

引文格式:马晓磊,柯平超,万凌云,等.菱锰矿酸浸液直接制备电池级四氧化三锰的研究[J].中国有色冶金,2025,54(3):104-114.

MA Xiaolei, KE Pingchao, WAN Lingyun, et al. Study on the direct preparation of battery-grade manganese tetroxide from the acid leaching solution of rhodochrosite[J]. China Nonferrous Metallurgy, 2025, 54(3): 104-114.

# 菱锰矿酸浸液直接制备电池级四氧化三锰的研究

马晓磊<sup>1</sup>, 柯平超<sup>2,3</sup>, 万凌云<sup>1</sup>, 周义朋<sup>2,3</sup>, 万廷勇<sup>2,3</sup>

(1. 阿克陶科邦锰业制造有限公司, 新疆 阿克陶 845550;

2. 东华理工大学 地下水污染与成因江西省重点实验室, 江西 南昌 330013;

3. 东华理工大学 水资源与环境工程学院, 江西 南昌 3300131)

[摘要] 电池级四氧化三锰作为制备锂离子电池正极材料锰酸锂的关键前驱体, 凭借其独特的晶体结构和电化学性能, 在新能源电池行业中占据重要的位置, 但传统制备方法存在生产成本高的缺点。本文以科邦锰业的菱锰矿酸浸液为原料, 采用初步除杂-深度除杂-氧化沉淀工艺制备了电池级四氧化三锰, 深度研究了菱锰矿酸浸液的净化工艺, 并详细考察了锰净化液氧化沉淀工艺过程中各因素对电池级四氧化三锰制备的影响, 结果表明, 初步除杂时加入碳酸氢铵-硫酸溶液进行 Mn、Mg 的沉淀再溶解, Mn 浓度富集至 122.5 g/L, Mg 降低至 91.5 mg/L, Cl、Na、K 和 Si 的浓度分别显著降至 6.2 mg/L、16.8 mg/L、2.3 mg/L 和 9.8 mg/L; 深度除杂工序中加入 1.0 g/L BaS 和 4.2 g/L MnF<sub>2</sub> 脱除重金属以及 Ca、Mg 后, 溶液中 Mg、Ca 浓度降低至 21.3 mg/L 和 11.6 mg/L, 重金属 Pb 降低至 1.3 mg/L, Zn、Ni、Cd 和 Cu 均降至 <1 mg/L; 直接氧化法制备电池级四氧化三锰的工艺条件为, 在 Mn 浓度为 1 mol/L、氧气作为氧化剂、2% 氨水作为中和剂、反应温度为 70 ℃ 的条件下反应时间 12 h, 采用 2% 氨水对产物进行洗涤后干燥, 获得 Mn 含量为 71%、比表面积为 0.813 m<sup>2</sup>/g、振实密度为 2.53 g/cm<sup>3</sup>、中值粒径为 12.5 μm、杂质含量低于国家标准的类球形电池级四氧化三锰。

[关键词] 电池级四氧化三锰; 菱锰矿酸浸液; 初步除杂; 深度除杂; 高纯度硫酸锰; 氧化沉淀

[中图分类号] TF792; TF803.2 [文献标志码] A [文章编号] 1672-6103(2025)03-0104-11

DOI:10.19612/j.cnki.cn11-5066/tf.2025.03.011

## 0 引言

锰酸锂电池是三大常见动力锂电池(三元锂电池、磷酸铁锂电池、锰酸锂电池)之一, 其主要优势

在于尖晶石锰酸锂的理论比容量为 148 mA·h/g, 且具有独特的三维隧道结构, 有利于锂离子的嵌入和脱出。此外, 锰酸锂电池还具备成本低、低温性能优越、安全性能好等优点。近年来, 随着复合锰酸锂技术的开发, 锰酸锂在寿命、重量、温度、安全、成本等方面的优势进一步凸显, 其性能也得到了进一步提升<sup>[1-2]</sup>。因此, 锰酸锂电池的应用场景不断拓展, 已从低速车领域延伸至新能源汽车, 甚至在储能领域也展现出良好的应用前景<sup>[3-4]</sup>。

传统上, 锰酸锂主要由电解二氧化锰合成, 但这种方法存在杂质含量高、电性能不够理想等弊端。相比之下, 四氧化三锰具有纯度高、杂质含量少的特点, 且其本身的尖晶石结构与锰酸锂结构一致。在合成过程中, 四氧化三锰不存在剧烈的结构变化, 这

