

(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102134101 B

(45) 授权公告日 2012. 08. 29

(21) 申请号 201110110380. 0

四氧化三锰的过程中除硫的研究. 《中国稀土学报》. 2004, 第 22 卷正文第 469-471 页.

(22) 申请日 2011. 04. 29

审查员 孙晓妍

(73) 专利权人 金瑞新材料科技股份有限公司  
地址 410012 湖南省长沙市麓山南路 966 号

(72) 发明人 李先柏 陈一波 许彬 段兴无  
习小明

(74) 专利代理机构 湖南兆弘专利事务所 43008  
代理人 赵洪 杨斌

(51) Int. Cl.  
C01G 45/02 (2006. 01)

(56) 对比文件

- EP 545205 A1, 1993. 06. 09,
- CN 101717956 A, 2010. 06. 02,
- CN 1122640 C, 2003. 10. 01,
- CN 101348280 A, 2009. 01. 21,
- CN 1644513 A, 2005. 07. 27,
- CN 101066780 A, 2007. 11. 07,
- 邹兴等. 用硫酸锰溶液不经电解直接制备

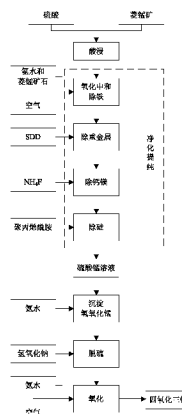
权利要求书 1 页 说明书 5 页 附图 1 页

(54) 发明名称

用菱锰矿制备四氧化三锰的方法

(57) 摘要

本发明公开了一种用菱锰矿制备四氧化三锰的方法, 包括以下步骤: 用硫酸溶液浸出菱锰矿制得硫酸锰溶液, 然后对硫酸锰溶液进行净化提纯, 再将氨水加入到净化提纯后的硫酸锰溶液使溶液中的二价锰离子生成氢氧化锰沉淀, 氢氧化锰沉淀经脱硫处理、洗涤后, 再利用空气或氧气对洗涤后的氢氧化锰沉淀进行氧化, 最后经洗涤、烘干得到四氧化三锰成品。本发明的制备方法不仅工艺简单、成本低廉, 而且制得的产品纯度高、回收率高、比表面积大。



1. 一种用菱锰矿制备四氧化三锰的方法,包括以下步骤:用硫酸溶液浸出所述的菱锰矿制得硫酸锰溶液,然后对所述硫酸锰溶液进行净化提纯,再将氨水加入到净化提纯后的硫酸锰溶液中使溶液中的二价锰离子生成氢氧化锰沉淀,所述氢氧化锰沉淀经脱硫处理、洗涤后,再利用空气或氧气对洗涤后的氢氧化锰沉淀进行氧化,最后经洗涤、烘干得到四氧化三锰成品;所述脱硫处理过程中,选用的脱硫剂为 NaOH 溶液,所述 NaOH 溶液的质量浓度为 5% ~ 20%,添加 NaOH 溶液调节体系 pH 值至 7 ~ 9,脱硫处理过程的反应温度控制在 30°C ~ 80°C,脱硫处理过程的反应时间控制在 0.5h ~ 2h。

2. 根据权利要求 1 所述的用菱锰矿制备四氧化三锰的方法,其特征在于,在上述用硫酸溶液浸出所述的菱锰矿的过程中:所述硫酸与所述菱锰矿的质量比为(0.5 ~ 0.8) : 1;所述硫酸溶液与所述菱锰矿的质量比为(3 ~ 5) : 1。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的用菱锰矿制备四氧化三锰的方法,其特征在于:所述净化提纯依次包括氧化中和除铁、除重金属、除钙镁和除硅四个步骤。

