



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103466720 A

(43) 申请公布日 2013. 12. 25

(21) 申请号 201310374745. X

(22) 申请日 2013. 08. 26

(71) 申请人 中信大锰矿业有限责任公司大新锰矿分公司

地址 532315 广西壮族自治区崇左市大新县下雷镇大新锰矿

(72) 发明人 闫冠杰 林奇扬 李普良 李华成
程东 许桂萍 王冬慧

(74) 专利代理机构 成都九鼎天元知识产权代理有限公司 51214

代理人 吴彦峰

(51) Int. Cl.

C01G 49/08 (2006. 01)

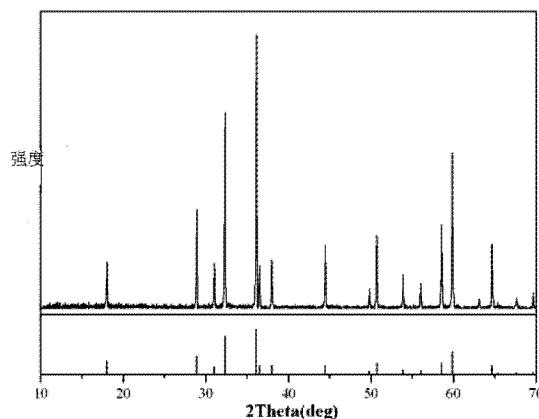
权利要求书1页 说明书3页 附图3页

(54) 发明名称

硫酸锰溶液制备高纯四氧化三锰的工艺

(57) 摘要

本发明公开了一种硫酸锰溶液制备高纯四氧化三锰的工艺,包括如下步骤:将除杂后的0.2mol/L硫酸锰溶液加热,控制温度在50℃~90℃;向硫酸锰溶液中缓慢加入质量分数为10%~25%的氨水,同时搅拌,控制氨水的滴加速度为2.5ml/min~4.5ml/min,控制溶液终点pH值为8.5~11;在加入氨水的同时通入空气进行氧化;停止加入氨水后继续搅拌2~3小时,待溶液冷却到室温后过滤,用去离子水洗涤滤饼,滤饼即为四氧化三锰;对四氧化三锰进行加热干燥,然后进行焙烧,焙烧温度为950℃,焙烧时间为2小时,冷却后即得到高纯四氧化三锰。该工艺操作简单,生产成本低,生产出来的四氧化三锰纯度高,比表面积大。



1. 一种硫酸锰溶液制备高纯四氧化三锰的工艺，其特征在于包括以下步骤：

①将除杂后的 0.2mol/L 硫酸锰溶液加热，控制温度在 50℃～90℃；

②向硫酸锰溶液中缓慢加入质量分数为 10%～25%的氨水，同时搅拌，控制氨水的滴加速率为 2.5ml/min～4.5 ml/min，控制溶液终点 PH 值为 8.5-11；

③在加入氨水的同时通入空气进行氧化；

④停止加入氨水后继续搅拌 2～3 小时，待溶液冷却到室温后过滤，用去离子水洗涤滤饼，滤饼即为四氧化三锰前驱体；

⑤对四氧化三锰前驱体进行加热干燥，然后进行焙烧，焙烧温度为 950℃，焙烧时间为 2 小时，冷却后即得到高纯四氧化三锰。

2. 根据权利要求 1 所述的一种硫酸锰溶液制备高纯四氧化三锰的工艺，其特征在于：向溶液中加入 4g/L～6g/L 的氯化铵作为反应催化剂。

3. 根据权利要求 1 所述的一种硫酸锰溶液制备高纯四氧化三锰的工艺，其特征在于：向溶液中加入 10～20ml 的乙醇作为分散剂。

4. 根据权利要求 1 所述的一种硫酸锰溶液制备高纯四氧化三锰的工艺，其特征在于：向溶液中加入 10～20ml 的乙醇和 10～15ml 的二氯乙烷作为混合分散剂。

