

用软锰矿直接制备高纯高比表面三氧化二锰

田甜¹, 罗红玉², 杨超¹, 皮振邦¹, 田熙科¹

1. 中国地质大学材料科学与化学工程学院, 湖北武汉 430074

2. 广东省中山市质量计量监督检测所, 广东中山 528400

摘要: 软锰矿经中性浸出, 通过除杂净化, 制备出高纯硫酸锰溶液; 碱化沉淀, 采用微波加热进行控制氧化合成三氧化二锰, 确定了该方法的最佳工艺参数. 分别用扫描电镜、透射电镜、X射线衍射仪和全自动氮吸附比表面仪对样品进行了检测, 结果表明: 该方法成功制备了高纯三氧化二锰, 比表面积高达 28.27 m²/g.

关键词: 软锰矿; 中性浸出; 微波热处理; 三氧化二锰.

中图分类号: P578.4

文章编号: 1000-2383(2007)01-0119-04

收稿日期: 2006-06-12

Preparation of High Purity and High Specific Surface Area Mn₃O₄ from Primary Manganese Ores

TIAN Tian¹, LUO Hong-yu², YANG Chao¹, PI Zhen-bang¹, TIAN Xi-ke¹

1. Faculty of Material Science and Chemistry Engineering, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China

2. Guangdong Zhongshan Supervision Testing Institute of Quality & Metrology, Zhongshan 528400, China

Abstract: Immerse primary Mn ores in neutral solution, purify chemically, and manganese sulphate with high purity are obtained. Making use of the selective heating property of microwave, Mn₃O₄ powder can be prepared controllably. The best technology conditions were established through experiments. The samples are characterized by SEM, TEM, XRD and BET. The results show that using this method, high quality Mn₃O₄ can be prepared successfully from primary Mn ores with a high specific surface area of 28.27 m²/g.

Key words: primary manganese ores; neutral leaching; microwave heating; manganic manganous oxide.

三氧化二锰(Mn₃O₄)由于具有独特的电子排布、扭曲的尖晶石结构、离子交换、分子吸附、催化、电化学及磁性能等性质(Boucher *et al.*, 1971), 被广泛应用于电子材料、高效催化、电池、涂料、信息存储材料等高科技领域(Kim *et al.*, 1999). 目前, 我国 Mn₃O₄ 的生产规模和产量均居世界首位, 但现行生产工艺均采用昂贵的金属锰片为原料, 生产成本高(陈飞宇等, 2003), 且 95% 以上的产品是高硒(银瑰等, 2004), 低比表面积规格(5~8 m²/g), 杂质含量高, 达不到国内外客户的要求(曾克新和张武, 2005). 因此, 研究一种可行的低成本, 高品质 Mn₃O₄ 制备工艺具有重大现实意义.

Mn₃O₄ 的制备方法主要有焙烧法、还原法、氧化法及电解法(谭柱中, 2004). 国内目前 Mn₃O₄ 的生产主要采用金属锰粉悬浮液氧化法, 由于原料采用电解金属锰粉, 成本较高. 本研究旨在利用低品位软锰矿, 选择中性浸出, 采用微波选择性加热控制晶型转变, 制备出高纯度高比表面积 Mn₃O₄.

1 实验部分

1.1 锰矿石的化学成分分析

实验所用矿石为湖南某锰矿的软锰矿, 其化学成分见表1. 所得结果表明: 该锰矿的品位极低, 锰

表 1 软锰矿石主要成分

Table 1 Chemical compositions of manganese ore concentrates

成分	Mn	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Ni	Al ₂ O ₃	Co	Zn	Cu	pb	Cr
含量(%)	11.84	59.29	6.59	0.03	6.51	0.005	0.05	0.02	0.001	0.05