4. 根据权利要求 3 所述的用菱锰矿制备四氧化三锰的方法,其特征在于,所述氧化中和除铁的过程中:选用的中和剂为菱锰矿石和氨水,先用该菱锰矿石初步中和至 pH 值为 1.0 ~ 3.0,然后用氨水调节 pH 值至 5.5 ~ 7.0;选用的氧化剂为空气或氧气,氧化温度控制在 5°C ~ 95°C,氧化时的 pH 值控制在 5.5 ~ 7.0,氧化时空气或氧气的通气流量为氧气理论量的 5 ~ 10 倍,氧化时间为 1h ~ 3h。

5. 根据权利要求 3 所述的用菱锰矿制备四氧化三锰的方法,其特征在于,所述除重金属的过程中:选用的除重金属试剂为二甲基二硫代氨基甲酸钠,其添加量按每立方米的待处理溶液添加 30g ~ 80g 二甲基二硫代氨基甲酸钠计,除重金属过程的反应温度控制在 50°C ~ 90°C,反应时间控制在 1h ~ 2h,反应后静置 4h ~ 12h。

6. 根据权利要求 3 所述的用菱锰矿制备四氧化三锰的方法,其特征在于,所述除钙镁的过程中:选用的除钙镁试剂为  $\text{NH}_4\text{F}$ ,所述  $\text{NH}_4\text{F}$  的添加量为理论量的 1.2 ~ 1.8 倍,除钙镁过程的反应温度控制在 60°C ~ 100°C,反应时间控制在 1h ~ 3h,终点 pH 值控制在 5.0 ~ 7.5,反应完成后静置 4h ~ 12h。

7. 根据权利要求 3 所述的用菱锰矿制备四氧化三锰的方法,其特征在于,所述除硅的过程中:选用的除硅试剂为絮凝剂聚丙烯酰胺,其添加量按每立方米的待处理溶液添加 6g ~ 10g 聚丙烯酰胺计,除硅过程的反应温度控制在 75°C ~ 95°C,反应时间控制在 30min ~ 60min,反应完成后静置时间控制在 12h ~ 48h。

8. 根据权利要求 1 或 2 所述的用菱锰矿制备四氧化三锰的方法,其特征在于,所述氨水沉淀制备氢氧化锰过程中:氨水的质量浓度为 20% ~ 30%,所述氨水的添加量按所需氨气溶质理论量的 1 ~ 1.2 倍计,所述生成氢氧化锰沉淀过程中的反应温度控制在 30°C ~ 80°C。

9. 根据权利要求 1 或 2 所述的用菱锰矿制备四氧化三锰的方法,其特征在于,所述对洗涤后的氢氧化锰沉淀进行氧化的过程具体是指:先将所述氢氧化锰沉淀置于去离子水中,然后添加氨水调节 pH 值至 7 ~ 11,再按氧气理论量的 12 ~ 18 倍通入空气或氧气氧化氢氧化锰沉淀,氧化反应时的温度控制在 30°C ~ 80°C,氧化反应的时间控制在 2h ~ 5h。

## 用菱锰矿制备四氧化三锰的方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种锰的氧化物的制备方法,尤其涉及一种四氧化三锰的制备方法。

### 背景技术

[0002] 高纯四氧化三锰是电子工业生产锰锌氧软磁材料的重要原料之一。随着国家“绿色照明”工程的实施,电视机、移动通讯、计算机与节能灯等迅速发展,软磁铁氧体需求量迅速增长,这使得四氧化三锰的需求量迅速增大。开发生产四氧化三锰具有广阔的市场前景。

[0003] 现有四氧化三锰的制备方法主要有电解法、以原生锰矿石或硫酸锰为原料的氧化-还原法。目前,四氧化三锰的生产多采用氧化法,此法以纯净的电解金属锰片为原料制备四氧化三锰,具有工艺简单,操作方便,锰回收高,污染小等优点,但由于电解金属锰的生产需要复杂的工艺流程和昂贵的生产设备,不但工艺操作难度大,而且生产成本较高,仅水溶液电解一个工序的电耗就达到 6400kWh/吨产品,可见,此法生产制备四氧化三锰的生产成本和能耗相对较高,这与节能减排的经济发展方向相悖。