5. 根据权利要求 1 所述的一种硫酸锰溶液制备高纯四氧化三锰的工艺，其特征在于：所述硫酸锰溶液采用饲料级硫酸锰为原料。

6. 根据权利要求 1 所述的一种硫酸锰溶液制备高纯四氧化三锰的工艺，其特征在于：所述步骤⑤采用微波对四氧化三锰进行加热干燥。

7. 根据权利要求 6 所述的一种硫酸锰溶液制备高纯四氧化三锰的工艺，其特征在于：所述微波功率为 350W～400W，时间为 10～15 分钟。

硫酸锰溶液制备高纯四氧化三锰的工艺

技术领域

[0001] 本发明属于锰化合物制备技术领域,特别是涉及一种用硫酸盐制备高纯度四氧化三锰的工艺。

背景技术

[0002] 高纯四氧化三锰是国家鼓励优先发展的高新技术产品,被国家科技部、财政部、国家税务总局列为我国当前优先发展和优先支持的高技术产业化项目。四氧化三锰是一种黑色四方结晶,经灼烧成结晶,属于尖晶石类。四氧化三锰是制备锰锌铁氧体等软磁材料的重要原料之一,锰锌铁氧体具有狭窄的剩磁感应,很低的功率损耗和较高的起始磁导率,使其广泛应用于宇航、通信、自动控制和计算机技术等领域。

[0003] 四氧化三锰在中国是 1997 年开始生产的,时下已经形成年产近 4 万吨的生产规模,但因质量较差,产品主要供应国内市场,只有少部分出口。时下国内四氧化三锰生产方法主要采用金属锰粉氧化法生产,技术原理源于美国专利(US4812302)。时下工艺存在的主要问题是:技术含量低;生产成本高,每吨约为 13000 元,而每吨售价约为 15000 元,几乎无利可图;粒度不均匀,粒径较大,约大于 2mm;各种杂质含量普遍偏高,只能生产出普通级别的产品。杂质含量高主要是由原材料电解金属锰粉本身带入所致,电解金属锰粉的生产需要经历复杂的工艺环节,在每一个环节中很难有效避免某些杂质的进入,因而该法很难从根本上降低四氧化三锰中杂质的含量。随着锰锌铁氧体行业的快速发展,要求四氧化具有更高的产品质量,其中包括高比表面积、低硒或无硒、低钙、低镁等,这就要研发新的生产工艺和技术,以满足市场竞争的需要。

[0004] 现有的四氧化三锰制备工艺包括:(1)两段氧化法制备高纯四氧化三锰,其液相中无法完全氧化,需要在 300℃ 以下固相氧化转化成四氧化三锰;(2)硫酸锰直接高温热解法制备四氧化三锰,在焙烧过程中会产生二氧化硫和三氧化硫气体;(3)金属锰空气氧化法制备高纯四氧化三锰,但也存在一些问题,热控制、反应条件不易控制,产物中夹杂不少二氧化锰和三氧化二锰,四氧化三锰转化率不高,比表面积较小,难以满足电子工业、新能源产业发展的需要。

发明内容

[0005] 本发明要解决的技术问题在于避免上述现有技术的不足之处而提供一种用硫酸锰溶液制备四氧化三锰的工艺,该工艺操作简单,生产成本低,生产出来的四氧化三锰纯度高,比表面积大。

[0006] 本发明目的通过下述技术方案来实现:

一种硫酸锰溶液制备高纯四氧化三锰的工艺,其特征在于包括以下步骤:

①将除杂后的 0.2mol/L 硫酸锰溶液加热,控制温度在 50℃~90℃;

②向硫酸锰溶液中缓慢加入质量分数为 10%~25%的氨水,同时搅拌,控制氨水的滴加速率为 2.5ml/min~4.5 ml/min,控制溶液终点 PH 值为 8.5-11;