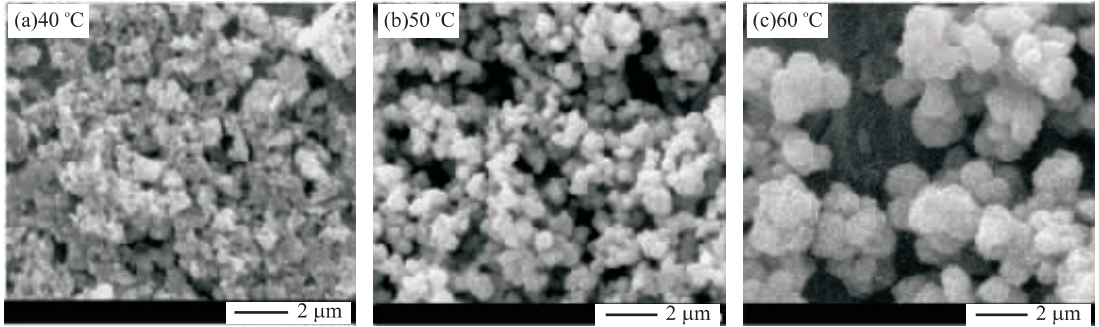


图 1 不同反应温度下前驱体粉体的 SEM 照片

Fig. 1 SEM micrographs of powders at different temperatures

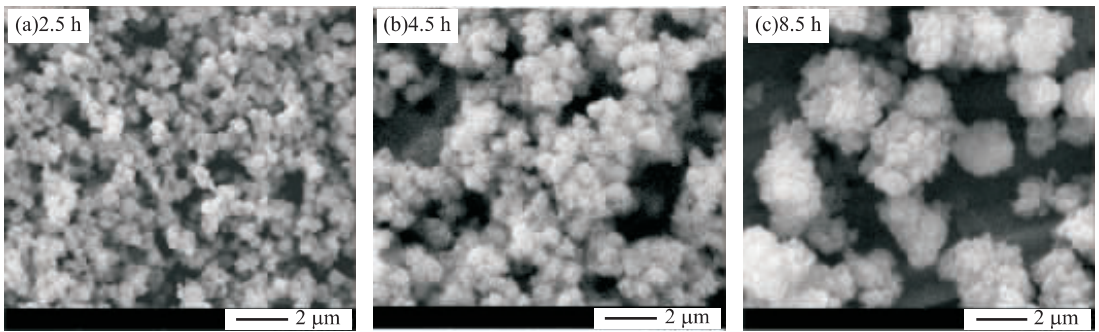


图 2 不同反应时间的前驱体粉体的 SEM 照片

Fig. 2 SEM micrographs of powders at different times

含量约 11.84%，硅含量极高。

1.2 实验过程

采用中性还原浸出,通过调节还原剂、反应温度和时间等因素,得到杂质含量低的锰浸出液.对浸出液进行除杂,在净化之后的 $MnSO_4$ 溶液中逐步滴加氨水,使 Mn^{2+} 以沉淀的形式析出.反应结束后抽滤,用去离子水反复洗涤、过滤、干燥得前驱体粉体.采用微波对前驱体粉体进行热氧化处理,得到最终样品.

1.3 样品性能测试

Mn_3O_4 的物相结构由 X'Pert pro 型 X 射线衍射仪(XRD)分析测得,颗粒的形貌和尺寸大小通过 JEM-100CX11 型透射电镜(TEM)和 Quanta-200 型扫描电镜(SEM)进行表征,采用 JW-04 型全自动氮吸附比表面仪进行产物的比表面测试.

2 结果与讨论

2.1 液相沉淀条件的选择与控制

2.1.1 沉淀剂的选择 从理论上讲,只要沉淀剂具有碱性并且过量,是可以将锰元素沉淀完全的,但是大多数碱引入的金属阳离子易吸附在胶粒上难以洗涤除尽.因此实验中选择浓氨水作为沉淀剂.

2.1.2 反应温度的选择 图 1 为不同反应温度下合成粉体的 SEM 照片,表明反应温度对于粒径及其分散效果有明显的影 响.从图中可以看出,在 50 °C 条件下合成的粉体粒径小,分散好,且无明显团聚.

2.1.3 反应时间的选择 图 2 的扫描电镜照片直观反映了反应时间对粉体团聚程度的影响.反应时间越长,粉体的粒径越大,团聚现象越严重.依据 SEM 分析结果,本实验选择 2.5 h 为最佳反应时间.