[0004] CN1295978A 号中国专利文献公开了一种以软锰矿或硫酸锰为原料,采用加入有机高分子絮凝剂絮凝、过滤的方法,直接制取大比表面积的四氧化三锰,产品四氧化三锰中 Mn 含量为 70%~71%。以原生锰矿石或硫酸锰为原料制备四氧化三锰,省去了电解工序,节省了大量的电力资源,大大降低了四氧化三锰的生产成本,提高了四氧化三锰的生产利润及产品的竞争力,这也是目前四氧化三锰制备领域研究和发展的趋势。然而,该专利文献并未充分公开以软锰矿为原料制备四氧化三锰的具体工艺步骤和工艺参数,对软锰矿原料的技术指标也未做具体要求,在以硫酸锰为原料制备四氧化三锰的工艺中,该专利文献也未公开制取原料硫酸锰溶液的具体方法。在非专利文献《用原生锰矿石制取高纯四氧化三锰》(作者张三田,参见《中国锰业》2000(18),第 3 期第 22~24 页)中公开了用原生锰矿制取四氧化三锰的方法,其包括过滤、氧化和烘干等步骤,该工艺制备出的高纯四氧化三锰比表面积较小,只有 11.71m<sup>2</sup>/g。

[0005] 总的来说,现有以原生锰矿石或硫酸锰为原料制备四氧化三锰的方法,其原料的化学除杂及净化不彻底,最终制得的四氧化三锰成品中杂质含量偏高(相对于电解法生产的四氧化三锰而言)、品质也较低,这是影响现有以原生锰矿石或硫酸锰为原料制备四氧化三锰的方法不能大规模产业化应用的一个主要因素。

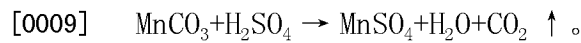
### 发明内容

[0006] 本发明要解决的技术问题是克服现有技术的不足,提供一种工艺简单、成本低廉、产品纯度高、产品回收率高、且产品比表面积大的用菱锰矿制备四氧化三锰的方法。

[0007] 为解决上述技术问题,本发明提出的技术方案为一种用菱锰矿制备四氧化三锰的方法,包括以下步骤:用硫酸溶液浸出所述的菱锰矿制得硫酸锰溶液,然后对所述硫酸锰溶液进行净化提纯,再将氨水加入到净化提纯后的硫酸锰溶液中使溶液中的二价锰离子生成氢氧化锰沉淀,所述氢氧化锰沉淀经脱硫处理、洗涤后,再利用空气或氧气对洗涤后的氢氧

化锰沉淀进行氧化,最后经洗涤、烘干得到四氧化三锰成品。

[0008] 上述用菱锰矿制备四氧化三锰的方法,在用硫酸溶液浸出所述菱锰矿的过程中:所述硫酸与所述菱锰矿的质量比优选(0.5~0.8):1;所述硫酸溶液与所述菱锰矿的质量比优选为(3~5):1。用硫酸溶液浸出菱锰矿的主要反应原理如下:



[0010] 上述用菱锰矿制备四氧化三锰的方法中,优选的,所述净化提纯依次包括氧化中和除铁、除重金属(硫化沉淀法)、除钙镁(氟化沉淀法)和除硅(絮凝法)四个步骤。通过用空气氧化法除铁、硫化沉淀法除重金属、氟化物沉淀法除钙镁、絮凝法除硅后,能有效地除去硫酸锰溶液中的各种杂质,达到制备高纯四氧化三锰的工艺要求,锰的综合回收率大于95%。这四个步骤的优选操作分别如下所示。