③在加入氨水的同时通入空气进行氧化；

④停止加入氨水后继续搅拌 2 ~ 3 小时,待溶液冷却到室温后过滤,用去离子水洗涤滤饼,滤饼即为四氧化三锰；

⑤对四氧化三锰进行加热干燥,然后进行焙烧,焙烧温度为 950℃,保温时间为 2 小时,冷却后即得到高纯四氧化三锰。

[0007] 作为优选方式,向溶液中加入 4g/L ~ 6g/L 的氯化铵作为反应催化剂。

[0008] 作为优选方式,向溶液中加入 10 ~ 20ml 的乙醇作为分散剂。

[0009] 作为优选方式,向溶液中加入 10 ~ 20ml 的乙醇和 10 ~ 15ml 的二氯乙烷作为混合分散剂。

[0010] 作为优选方式,所述硫酸锰溶液采用饲料级硫酸锰为原料。

[0011] 作为优选方式,所述步骤⑤采用微波对四氧化三锰进行加热干燥。

[0012] 作为优选方式,所述微波功率为 350W ~ 400W,时间为 10 ~ 15 分钟。

[0013] 本发明的有益效果:该工艺操作简单,生产成本低,生产出来的四氧化三锰纯度高,比表面积大。产品可以到达以下技术指标:Mn \geq 71%, Si \leq 20ppm, Ca \leq 50ppm, Mg \leq 50ppm, Se \leq 5ppm,其他各成分含量均符合 GB/T 21836-2008 ;比表面积 BET \geq 10m²/g。

附图说明

[0014] 图 1 是本工艺制备的四氧化三锰样品焙烧前的 X 射线衍射分析图谱；

图 2 是本工艺制备的四氧化三锰样品焙烧后的 X 射线衍射分析图谱；

图 3 是本工艺制备的四氧化三锰样品焙烧后的 X 射线衍射分析图谱与四氧化三锰标准图谱的比较图。

具体实施方式

[0015] 将除杂后的 0.2mol/L 硫酸锰溶液加热,控制温度在 50℃ ~ 90℃ ;向溶液中加入 4g/L ~ 6g/L 的氯化铵作为反应催化剂,向溶液中加入 10 ~ 20ml 的乙醇作为分散剂,或加入 10 ~ 20ml 的乙醇和 10 ~ 15ml 的二氯乙烷作为混合分散剂,向硫酸锰溶液中缓慢加入质量分数为 10% ~ 25% 的氨水,同时搅拌,控制氨水的滴加速率为 2.5ml/min ~ 4.5 ml/min,控制溶液终点 PH 值为 8.5-11 ;在加入氨水的同时通入空气进行氧化 ;停止加入氨水后继续搅拌 2 ~ 3 小时,待溶液冷却到室温后过滤,用去离子水洗涤滤饼,滤饼即为四氧化三锰前驱体 ;采用微波对四氧化三锰前驱体进行加热干燥,微波功率为 350W ~ 400W,时间为 10 ~ 15 分钟 ;干燥后再进行焙烧,焙烧温度为 950℃,保温时间为 2 小时,冷却后即得到高纯四氧化三锰。

[0016] 实施例 :

准确量取 500ml 浓度为 0.2mol/L 的饲料级硫酸锰溶液,倒入容量为 2L 的烧杯中,用 500ml 的容量瓶配制质量浓度为 10% 或 25% 的氨水 (控制反应体系的 pH 值以便锰离子水解),将适量的氨水移入容量为 100ml 的移液漏斗或碱式滴定管中,以便将氨水加入到反应体系中。将盛有硫酸锰溶液的烧杯移入恒温水浴锅中,调整其温度为 70℃,在 300r/min 的条件下搅拌反应体系,在搅拌的过程中将移液漏斗中的氨水滴到硫酸锰溶液中,控制氨水

的滴加速度为 4ml/min ;同时向体系中通入空气,使反应体系表面均匀连续的有气泡产生 ;在反应过程中应加入 2.5g 浓度为 5g/L 的氯化铵作为反应催化剂,以加快水解反应的进行 ;加入 20ml 的乙醇作为分散剂,以防止氢氧化锰或四氧化三锰颗粒的团聚。在反应过程中每隔 10min 测试一次体系的 pH 值,待体系 pH 值为 10 时停止滴加氨水。继续搅拌 2 小时后,将体系冷却到室温,过滤,使用定量的去离子水洗涤滤饼,待过滤结束后所得到的滤饼即为四氧化三锰,待后续处理。

