

# 四氧化三锰工业生产技术研究与发展历程<sup>①</sup>

揭超, 谢江洪, 高文波, 张牧天

(长沙矿冶研究院有限责任公司, 湖南长沙 410012)

**摘要:** 总结了四氧化三锰主要生产技术和设备、标准的发展和研究历程。提出四氧化三锰生产技术开发应紧跟软磁锰锌铁氧体行业的发展, 强调应通过技术创新拓展四氧化三锰在其他行业中的应用。

**关键词:** 四氧化三锰; 生产技术; 标准; 市场展望

**中图分类号:** TF803

**文献标识码:** B

**doi:** 10.3969/j.issn.0253-6099.2019.05.025

**文章编号:** 0253-6099(2019)05-0095-05

## Technical Development in Manganous Manganic Oxide Industry

JIE Chao, XIE Jiang-hong, GAO Wen-bo, ZHANG Mu-tian

(Changsha Research Institute of Mining and Metallurgy Co Ltd, Changsha 410012, Hunan, China)

**Abstract:** The technical development in manganous manganic oxide industry was summarized, including the R & D of technologies, equipment and national standards. Based on the analysis, it is proposed that the technical development for the manganous manganic oxide shall keep pace with the development of soft magnetic manganese-zinc ferrite industry, and the application of manganous manganic oxide shall be expanded into other industries by promoting various technical innovations.

**Key words:** manganous manganic oxide; production technology; standards; market prospects

四氧化三锰是一种重要的电子和新能源基础原材料,可以用于生产软磁锰锌铁氧体、锂电正极材料锰酸锂和负温度系数热敏电阻等。现在我国四氧化三锰的生产能力和产量均居世界首位,产品质量居国际先进水平。国内产能排在前五位的企业占了世界总体产能的90%以上,主要集中在湖南、贵州、安徽等地。四氧化三锰生产方法主要有金属锰氧化法、锰盐法、碳酸锰分解法。随着环保意识不断加强、新能源不断发展,对四氧化三锰生产技术、标准、市场等方面的要求也越来越高,本文重点对此进行综述。

## 1 主要生产技术和其标准的发展

### 1.1 主要生产技术

通过近30年的发展,我国四氧化三锰生产技术已十分成熟,目前常见的工业化生产方法有金属锰氧化法、锰盐法、碳酸锰分解法等。

#### 1.1.1 金属锰氧化法

金属锰氧化法又称金属锰悬浮液法,目前国内大部分四氧化三锰生产厂家均采用此方法。该方法以电

解金属锰片为原料,通过磨机将锰片磨成锰浆制成悬浮液,在一定温度与催化剂条件下,通入空气氧化制成四氧化三锰。其工艺流程包括:磨矿→反应→洗涤→干燥→包装。该生产工艺生产成本低、污染少、易规模化生产,产品质量合格稳定。

1) 磨矿工序。目前四氧化三锰生产厂家常用的磨矿方式有湿式球磨和高压对辊破碎两种。湿式球磨将电解金属锰磨成锰浆,该锰浆粒度较细,粒度分布较窄,生产的四氧化三锰物理性质稳定。但使用湿式球磨需要助磨添加物,一般为带铬钢球,湿磨过程中会引入铁、铬等杂质。高压对辊破碎则耗时短,引入杂质少,制成四氧化三锰纯度高,但锰粉微观结构复杂,粒度分布较广,生产的四氧化三锰物理性质不稳定,主要表现在松装密度和比表面的波动。两种磨矿方式各有优势,高压对辊法杂质少,通常适用于下游为生产锂电池正极材料的企业,而湿式球磨法产品较为稳定,通常适用于下游为生产磁性材料的企业。

2) 反应工序。在反应过程中,通风量、停风时间、反应温度、搅拌强度以及催化剂的选择和用量等都会

<sup>①</sup> 收稿日期: 2019-04-08

作者简介: 揭超(1971-),男,湖南常德人,高级工程师,主要从事冶金、化工和新能源材料方面的研究工作。

对四氧化三锰的物化指标产生较大影响。一定范围内,反应速度随通风量变大而变快,超过该范围值时,反应速度增幅减缓甚至不变;通过对停风时间的调整,可对产品物理性能进行控制,一般表现为停风时间长,产品比表面高,反之,则低;通常情况下,反应启槽温度过低会延长反应时间,生成的四氧化三锰比表面偏高,反应过程中合适的反应温度是保障反应体系高效正常进行的关键因素之一,通常体系温度控制在 60~80 ℃ 较为理想。