[收稿日期] 2024-12-20 [修订日期] 2025-01-21

[录用日期] 2025-01-24 [出版日期] 2025-06-01

[第一作者] 马晓磊(1987—), 甘肃山丹人, 学士, 高级工程师, 主要研究方向为有色金属冶金。

[通信作者] 柯平超(1992—), 江西彭泽人, 博士, 讲师, 主要研究方向为复杂难冶有色金属资源综合回收利用。

[基金项目] “天山英才”培养计划项目(2022TSYCJC0014; 2023TSYCJC0013); 新疆维吾尔自治区重点研发计划项目(2023A03003-2); 江西省科技对口支援项目(20240BDB29003; 20250BFA99001)。

使其在比容量、循环性能和高温存储性能方面均优于电解二氧化锰<sup>[5-7]</sup>。从锂电行业的发展趋势来看,四氧化三锰有望取代电解二氧化锰,成为合成锰酸锂的首选锰源<sup>[8-11]</sup>。

目前,电池级四氧化三锰的制备主要通过氧化金属锰粉或高纯硫酸锰来实现<sup>[12-13]</sup>,虽然这些方法能够满足相关标准要求,但由于成品锰源价格昂贵,极大增大了生产成本,压缩了企业的利润空间,在此基础上许彬等开展了以低品位菱锰矿为原料制备电池级四氧化三锰的研究,使用硫酸溶液对菱锰矿浸出后对浸出液进行深度除杂获得高纯度硫酸锰溶液,然后使用氨水调节 pH 获得 Mn(OH)<sub>2</sub>后脱硫+陈化氧化获得高品质的四氧化三锰产品<sup>[14,15]</sup>,但由于该菱锰矿矿石品质低,杂质多且杂,使得生产成本高、净化工艺冗长而得不到应用。近年来,随着房地产行业的不断萎缩,国内对金属锰的需求量急剧下降,产业转型是摆在众多电解锰生产企业面前的一大难题,基于此,科邦锰业依托成熟、稳定的菱锰矿开采和酸浸产线,以高品位的海相沉积型菱锰矿

酸浸液为原料,使用改进后净化工艺进行除杂后并采用直接氧化法制备电池级四氧化三锰,该方法不仅缩短了净化工艺,还减少了氨水的使用量,极大降低了生产成本。本文深入研究了菱锰矿酸浸液的净化工艺,并详细考察了锰净化液氧化沉淀工艺过程中各因素对电池级四氧化三锰制备的影响,旨在为从菱锰矿酸浸液直接制备电池级四氧化三锰的工业化生产提供理论依据和数据支持。

## 1 试验部分

### 1.1 原料及试剂

本试验所用菱锰矿来自于阿克陶科邦锰业制造有限公司,参照该公司的菱锰矿酸浸工艺制备菱锰矿酸浸液。具体步骤:称取 900 g 菱锰矿,加入 630 g 浓硫酸及 2 L 去离子水,控制反应温度 60 ~ 70 ℃,反应 6 h;通入空气进行曝气以将溶液中的 Fe(Ⅱ)氧化为 Fe(Ⅲ),再加入石灰调节 pH 值至 6.0 除铁后备用。酸浸液主要成分分析结果见表 1。

表 1 酸浸液主要成分

Table 1 Main components of acid leaching solution mg/L

| 元素 | Mn                      | Mg                     | Ca    | Cl    | Na    | K     | Si   | Pb   | Fe  | Zn   | Cd  | Ni   | Cu   |
|----|-------------------------|------------------------|-------|-------|-------|-------|------|------|-----|------|-----|------|------|
| 浓度 | 1.153 × 10 <sup>5</sup> | 6.09 × 10 <sup>3</sup> | 457.2 | 384.5 | 216.3 | 164.6 | 53.2 | 6.99 | 6.8 | 5.07 | 4.3 | 2.24 | 1.12 |

从表 1 可以看出,酸浸液为高浓度 MnSO<sub>4</sub>溶液,Mn 含量高达 115.3 g/L,但同时存在大量的杂质元素,其中 Mg 含量为 6.1 g/L;此外,还含有一定量的 Ca、Cl、Na、K、Si 以及少量的 Pb、Fe、Zn、Cd、Ni、Cu。为制备电池级四氧化三锰,需要先对酸浸液中的杂质离子进行脱除。

