq 5\text{ppm}$ 、 $\text{Co} \leq 5\text{ppm}$ 、 $\text{Mo} \leq 0.5\text{ppm}$ 、 $\text{As} \leq 0.5\text{ppm}$ 、 $\text{Sb} \leq 0.5\text{ppm}$ 、 $\text{K} \leq 200\text{ppm}$ 。

[0025] 虽然本发明已以较佳实施例揭示如上,然其并非用以限定本发明,任何本领域技术人员,在不脱离本发明的精神和范围内,当可作些许的修改和完善,因此本发明的保护范围当以权利要求书所界定的为准。