2.1.4 pH 值的选择 图 3 为不同 pH 值下合成粉

表 2 Mn_3O_4 产品化学成分

Table 2 Chemical compositions of Mn_3O_4 powder

成分	Mn	Fe	Ni	K	Na	Cr	Ca	Pb
含量(%)	71±0.3	0.006	0.001	0.004	0.01	0.5	0.01	0.001

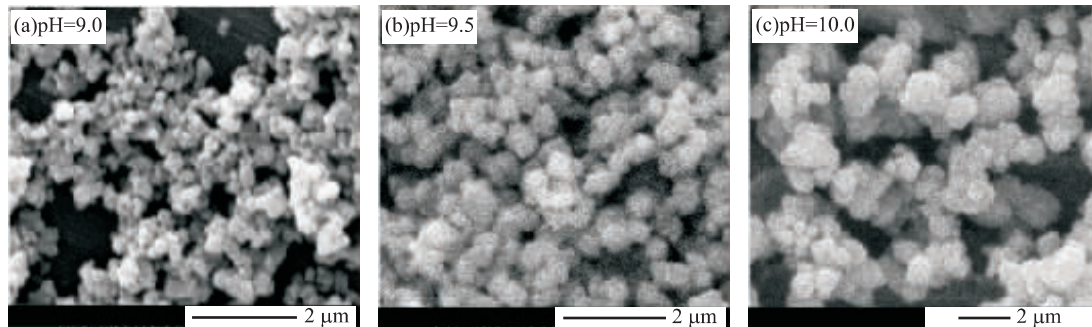


图 3 不同 pH 值条件下前驱体粉体的 SEM 照片

Fig. 3 SEM micrographs of powders at different pH values

体的 SEM 照片. 由图 3 可知:当 pH 值低于 9.0 时,反应进展缓慢,沉淀不完全,且易团聚;当 pH 值大于 10.0 时,很难得到均匀一致的产物,且产物颗粒大;其中 pH 为 9.5 左右时粉体分散性最好,颗粒大小均一,所以确定反应 pH 值在 9.5 左右.

2.2 微波热处理

微波加热具有快速、有选择性和依靠物料自身的介电性质转换微波能量而产生热量等优点,从而消除传统加热带来的传热不均匀现象(陈津等, 2004). 本实验的前驱体是 $Mn(OH)_2$ 、 $MnO(OH)_2$ 及多种锰的氧化物. 微波可以有效地加热这些物质,使高价锰氧化物分解、低价锰氧化物氧化;而 Mn_3O_4 不吸收微波(金钦汉, 1999),这样可以控制最终产物为单一晶型的 Mn_3O_4 . 所以本实验采用的是微波选择性加热进行氧化这一步工序. 通过实验,确定微波热处理的最佳工艺参数为:微波源功率为 462 W, 烧结时间为 14 min.

图 4 为微波烧结前后样品的 XRD 图的对比. 从图中可以看出:微波处理前的样品的衍射峰底部较宽,基本呈无定形的衍射峰,虽样品的 101 晶面和 211 晶面的最强衍射峰开始出现,但结晶性不好;而经过微波处理之后的样品衍射峰尖锐,强度大,结晶完整,说明微波对样品的晶型转变作用明显.

2.3 Mn_3O_4 的理化性能

2.3.1 Mn_3O_4 的化学成分分析 本研究制得的 Mn_3O_4 产品,用火焰原子吸收光谱法直接测定其中铁、镍、钙、钾、钠、铅的含量,石墨炉原子吸收光谱法

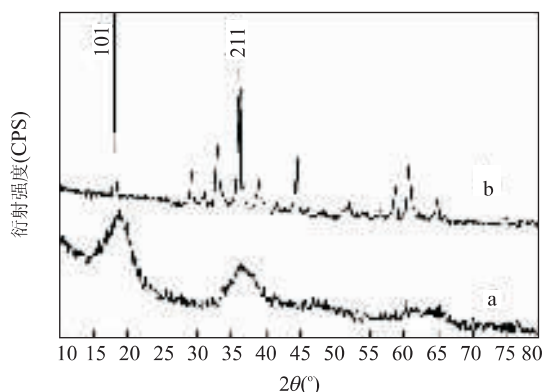


图 4 微波烧结前(a)和微波烧结后(b)样品的 XRD 图

Fig. 4 XRD pattern of samples (a) before microwave heating and (b) after microwave heating

测定铬的含量,结果如表 2 所示. 与国内外典型的 Mn_3O_4 企业标准(谭柱中, 2004)相比,本法合成的 Mn_3O_4 完全可以达到行业要求.

2.3.2 X 射线衍射分析 最佳工艺条件下制得成品的 X 射线衍射分析结果如图 5 所示. XRD 图中的所有衍射峰都可以标定为四方相 Mn_3O_4 (见 JCPDS 标准卡片 24-0734),未见其他杂质峰,说明得到单一晶相的 Mn_3O_4 .

2.3.3 透射电子显微镜分析 图 6 为所得成品的透射电子显微镜照片,从图中可以看到,产物分散好,颗粒大小均匀,平均粒径约 80 nm.