[0017] 四氧化三锰的干燥方式分传统烘干法和微波加热法两种,对于传统干燥方式,前驱体的干燥温度选择为 200℃,干燥时间为 2 小时 ;对于微波干燥方式,可大大降低处理时间,且干燥效果较好,目前文献资料中无较成熟的微波处理工艺,在实验过程中我们采用微波炉干燥时,频率选择为 P50 (P=375W),干燥时间为 10-15 分钟。采用上述两种干燥方式,即可得到合格的四氧化三锰粉体。

[0018] 随后对干燥后的四氧化三锰粉体进行化学成分分析,其锰含量偏低,硫含量偏高,不符合国家标准对电子级四氧化三锰的要求。鉴于此,采用马弗炉对上述粉体进行焙烧,焙烧温度为 950℃,保温时间为 2 小时,以使硫酸根杂质在一定的温度下分解,即可得到最终的四氧化三锰样品。

[0019] 表一为采用该工艺制备的高纯四氧化三锰样品的成分检测结果。

[0020] 表一 :

序号	样品制备方式	检测结果		
		Mn	S	Si
1	微波干燥	67.40%	—	67.76ppm
2	微波干燥, 焙烧	71.61%	0.010%	75.19ppm
3	微波干燥, 焙烧	71.80%	—	81.30ppm

表二为高纯四氧化三锰样品的粒度分析及比表面分析数据。

[0021] 表二 :

编号	D ₅₀ (μm)	D _m (μm)	比表面积(m ² /g)
1	1.354	1.569	9.559
2	0.955	1.191	11.841
3	5.928	6.261	12.391

如图 1、图 2 和图 3 可知,本工艺所制备的四氧化三锰样品在焙烧前后的 X 射线衍射图谱与四氧化三锰的标准图谱几乎重合,证实所得样品无其他锰的氧化物存在,侧面定性验证样品的纯度较高。由焙烧前后样品的 XRD 图谱可知,焙烧后样品的 XRD 图谱衍射峰位置没有变化,焙烧后样品的衍射峰强度更强,证实所得的焙烧样品纯度更高。