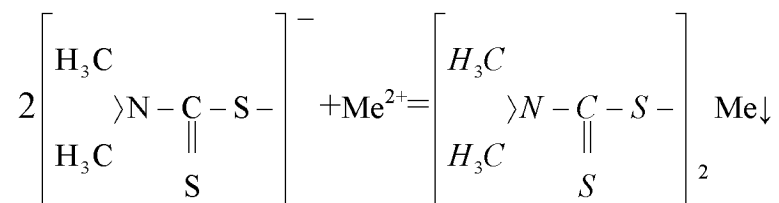
[0011] 上述优选的净化提纯方案,在所述氧化中和除铁的过程中:选用的中和剂优选为菱锰矿和氨水,中和时先用该菱锰矿石初步中和至pH值为1.0~3.0,然后用氨水调节pH值至5.5~7.0;选用的氧化剂优选为空气或氧气,氧化温度优选控制在5℃~95℃,氧化时的pH值优选控制在5.5~7.5,空气或氧气的通气流量优选为氧气理论量的5~10倍,氧化时间优选为1h~3h。所述氧化中和除铁过程的主要反应原理如下:

[0012] ① Fe<sup>2+</sup> 离子的氧化:用空气中的氧气将 Fe<sup>2+</sup> 氧化成 Fe<sup>3+</sup> 离子,其化学反应方程式为:  $4\text{Fe}^{2+} + \text{O}_2 + 4\text{H}^+ = 4\text{Fe}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O}$ ;

[0013] ② Fe<sup>3+</sup> 离子的水解:  $\text{Fe}^{3+} + 3\text{OH}^- = \text{Fe}(\text{OH})_3 \downarrow$  或  $\text{Fe}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O} = \text{Fe}(\text{OH})_3 \downarrow + 3\text{H}^+$ 。

[0014] 上述优选的净化提纯方案,在所述除重金属的过程中:选用的除重金属试剂优选为二甲基二硫代氨基甲酸钠,所述二甲基二硫代氨基甲酸钠的添加量优选按每立方米的待处理溶液添加30g~80g二甲基二硫代氨基甲酸钠计,除重金属过程的反应温度优选控制在50℃~90℃,反应时间优选控制在1h~2h,静置时间优选控制在4h~12h。除重金属过程的主要反应原理如下:

[0015]

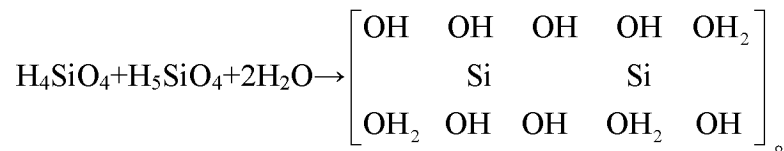


[0016] 上述优选的净化提纯方案,在所述除钙镁的过程中:选用的除钙镁试剂优选为NH<sub>4</sub>F,所述NH<sub>4</sub>F的添加量优选为理论量的1.2~1.8倍,除钙镁过程的反应温度优选控制在60℃~100℃,反应时间优选控制在1h~3h,终点pH值优选控制在5.0~7.5,反应完成后静置4h~12h。除钙镁过程的主要反应原理如下:

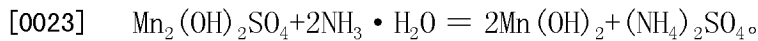
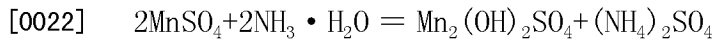
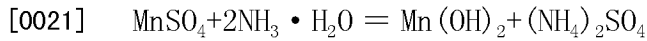


[0018] 上述优选的净化提纯方案,在所述除硅的过程中:选用的除硅试剂优选为絮凝剂聚丙烯酰胺,所述聚丙烯酰胺的添加量优选按每立方米的待处理溶液添加6g~10g聚丙烯酰胺计,除硅过程的反应温度优选控制在75℃~95℃,反应时间优选控制在30min~60min,反应完成后静置时间优选控制在12h~48h。除硅过程的主要反应原理如下:

[0019]