碳酸氢铵、硫酸、氟化锰、硫化钡、双氧水均为分析纯试剂,试验用水为去离子水。

### 1.2 试验设备

主要仪器及设备有:DZKW-S-4 水浴锅、SHA-DⅢ循环水式真空泵、DZF-6050 干燥箱、PHS-3C 型 pH 计、DB-8B 不锈钢恒温电热板、D8-A25 粉晶 X 射线衍射仪、Agilent5100 电感耦合等离子体发射仪、NovaNanoSEM450 场发射扫描电子显微镜等。

### 1.3 试验方法

1)初步除杂。按一定体积比向酸浸液中加入

适当浓度的碳酸氢铵溶液,搅拌反应一定时间后进行过滤,将滤饼恒温烘干后以一定比例使用硫酸溶液进行溶解,得到含少量镁离子的溶解液;

2)深度除杂。用石灰调整溶解液的 pH 值至一定数值后,加入适量硫化钡脱除其中的重金属离子,待反应完全后再加入一定量的氟化锰,脱除其中的钙、镁离子,得到高纯度的硫酸锰溶液;

3)制备电池级四氧化三锰产品。取一定量的去离子水加入到反应釜中作为底液,开启搅拌和加热装置,待温度升高至预定反应温度时,通过蠕动泵向反应釜中匀速加入一定浓度的净化液。然后加入氧化剂氧化其中的 Mn(Ⅱ),同时利用蠕动泵加入中和剂,控制反应的 pH 值。反应结束后,对获得的浆料体系进行过滤,按一定比例使用氨水对固体样品进行多次洗涤,直到用氯化钡溶液检测不到滤液中的硫酸根后将滤饼进行烘干,得到电池级四氧化三锰产品。试验流程如图 1 所示。

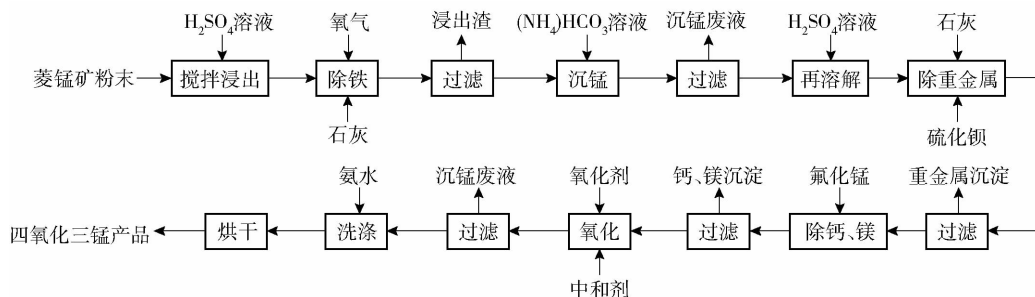


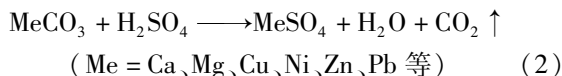
图1 菱锰矿酸浸液制备四氧化三锰流程图

Fig.1 Flow chart of preparing manganese trioxide from acid leaching solution of rhodochrosite

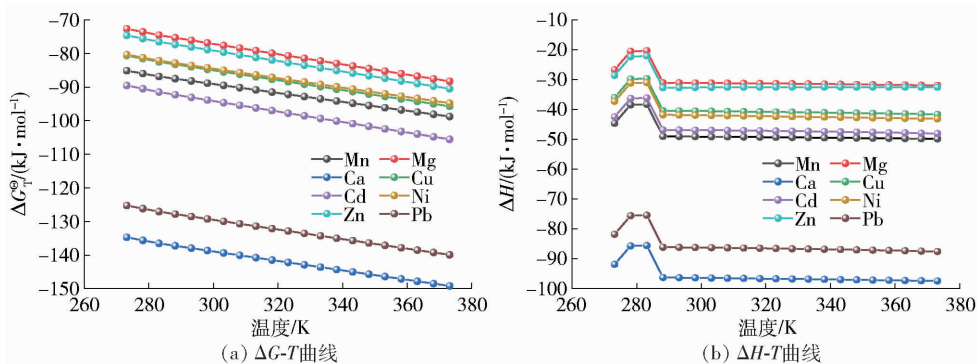
## 1.4 试验原理

### 1.4.1 菱锰矿的浸出

使用硫酸溶液浸出菱锰矿的过程中,发生的反应见式(1)(2)。

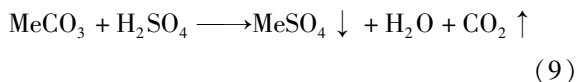
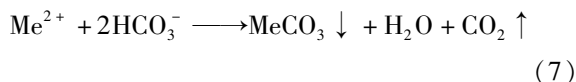
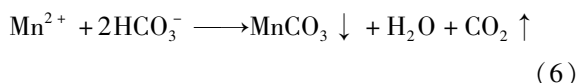