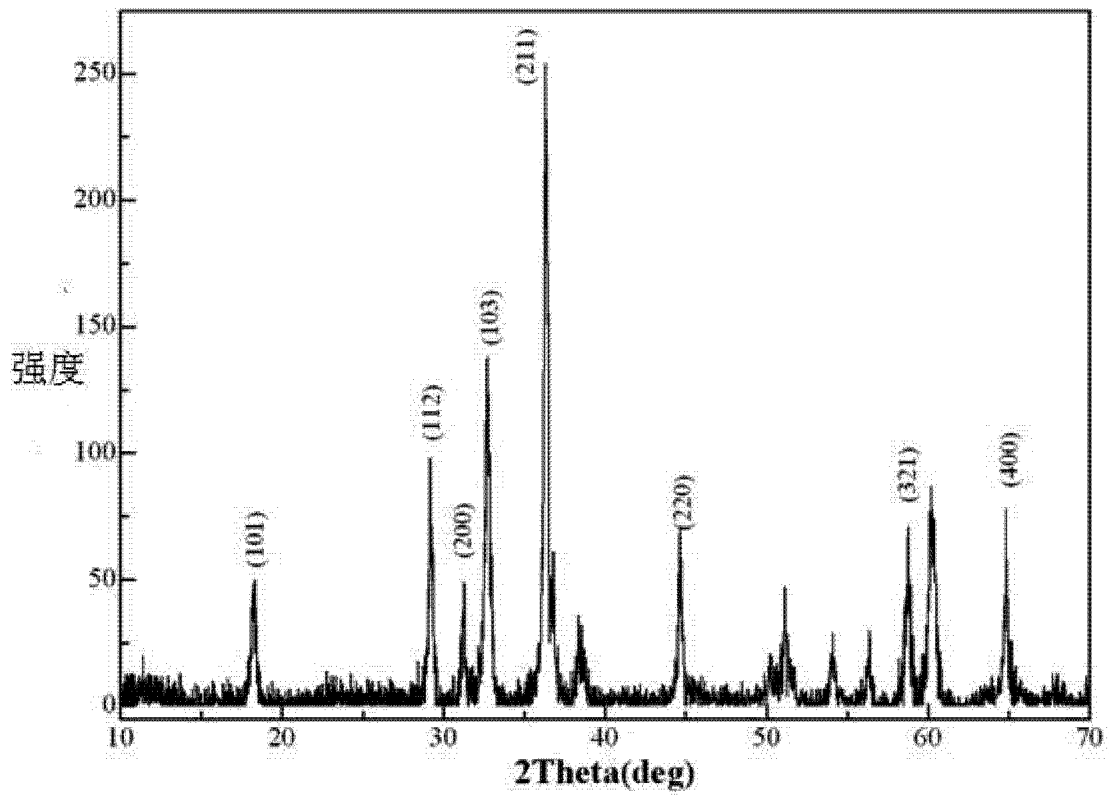


图 1

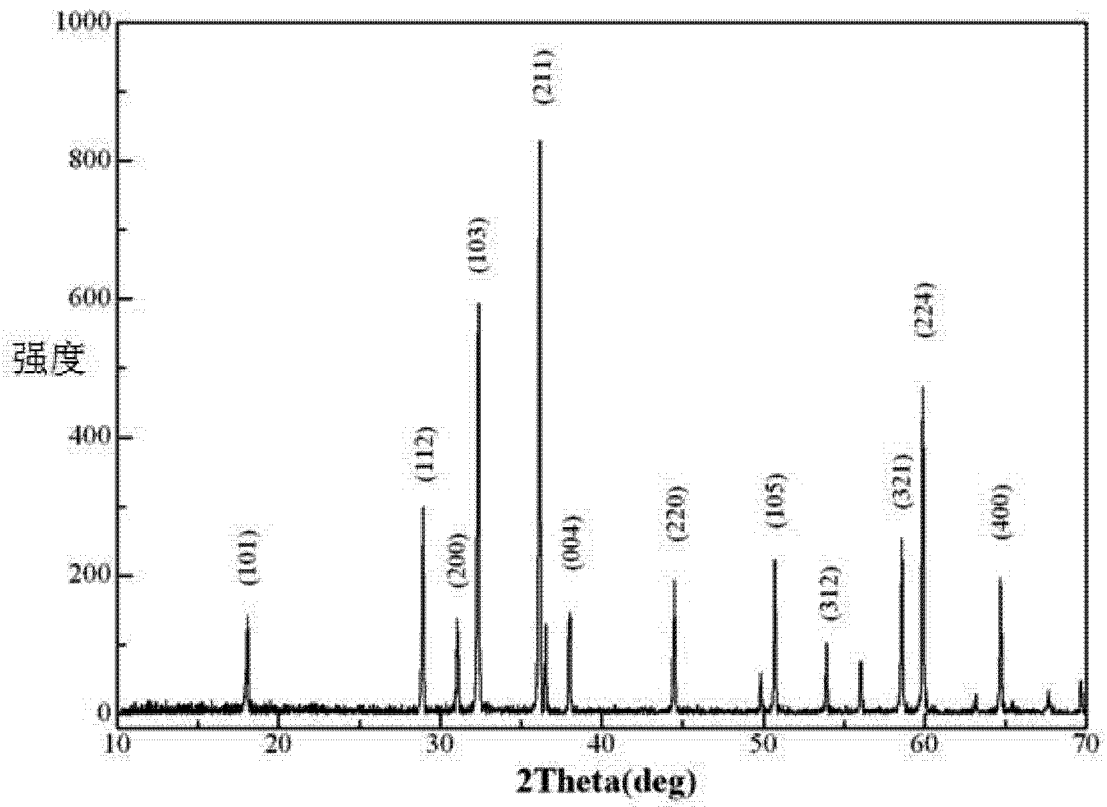