[0020] 上述用菱锰矿制备四氧化三锰的方法,所述氨水沉淀制备氢氧化锰过程中:所述氨水的质量浓度优选为 20%~30%,所述氨水的添加量优选按所需氨气溶质理论量的 1~1.2 倍计,所述生成氢氧化锰沉淀过程中的反应温度优选控制在 30℃~80℃。生成氢氧化锰沉淀的主要反应原理如下:



[0024] 上述用菱锰矿制备四氧化三锰的方法,所述脱硫处理过程中,选用的脱硫剂优选为 NaOH 溶液,所述 NaOH 溶液的质量浓度优选为 5%~20%,添加 NaOH 溶液调节体系 pH 值至 7~9,脱硫处理过程的反应温度优选控制在 30℃~80℃,脱硫处理过程的反应时间优选控制在 0.5h~2h。脱硫处理的主要反应原理如下: $\text{Mn}_2(\text{OH})_2\text{SO}_4 + 2\text{NaOH} = 2\text{Mn}(\text{OH})_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4$ 。

[0025] 上述用菱锰矿制备四氧化三锰的方法,所述对洗涤后的氢氧化锰沉淀进行氧化的过程具体是指:先将所述氢氧化锰沉淀置于去离子水中,然后添加氨水调节 pH 值至 7~11,再按氧气理论量的 12~18 倍通入空气或氧气氧化氢氧化锰沉淀,氧化反应时的温度控制在 30℃~80℃,氧化反应的时间控制在 2h~5h。该氧化反应主要反应原理为: $6\text{Mn}(\text{OH})_2 + \text{O}_2 = 2\text{Mn}_3\text{O}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$ 。

[0026] 与现有技术相比,本发明的优点在于:本发明针对采用锰矿石或硫酸锰为原料制备四氧化三锰工艺存在的不足及产品四氧化三锰中杂质含量偏高、比表面积偏小等缺点,提供了一种以菱锰矿石直接制备高纯四氧化三锰的方法,通过本发明的方法生产的四氧化三锰,其技术指标达到、甚至优于电解金属锰法生产的四氧化三锰产品。其中,锰的综合回收率大于 95%,并能有效脱除四氧化三锰产品中的硫含量,使产品中硫含量控制在 0.018%~0.03%,且四氧化三锰产品的比表面积可达到  $12\text{m}^2/\text{g} \sim 19\text{m}^2/\text{g}$  的高比表面积的要求。最后得到高纯、高比表面的电子级四氧化三锰。此外,本发明还进行了副产品硫酸铵的回收工艺研究,副产品硫酸铵的产品质量达到了 GB 535-1995 标准优等品指标。

[0027] 总的来说,本发明用原生菱锰矿直接制备四氧化三锰的工艺,不仅省去了电解工序,节省了大量的电力资源和能耗,而且大大降低了四氧化三锰的生产成本,提高了四氧化三锰的产品质量,保证了四氧化三锰的生产利润及产品的市场竞争力。

## 附图说明

[0028] 图 1 为本发明实施例的工艺流程图。

## 具体实施方式

[0029] 以下结合说明书附图和具体实施例对本发明作进一步描述。

[0030] 实施例

[0031] 一种如图 1 所示的用菱锰矿制备四氧化三锰的方法,该菱锰矿石的含锰量为 15.14%,磨矿细度为: -100 目 100%,该制备方法具体包括以下步骤。

[0032] 1. 酸浸 : 选用硫酸溶液在常温常压下浸出上述的菱锰矿, 酸浸过程中, 硫酸与该菱锰矿的质量比 (即酸矿比) 为 0.6 : 1, 而所用硫酸溶液与该菱锰矿的质量比 (即液固比) 为 4 : 1, 酸浸时间为 30min, 过滤后得到硫酸锰溶液。采用硫酸浸出菱锰矿可在室温条件下进行, 反应时间短, 浸出 30min 时锰的浸出率可达 99% 以上, 锰浸出回收率达 88% 以上。经测定, 本实施例的该硫酸锰溶液中锰的浸出率为 99.28%。