利用 HSC Chemistry 软件计算上述反应在不同温度下的吉布斯自由能和反应焓,结果如图2所示。

图2 浸出过程反应的  $\Delta G$  和  $\Delta H$  与温度的关系Fig.2 The relationship between  $\Delta G$  and  $\Delta H$  with temperature of leaching reaction

### 1.4.2 锰的沉淀及再溶解

沉淀-再溶解的过程中,可能发生式(3)~(9)所示的反应。通过查阅物理化学手册得到上述反应的平衡常数,经计算后得到碳酸氢铵的水解、电离反应,碳酸氢根及其水解、电离产物的占比与相关碳酸盐的溶解平衡曲线,结果如图3所示。



由图3(a)可以看出,在温度30℃、pH值为6的体系内,加入碳酸氢铵后,主要以碳酸氢根的水解反应为主,溶液pH值增大;由图3(b)可知,假设水解不改变浸出液pH值,体系平衡后约有68.5%的碳酸氢根会转化成碳酸,该过程导致浸出液呈碱性,碳酸氢根会与金属离子和氢氧根反应,生成各类碳

酸盐;图 3(c)、(d) 为相关碳酸盐的沉淀平衡曲线,在该过程中,铅、锌、镉、铜会比锰优先沉淀,而镁、钙、镍盐的溶解度更高,因此在沉淀的过程中,绝大

部分的镁会保留在溶液中,而再溶解过程的反应与菱锰矿的浸出阶段相同。

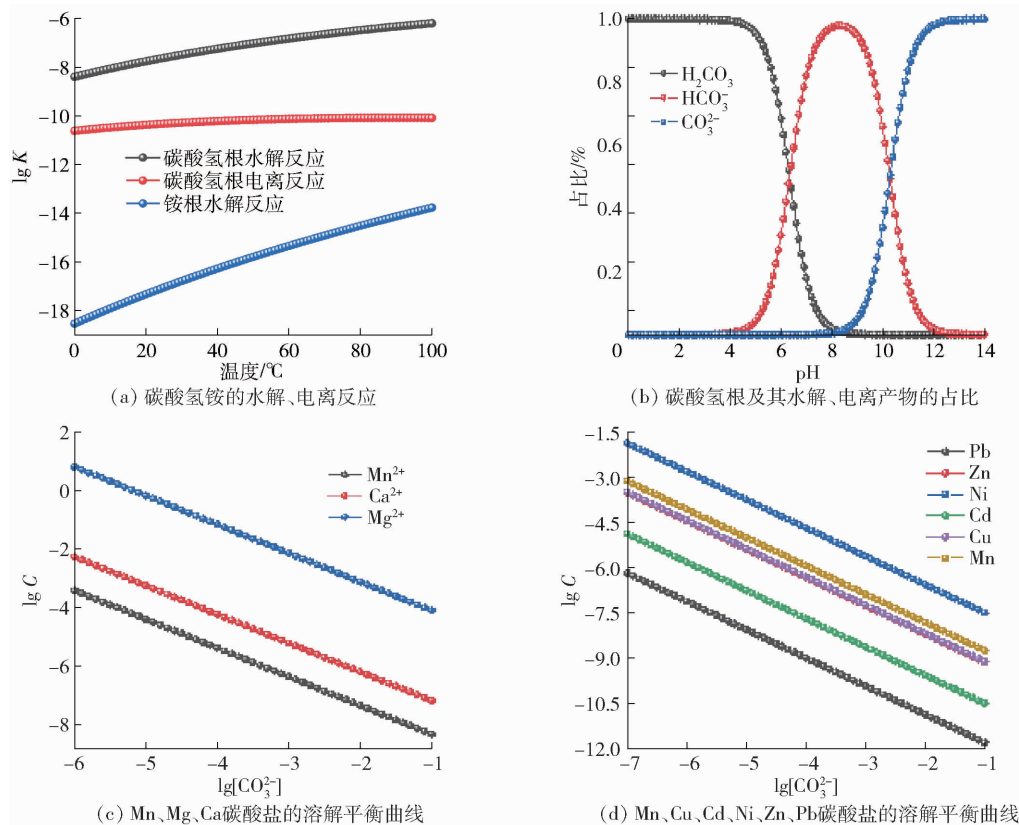
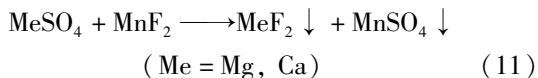
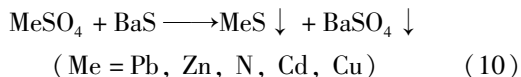