经过多年科技创新和技术积累,长沙矿冶研究院有限责任公司(简称长沙矿冶院)采用金属锰氧化法,通过控制原材料和反应工艺参数,开发出 CR-03、CR-06、CR-15 等 3 个系列四氧化三锰,适用于锂电池正极材料、NTC 材料、软磁铁氧体等下游行业,得到市场认可。

3) 洗涤工序。四氧化三锰生产工艺中常用的洗涤方式有流态化洗涤和板框压滤 2 种,前者对应洗涤塔,后者对应板框压滤机。流态化洗涤塔操作相对简单且自动化程度高,但一次性投入大,需要配合浓密机共同使用,用水量较高。板框压滤洗涤自动化程度较低,需要人工采料,优点是需水量小,浓缩洗涤功能一体化,设备占地小。两种方式洗涤效果相当,目前在四氧化三锰生产厂家中均得以广泛使用,长沙矿冶院采用流态化洗涤工艺,料浆通过管道洗涤和输送,劳动强度低,避免了开路污染,但该工艺受产品物理性能影响较大,其中 15 系列产品就不太适用该法。当前严峻的环保形势下,废水量小的板框压滤洗涤将在四氧化三锰生产过程中逐渐成为主流洗涤工艺。

4) 干燥工序。四氧化三锰生产工艺中较为常见的干燥形式有喷雾式干燥和闪蒸式干燥,而喷雾式干燥又可分为离心喷雾式干燥和压力喷雾干燥。不同的干燥方式对产品物理指标有一定影响,同种干燥方式通过调整工艺参数亦可调整产品物理指标。长沙矿冶院使用同一批次四氧化三锰料浆在不同干燥方式下对

四氧化三锰物理指标(包括松装密度、粒度、比表面、形貌)进行比较,部分数据见表 1 和图 1。

表 1 不同干燥方式下四氧化三锰物理指标

干燥方式	BD /(g·cm <sup>-3</sup> )	D <sub>50</sub> /μm	D <sub>平均</sub> /μm	BET /(m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> )
离心喷雾	0.747	7.18	7.53	6.33
	0.733	7.21	7.58	6.31
闪蒸	0.649	6.78	7.20	6.33
	0.653	6.83	7.27	6.34

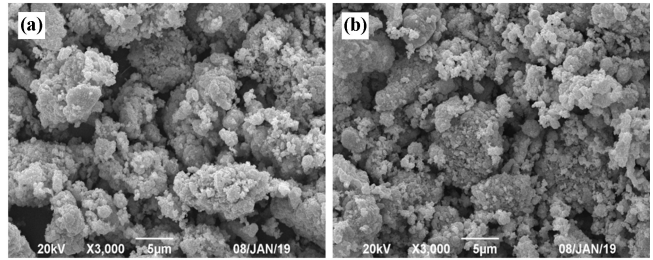


图 1 离心喷雾干燥与闪蒸干燥样品 SEM 图谱

(a) 离心喷雾干燥样品; (b) 闪蒸干燥样品

由表 1 和图 1 可见,闪蒸样 BD 略小于喷雾样,差值约为 0.05~0.1 g/cm<sup>3</sup>;闪蒸样粒度小于喷雾样,差值约 0~0.5 μm;两者比表面数据差别不大;闪蒸样与喷雾样微观形貌相差不大,但闪蒸样整体形貌颗粒偏小。

文献[1]对四氧化三锰产品流动性问题进行了深入研究,通过在四氧化三锰料浆进入干燥前加入相关药剂,可以提高产品的粒度、改善流动性,有利于解决四氧化三锰生产过程中物料堵塞等问题,还可以减小扬尘,保护员工职业健康。