[0033] 2. 净化提纯 : 对上述步骤 1 后得到的硫酸锰溶液进行净化提纯, 净化提纯依次包括氧化中和除铁、除重金属、除钙镁和除硅四个步骤, 这四个步骤的操作具体如下所示。

[0034] 2.1 氧化中和除铁 : 先加入菱锰矿石将步骤 1 得到的硫酸锰溶液进行初步中和至 pH 值为 2.0, 再用氨水将体系的 pH 值进一步调节至 6.5, 然后向溶液中鼓入空气进行氧化除铁, 氧化温度为 90℃, 氧化时继续用氨水控制体系 pH 值为 6.5 至反应终点, 鼓入的空气流量为理论氧气量的 5.26 倍, 氧化时间 1h, 氧化反应完成后进行过滤。

[0035] 2.2 除重金属 : 按每立方米的待处理滤液添加 50g 的二甲基二硫代氨基甲酸钠 (SDD) 溶质计, 向上述步骤 2.1 后得到的滤液中加入质量浓度为 5% (5%~10% 均可) 的 SDD 水溶液除重金属, 除重金属过程的反应温度控制在 60℃, 反应时间控制在 1h, 反应完成后静置 12h, 过滤。

[0036] 2.3 除钙镁 : 向上述步骤 2.2 后得到的滤液中, 按所需理论量的 1.5 倍加入  $\text{NH}_4\text{F}$  除钙镁, 除钙镁过程的反应温度控制在 90℃, 反应时间控制在 2h, 反应终点的 pH 值控制在 5.0, 反应完成后静置 6h, 过滤。

[0037] 2.4 除硅 : 将上述步骤 2.3 后得到的滤液浓缩至 Mn 含量约为 100g/L 后, 向该浓缩液中添加絮凝剂聚丙烯酰胺, 添加量按每立方米的待处理浓缩液中添加 6g 聚丙烯酰胺计, 添加的聚丙烯酰胺的质量浓度为 0.1%, 除硅过程的反应温度控制在 75℃~80℃, 搅拌速度为 60r/min~70r/min, 搅拌反应时间控制在 35min, 搅拌反应完成后再静置 24h, 过滤, 最终得到净化提纯后的硫酸锰溶液。

[0038] 3. 沉淀氢氧化锰 : 将步骤 2.4 后得到的净化提纯后的硫酸锰溶液放入反应槽中, 装上温度控制装置及通气装置等, 启动搅拌并加热, 然后按所需氨气理论量的 11 倍计算所需氨水的用量, 并配制成质量浓度为 25% 的氨水, 准确量取氨水的体积, 待反应槽中的温度升温到 50℃ 后, 将量取的氨水添加到反应槽中, 继续搅拌 1h, 使硫酸锰溶液中的二价锰离子生成氢氧化锰沉淀, 过滤, 洗涤滤饼 ;

[0039] 4. 脱硫 : 将步骤 3 得到的滤饼置于去离子水中, 然后用质量浓度为 5% 的 NaOH 溶液进行脱硫, 添加 NaOH 溶液调节体系 pH 值至 9.0, 脱硫时 pH 值保持在 9.0、反应温度为 50℃、反应时间为 1h, 再过滤、洗涤滤饼。

[0040] 5. 氧化 : 将上述步骤 4 后的滤饼置于去离子水中, 然后添加氨水调节 pH 值至 9.0, 再按所需氧气理论量的 15 倍通入空气氧化该滤饼, 氧化反应时的温度控制在 50℃, 氧化反应的时间控制在 3h, 再次过滤后用去离子水洗涤、烘干, 得到的四氧化三锰成品。

[0041] 本实施例制得的四氧化三锰成品的技术指标如下表 1 所示 :

[0042] 表 1 : 实施例制得的四氧化三锰中各成分的质量分数 (单位 : %)