图 3 沉淀过程可能发生的相关反应

Fig. 3 Reactions that may occur during the sedimentation process

#### 1.4.3 杂质离子的脱除

工业上,常使用硫化物沉淀法和氟化物沉淀法对杂质离子进行去除,本试验中,先用石灰调整溶解液 pH 值至 5.0,然后加入硫化钡脱除其中的重金属离子,反应见式(10)。重金属脱除后,再加入氟化锰脱除其中的钙、镁离子,反应见如式(11)。



查阅物理化学手册,得到相关金属硫化物与氟化物的溶解平衡常数,从而获得各金属元素的析出顺序,结果如图 4 所示。

由图 4(a)可以看出,金属硫化物中,除 Ca、Mg 以外,Pb、Zn、Ni、Cd、Cu 的硫化物溶解度都远低于硫化锰,这导致在加入硫化钡的过程中 Pb、Zn、Ni、

Cd、Cu 等重金属离子会优先和 S<sup>2-</sup> 结合,仅需少量的硫化钡即可实现重金属离子的完全去除 ( $C < 10^{-6} \text{ mol/L}$ ),但该过程需要控制硫化钡的加入量,过量的 S<sup>2-</sup> 会进一步与 Mn<sup>2+</sup> 结合生成 MnS 沉淀,造成 Mn 的浪费;同时,由于该体系为硫酸盐体系,一同加入的 Ba<sup>2+</sup> 会立刻以不溶的硫酸钡形式析出,后续也无需考虑钡离子的脱除。由图 4(b)可以看出,在金属氟化物中,除铜、钙、锌以外,Mg、Ca、Pb 的氟化物溶解度都远小于 MnF<sub>2</sub>,在液相内,MnF<sub>2</sub> 会与 Mg、Ca 和 Pb 发生复分解反应,生成溶解度更低的氟化物,但若将上述三种金属离子完全去除,会使液相内 F<sup>-</sup> 浓度过高,增加产品中氟的残留,因此在实际操作过程中,应该合理控制氟化锰的加入量。

#### 1.4.4 电池级四氧化三锰的制备

以前文净化后酸浸液为原料,采用氧化-沉淀法制备电池级四氧化三锰,反应见式(12)(13)。溶液

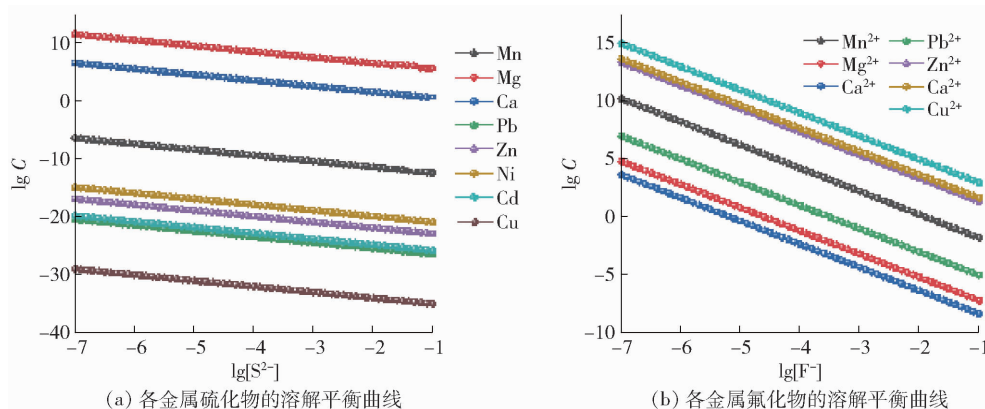
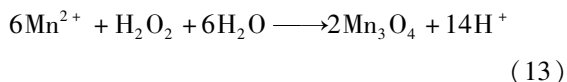
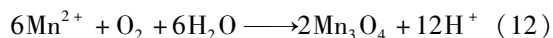