5) 废水处理工序。四氧化三锰生产过程中产生的污染物主要为废水,其主要包括四氧化三锰悬浮颗粒、重金属(锰、铈等元素)、COD 等。长沙矿冶院对现有废水处理装置进行了提质改造,通过对废水进行分析,研究铈在水溶液里的理化性质,结合化学、混凝沉淀分离法和反渗透等技术对四氧化三锰废水进行处理,工艺流程见图 2。

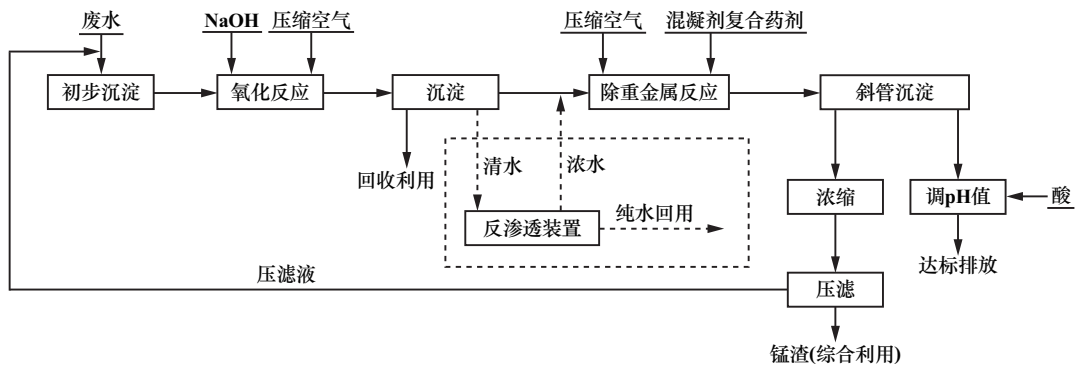


图 2 四氧化三锰生产废水处理工艺

经过环保改造后,长沙矿冶院废水年处理达标排放量 11.32 万吨/年,每年 COD 减少约 4 528 kg、Tl 可减少 14 kg,回收利用锰 2 253 kg、外排水中 Mn、Cr、Pb、Cd、Ni 等元素含量远低于《污水综合排放标准》(GB8978—1996)中第一类污染物最高允许排放浓度,达到了预期的环保效果。

### 1.1.2 锰盐法

锰盐法制取四氧化三锰主要以硫酸锰溶液为原料,在一定条件下与碱性溶液反应氧化生成四氧化三锰,该方法生产的四氧化三锰活性好、纯度高,可以作为锰酸锂正极材料的原材料<sup>[2]</sup>,故该方法生产的四氧化三锰也称电池级四氧化三锰。

长沙矿冶院将硫酸锰与络合剂混合,通过计量泵送入合成槽内与碱性溶液反应,在一定温度和 pH 值环境下,  $Mn^{2+}$  反应生成  $Mn(OH)_2$  沉淀,通入氧气,  $Mn(OH)_2$  沉淀被氧化成四氧化三锰,反应完全的物料通过板框压滤机、闪蒸干燥后可制备出符合要求的球形四氧化三锰,电镜图片见图 3。其反应方程式为:

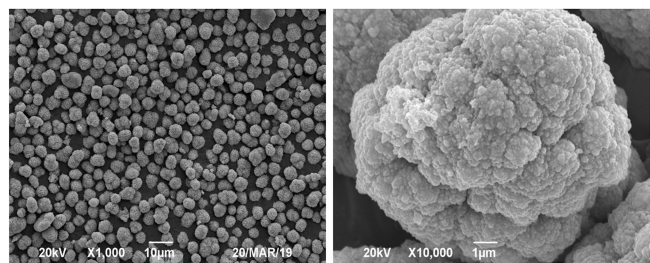
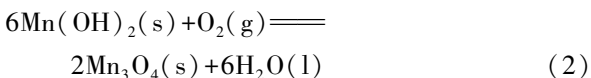
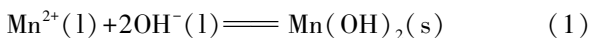


图 3 球形四氧化三锰电镜图片

这套生产工艺设计为连续化生产,可以做到进料与出料同时进行,反应过程比较平稳。通过调节碱性溶液计量泵的流速,可控制反应体系 pH 值,从而控制晶体形成与生长速度、物料沉降性和产品颜色形态等指标。因此,将反应体系内 pH 值控制在设计区间内,是控制反应过程的关键。压洗工序产生的废水经浓缩结晶及干燥等工艺处理后,可回收硫酸盐副产物,其余废水经处理后达标排放。工艺流程见图 4。