图 2

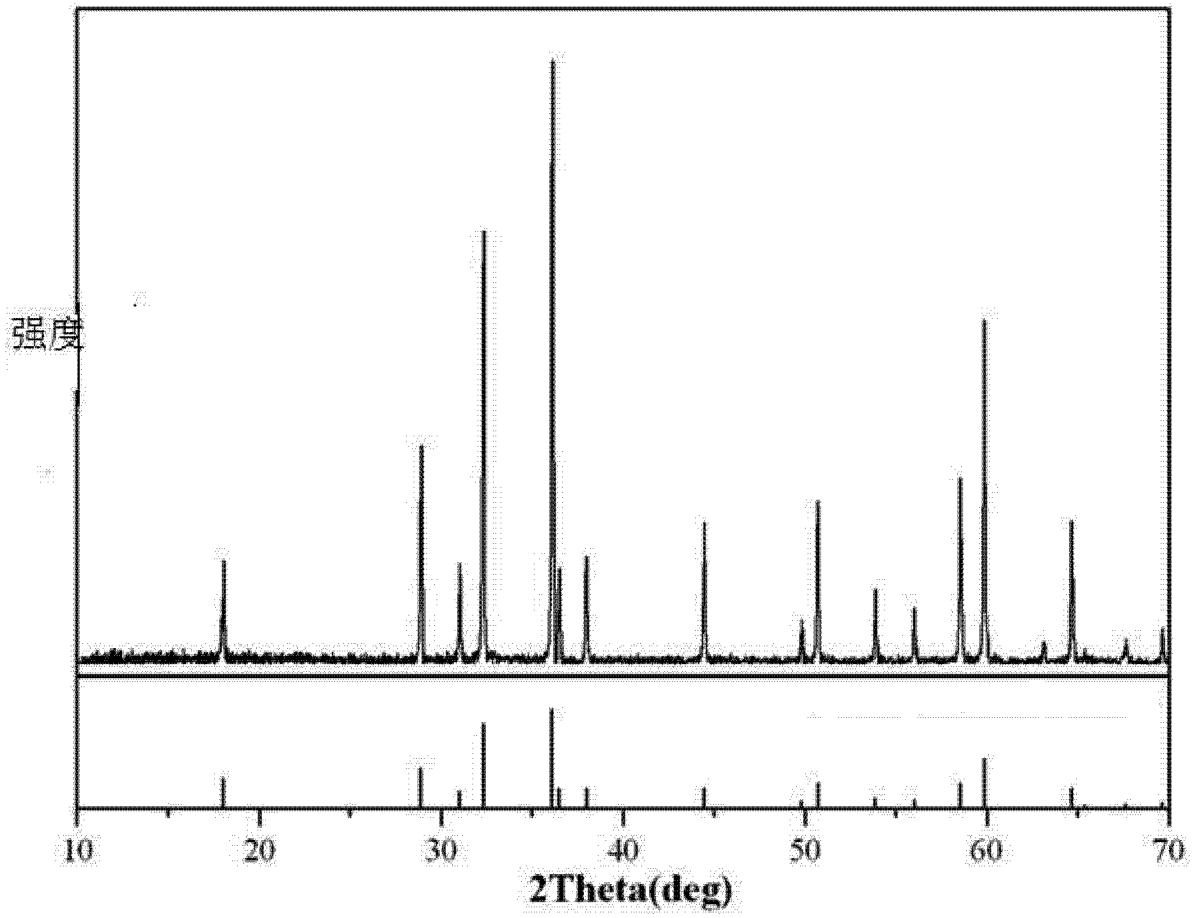


图 3