2.3.4 合成样品的比表面分析 采用氮吸附直接对比法对最佳工艺条件下的样品进行比表面积测试,测得样品比表面积为 28.27 m^2/g ,大大高于国内生产

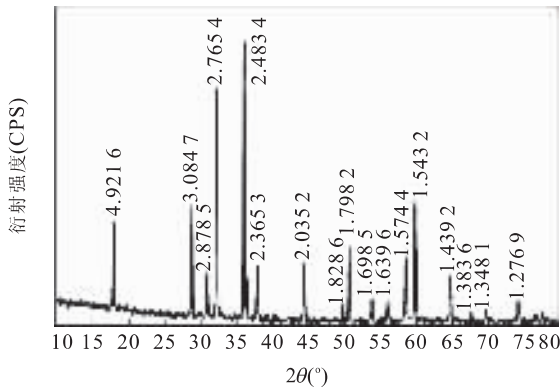
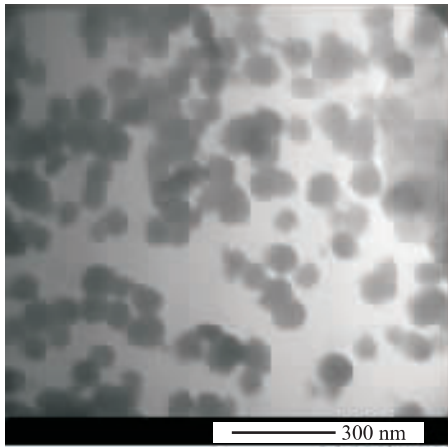


图 5 成品的 X 射线衍射分析

Fig. 5 XRD pattern of Mn_3O_4 powder图 6 最佳工艺条件下 Mn_3O_4 的透射电镜照片Fig. 6 TEM photograph of Mn_3O_4 powder

的普通级 Mn_3O_4 产品(比表面积为 $5\sim 8\text{ m}^2/\text{g}$)。

3 结论

(1)利用低品位的软锰矿作为原料不经电解直接制备 Mn_3O_4 , 大大降低了生产成本, 具有较大的竞争优势; 采用中性浸出, 减少杂质硅、铁、铝及钴、镍等重金属杂质含量。该工艺简单, 反应条件易于控制, 是制备高纯高比表面积 Mn_3O_4 的有效途径。(2)研究确定该方法的最佳工艺参数为: 沉淀剂选用浓氨水; 反应温度和时间分别为 $50\text{ }^\circ\text{C}$ 和 2.5 h ; 反应 pH 值在 9.5 左右。本方法制得的粉体分布较均匀且没有明显团聚现象; 物相单一, 平均粒径约为 80 nm , 比表面积高达 $28.27\text{ m}^2/\text{g}$ 。(3)本方法的氧化工序

采用微波选择性加热代替传统加热的方法, 不但有利于控制前驱体向单一的 Mn_3O_4 晶型转化, 而且比传统加热节能、有效。

References

- Boucher, B., Buhl, R., Perrin, M., 1971. Magnetic structure of Mn_3O_4 by neutron diffraction. *Journal of Applied Physics*, 42(4): 1615–1617.
- Chen, F. Y., Mei, G. G., Tan, Z. Z., 2003. Study on producing manganomanganic oxide from manganous sulphate solution. *China's Manganese Industry*, 21(3): 14–16 (in Chinese with English abstract).
- Chen, J., Liu, L., Zeng, J. Q., et al., 2004. Experimental research of microwave heating on iron ore concentrates containing coal and lime. *Iron Steel*, 39(6): 1–5 (in Chinese with English abstract).
- Jin, Q. H., 1999. Microwave chemistry. Science Press, Beijing (in Chinese).
- Kim, S. H., Kim, S. J., Oh, S. M., 1999. Preparation of layered MnO_2 via thermal decomposition of $KMnO_4$ and its electrochemical characterizations. *Chemistry Materials*, 11(3): 557–563.
- Tan, Z. Z., 2004. Manganese metallurgy. Central South University Press, Changsha (in Chinese).
- Yin, G., Zeng, W. Y., Ning, Y., 2004. New method for preparing low Se manganic manganous oxide (Mn_3O_4)—A study. *Mining and Metallurgical Engineering*, 24(2): 59–61 (in Chinese with English abstract).
- Zeng, K. X., Zhang, W., 2005. The current problem and countermeasure of the constant development of Mn_3O_4 in China. *China's Manganese Industry*, 23(2): 7–10 (in Chinese with English abstract).

附中文参考文献

- 陈飞宇, 梅光贵, 谭柱中, 2003. 硫酸锰溶液制备电子级四氧化三锰的研究. *中国锰业*, 21(3): 14–16.
- 陈津, 刘浏, 曾加庆, 等, 2004. 微波加热还原含碳铁矿粉试验研究. *钢铁*, 39(6): 1–5.
- 金钦汉, 1999. 微波化学. 北京: 科学出版社.
- 谭柱中, 2004. 锰冶金学. 湖南: 中南大学出版社.
- 银瑰, 曾维勇, 宁杨, 2004. 低硒四氧化三锰制备新方法研究. *矿冶工程*, 24(2): 59–61.
- 曾克新, 张武, 2005. 中国四氧化三锰工业可持续发展面临的问题与对策. *中国锰业*, 23(2): 7–10.