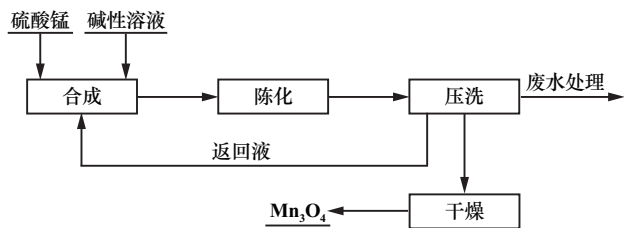


图 4 球形四氧化三锰制备工艺流程

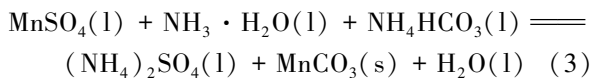
长沙矿冶院研发的用于锂离子电池材料的球形高纯四氧化三锰,用其制造的高端锰酸锂具有克容量高、循环与贮存性能好、高温性能优越等特点,可以达到市场上储能锂电池的使用要求。行业中采用该方法的还有贵州大龙汇成新材料有限公司、湖南信达新材料有限责任公司。

### 1.1.3 碳酸锰分解法

碳酸锰分解法生产四氧化三锰采用硫酸锰为生产原料,在高温环境下焙烧氧化成四氧化三锰,其工艺通常分为沉淀和高温焙烧两部分<sup>[3]</sup>。沉淀工序中要严格控制沉淀晶体的形成与生长和减少杂质的混入。在一定温度、酸碱度条件下有利于纯净的晶形沉淀生成与成长,沉淀完成后继续陈化,保证了反应充分进行。混入的杂质可分为基质内部的混晶形杂质和基质外部的非混晶形杂质。因为杂质吸附是放热过程而解吸是吸热过程,所以温度升高有利于减少杂质的混入量。目前焙烧工艺有直接焙烧法和分段式焙烧法,也有一些企业采用微波焙烧工艺,其核心都是控制焙烧温度和升温速度,两个参数直接影响四氧化三锰的物理指标<sup>[4]</sup>。

重庆上甲电子股份有限公司采用对苯二酚废水制备四氧化三锰,对苯二酚废水主要成分是硫酸锰。体系温度控制在 60 ℃,加入  $NH_4HCO_3$  及部分添加剂,调整 pH 值至 9~10 范围内,反应数小时后静置、过滤、洗涤、烘干后可制得  $MnCO_3$ ,将  $MnCO_3$  高温焙烧处理后制得四氧化三锰。其工艺流程见图 5。该方法制得的四氧化三锰产品符合软磁铁氧体用四氧化三锰国家标准的要求,由于该法不受电解金属锰片市场价格波动的直接影响,当电解锰价格处于高位时,使用该法制备四氧化三锰相比金属锰氧化法有明显价格优势。其反应方程式如下:

沉淀制备:



高温焙烧:

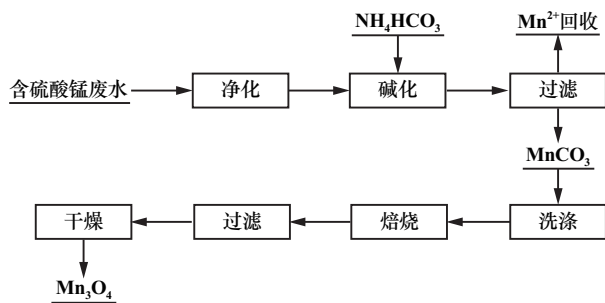
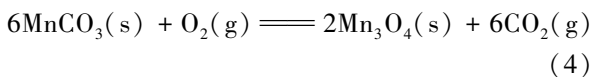


图 5 对苯二酚废水制备四氧化三锰工艺流程

北京科技大学冶金学院邹兴教授团队,多年致力于锰矿高附加值深度利用研究,开发出一系列国际领先的锰系材料生产应用技术,包括用锰矿石的硫酸浸出液不经电解直接制备高纯和超高纯四氧化三锰新技术、用锰矿石的硫酸浸出液不经电解直接制备高振实密度四氧化三锰新技术<sup>[5]</sup>。