[0043]

Mn	SiO <sub>2</sub>	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	S	Se
71.12	0.005	0.008	0.006	0.005	0.002	0.008	0.030	0.001

[0044] 此外,该四氧化三锰中的水份含量为 0.46% (质量分数),比表面积为 15.8m<sup>2</sup>/g,松装密度为 0.72g/cm<sup>3</sup>。

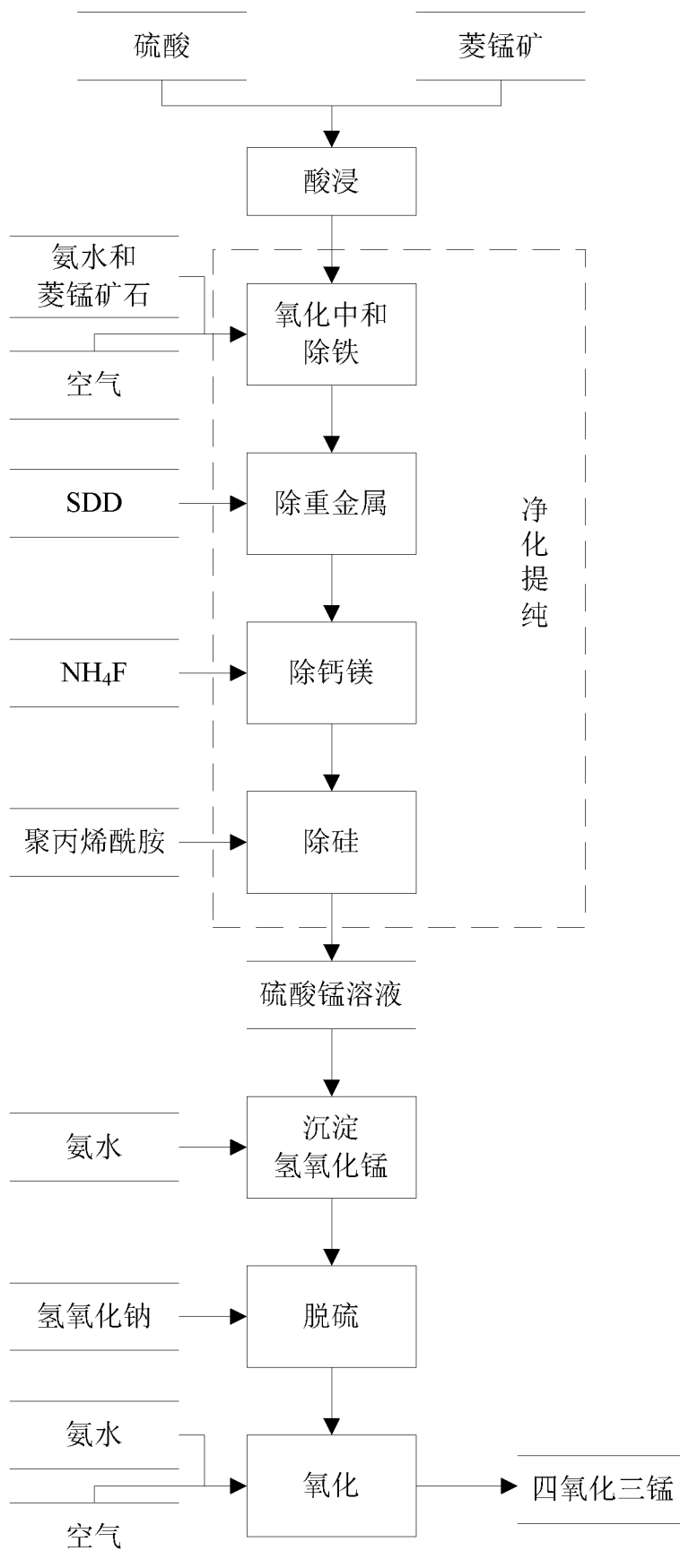


图 1