## 1.2 标准和检测

### 1.2.1 软磁铁氧体用四氧化三锰标准和检测

1998年长沙矿冶院最先发布软磁铁氧体用四氧化三锰企业标准,经多年发展,该标准已更新至Q/ADZQ002—2015,详见表2。

表2 长沙矿冶院四氧化三锰企业标准

项目	指标/%			
	CR-06	CR-06N	CR-15	CR-15N
锰	≥ 71.0	71.0	70.0	70.0
二氧化硅	≤ 0.01	0.01	0.01	0.01
氧化钙	≤ 0.01	0.01	0.01	0.01
氧化镁	≤ 0.01	0.01	0.01	0.01
氧化钠	≤ 0.005	0.005	0.005	0.005
氧化钾	≤ 0.005	0.005	0.005	0.005
三氧化二铁	≤ 0.70	0.70	0.70	0.70
硫	≤ 0.05	0.05	0.05	0.05
硒	≤ —	0.002	—	0.002
水分	≤ 0.5	0.5	1.0	1.0
BET(m <sup>2</sup> /g)	5~7	5~7	13~17	13~17
BD(g/cm <sup>3</sup> )	0.6~0.8	0.6~0.8	0.6~0.8	0.6~0.8

注:以上化学成分均以干基计。

2008年,全国锰业技术委员会、长沙矿冶院金瑞新材料科技股份有限公司、中钢集团安徽天源科技股份有限公司、湖南特种金属材料厂等单位在长沙矿冶院产品企业标准的基础上,联合起草了软磁铁氧体用四氧化三锰的国家标准(GB/T 21836—2008)。

软磁铁氧体用四氧化三锰国家标准规定了软磁铁氧体用四氧化三锰化学成分和物理性能的检测方法,其中由火焰原子吸收光谱法测定氧化钙、氧化镁、氧化钠、氧化钾和三氧化二铁含量,由硫酸亚铁铵滴定法测定锰含量,硅钼蓝光度法测定二氧化硅含量,示波极谱法测定硒含量,重量法测定水分含量。通常使用比表面分析仪测定比表面积,松装密度采用霍尔流速计测定,粒度使用红外激光粒度分析仪测量<sup>[6]</sup>。

### 1.2.2 锂电池用四氧化三锰标准与检测

长沙矿冶院是最早研究锂电池用四氧化三锰的单位之一,推出的03、06系列产品,经过下游客户多年使用验证,受到了市场好评。中钢集团安徽天源科技股份有限公司、贵州大龙汇成新材料有限公司、湖南信达新材料有限公司和长沙矿冶院等企业,根据下游锂电池厂家需求,初步形成锂电池用四氧化三锰行业标准。

该标准对锂电池用四氧化三锰的术语、定义、要求、试验方法、检验规则、标识、包装运输等内容做了详细规范,详见表3。

表3 锂电池用四氧化三锰标准

项目	含量(质量分数)/%		项目	标准值/范围	
	高纯	掺杂		高纯	掺杂
Mn	≥70.0	协商	水分	≤0.5%	
K	≤0.005	≤0.005	松装密度	≥2.0 g/cm <sup>3</sup>	
Na	≤0.05	≤0.05	粒度 D <sub>50</sub>	3.0~25.0μm	
Ca	≤0.03	≤0.03	比表面	≤2.0 m <sup>2</sup> /g	
Mg	≤0.03	≤0.03	微观形貌	球形或类球形	
Fe	≤0.005	≤0.005	外观质量	产品的外观应	
Cu	≤0.005	≤0.005		颜色均一,	
S	≤0.05	≤0.05	无结块、夹杂物		

锂电池用四氧化三锰检测方法暂时以其他国家标准中规定的相关元素检测方法为主,比如Mn含量的测定按GB/T21863规定执行,杂质Mg、Fe、Cu等元素含量的测定按GB/T 23367.2规定执行,产品比面积的测定按GB/T 13390规定进行。由于下游各锂电池厂家对于锂电池用四氧化三锰产品的化学成分和物理指标要求存在差异,各四氧化三锰生产厂家产品也存在较大差别,而行业标准的拟定,可以规范各生产厂家产品品质,使市场从无序走向有序,促进锂电池用四氧化三锰的发展。

## 2 四氧化三锰市场展望

目前我国四氧化三锰产品可分为电子级和电池级2种,分别作为原材料用于生产锰锌铁氧体和锂电池正极材料原料。2018年我国电子级四氧化三锰总产能约为9.6万吨,总销量约为7.74万吨;电池级四氧化三锰总产能约为1.3万吨。

### 2.1 电子级四氧化三锰市场展望

目前国内软磁铁氧体企业对四氧化三锰的需求占世界总需求量的90%以上,主要用于中低端软磁铁氧体的生产。由于软磁铁氧体生产在我国发展多年,技术工艺已经趋于成熟,多数企业追求产品的稳定性和一致性,所以对主要原材料四氧化三锰的稳定性和一致性也提出了更高的要求。市场调查表明:锰矿石法生产四氧化三锰虽然具有纯度高、活性强等特点,但由于矿石品位波动,产品质量非常不稳定,锰矿石法生产四氧化三锰市场竞争力低下,一直难以进入主流市场;利用对苯二酚废水制备四氧化三锰工艺虽然在成本、价格上存在巨大优势,但受困于原料的来源,而且也存在产品质量波动较大等因素,只能与质量稳定的四氧化三锰搭配使用,难以成为主流工艺。

未来低端四氧化三锰市场还是以传统工艺为主,

但其工艺局限性直接影响四氧化三锰颗粒分布均匀性、流动性,而且杂质铁含量偏高。

根据市场调查,2018年上半年,因为电器市场升级以及新能源电动汽车持续发展,下游软磁铁氧体产业市场行情较好,带动电子级四氧化三锰产品销售情况较好,但2018年9月份开始受到中美贸易战的影响,下游市场行情出现下滑。随着四川中哲新材料3万吨电子级四氧化三锰正式投产,预计我国电子级四氧化三锰总产能可达到13.6万吨,而市场预测下游市场需求维持在7万吨左右,这表明我国电子级四氧化三锰产能严重过剩,2019年行情不容乐观。

在下游市场萎靡和行业产能过剩的背景下,采用传统工艺的四氧化三锰企业必须在保证产品质量稳定的前提下,注重技术进步,优化四氧化三锰的各项物化指标,降低生产成本,使产品性能紧跟国际市场,以适应磁性材料工业的发展。

## 2.2 电池级四氧化三锰市场展望

锰酸锂作为锂电池正极材料,其锰源纯度、颗粒大小、形貌等因素会直接影响到电池性能。目前传统尖晶石 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 都是以EMD为锰源,然而其产品形貌不规则、杂质含量高、比表面积大,这导致生产出的锰酸锂做成电池后循环性能差,高温性能低劣。

四氧化三锰和 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 同为尖晶石结构,以其为锰源制备 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 过程中结构上变化相对较小,引起的内应力变化更小,材料结构更加稳定,且电池级四氧化三锰是球形颗粒,相对一般的电解二氧化锰前驱体,其生产的锰酸锂正极材料比表面积小,颗粒散布均匀,能够有效降低锰溶解。使用电池级四氧化三锰替代二氧化锰,电池产品安全性好,低温放电功能优异,循环次数大,放电容量高,性能较为理想<sup>[7]</sup>。目前国内正极材料厂商仍以电解二氧化锰制备锰酸锂为主,而电池级四氧化三锰还处于试验阶段,且各厂家对电池级四氧化三锰的产品需求存在不小的差异,虽然四氧化三锰的使用效果优于二氧化锰,但是没有明显的价格优势。

(上接第94页)

3) 原矿粒度对铁粉中的磷含量有显著影响,原矿粒度越细铁粉中的磷含量越高。

## 参考文献:

- [1] 中国产业信息网. 2018年中国进口铁矿石价格走势及行业发展趋势[EB/OL]. (2018-06-11) <http://www.chyxx.com/industry/201806/648403.html>.
- [2] 许满兴. 中国鲕状赤铁矿资源的特征与开发利用[J]. 烧结球团, 2011, 36(3): 24-27.
- [3] 董怡斌, 强敏, 段正义, 等. 抑制剂对鄂西高磷鲕状赤铁矿反浮选效果的研究[J]. 矿冶工程, 2011, 31(3): 44-47.
- [4] 张汉泉, 汪凤玲, 李浩. 鲕状赤铁矿磁化焙烧-磁选-反浮选降磷试验[J]. 武汉工程大学学报, 2011, 33(3): 29-32.

国内电池级四氧化三锰生产厂家主要有长沙矿冶院、中钢天源和贵州大龙汇成, 预计2019年电池级产能2.3万吨, 短时间内下游锂电池厂商需求不会急剧放大, 在这个基础上, 积极关注锰酸锂行业的发展动态, 开发锰酸锂行业新客户, 在保证产品性能和价格优势的前提下, 培养锰酸锂厂商使用电池级四氧化三锰的习惯, 建立一批长期稳定的客户, 完善电池级四氧化三锰行业国家标准, 为电池级四氧化三锰取代电解二氧化锰提供基础。

## 3 结 语

电器市场升级、新能源电动汽车持续发展以及电池级四氧化三锰制备锰酸锂电池的工艺日趋成熟, 给四氧化三锰生产技术发展带来机遇; 同时, 受中美贸易摩擦、四氧化三锰产能过剩等影响, 也给企业带来严峻考验。当前, 四氧化三锰生产技术仍应紧跟软磁锰锌铁氧体行业的发展, 加大环保投入, 降低生产成本, 积极开展技术创新, 拓展四氧化三锰在锰酸锂、负温度系数热敏电阻、颜料等方面的市场应用。

## 参考文献:

- [1] 陈思学, 鲁俊, 马金保, 等. 造粒对四氧化三锰流动性的影响[J]. 现代矿业, 2016, 32(7): 265-266.
- [2] 陈丽鹃, 彭天剑, 田梅, 等. 锂二次电池正极材料用四氧化三锰的制备研究[J]. 应用化工, 2012, 41(3): 473-479.
- [3] 张晓泉, 王以存, 杨洋, 等. 四氧化三锰技术与发展[J]. 中国锰业, 2017, 35(4): 110-111.
- [4] 梅光贵, 张文山, 曾湘波. 中国锰业技术[M]. 长沙: 中南大学出版社, 2011.
- [5] 邹兴, 朱鸿民. 硫酸锰在氨性介质中制备四氧化三锰的研究[J]. 中国锰业, 2009, 27(4): 4-19.
- [6] GB/T 21836—2008, 软磁铁氧体用四氧化三锰国家标准[S].
- [7] 王志鹏, 杨洋, 王以存, 等. 四氧化三锰为锰源合成高性能锰酸锂的工艺研究[J]. 电池工业, 2018, 22(5): 244-247.

引用本文: 揭超, 谢江洪, 高文波, 等. 四氧化三锰工业生产技术研究与发展历程[J]. 矿冶工程, 2019, 39(5): 95-99.

- [5] 余锦涛, 郭占成, 唐惠庆. 高磷鲕状铁矿酸浸脱磷[J]. 北京科技大学学报, 2013, 35(8): 986-993.
- [6] 胡纯, 龚文琪, 李育彪, 等. 高磷鲕状赤铁矿还原焙烧及微生物脱磷试验[J]. 重庆大学学报, 2013, 36(1): 133-139.
- [7] 孙永升, 韩跃新, 包土雷, 等. 鲕状赤铁矿深度还原矿组成特性及磁选试验研究[J]. 现代矿业, 2010(7): 26-29.
- [8] 杨大伟, 孙体昌, 徐承焱. 高磷鲕状赤铁矿还原焙烧同步脱磷工艺研究[J]. 矿冶工程, 2010, 30(1): 29-31.
- [9] 雷鹰, 李雨, 陈雯, 等. 鲕状赤铁矿的微波介电特性研究[J]. 矿冶工程, 2017(3): 42-46.

引用本文: 何文浩, 陈雯, 王鑫, 等. 鲕状赤铁矿微波碳还原-磁选提铁脱磷实验研究[J]. 矿冶工程, 2019, 39(5): 92-94.