图4 金属元素的析出顺序

Fig. 4 The sequence of metal element precipitation

中  $Mn^{2+}$  被氧化为  $Mn_4O_3$  沉淀时会释放  $H^+$ , 为维持反应速率稳定, 保证产物形貌均匀, 还需持续加入中和剂对释放的  $H^+$  进行中和。

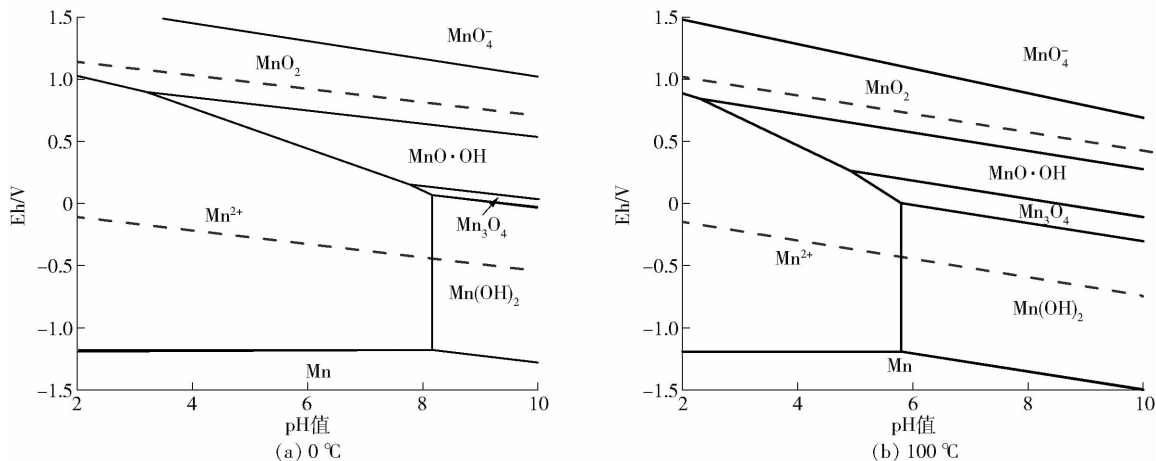


使用 HSC Chemistry 软件计算不同温度下  $Mn-H_2O$  系的优势物相分布, 结果如图 5 所示。可以看出,  $Mn^{2+}$  可通过两条途径氧化成  $Mn_3O_4$ , 在  $0^\circ C$  时, 当  $pH > 7.772$  时,  $Mn^{2+}$  可直接被空气氧化成  $Mn_3O_4$ , 在  $pH > 8.164$  时,  $Mn^{2+}$  先发生水解生成  $Mn(OH)_2$  沉淀, 随后被空气氧化成  $Mn_3O_4$ 。对  $0^\circ C$  和  $100^\circ C$  下的优势相分布图对比可知, 提高温度有利于促进  $Mn_3O_4$  的形成,  $100^\circ C$  下  $Mn_3O_4$  的优势区面

积更大, 在  $pH > 4.913$  时即可生成  $Mn_3O_4$ 。但是, 优势区图还显示在生产  $Mn_3O_4$  的过程中, 会同时产生副产物  $MnO \cdot OH$ , 为抑制副产物的生成, 需选择氧化性适中的氧化剂。

### 1.5 分析方法

针对四氧化三锰产品, 采用 X 射线衍射测定固体的物相组成, 利用扫描电子显微镜对其形貌进行表征, 使用激光粒度仪、振实密度仪、比表面积仪、热重差热仪、碳硫仪对四氧化三锰产品的粒度、振实密度、比表面积、含水量和硫含量进行分析测定。参照国家标准 (GB8253—87) 对四氧化三锰的组成进行分析, 以硫酸亚铁铵滴定法测定其中锰的含量; 针对其他金属元素的测定, 首先对产品进行消解, 具体步骤: 称取  $0.3500\text{ g}$  (精确到  $0.0001\text{ g}$ ) 产品于  $100\text{ mL}$  烧杯中, 分别加入  $20\text{ mL}$  去离子水、 $10\text{ mL}$   $HCl$

图5 不同温度下  $Mn-H_2O$  系的 Eh-pH 图Fig. 5 The Eh-pH plots of the  $Mn-H_2O$  system at different temperatures

(37%) 和 10 滴  $\text{H}_2\text{O}_2$  (30%), 然后置于低温电热板上加热至完全溶解, 取下后转移至 100 mL 容量瓶中, 加入去离子水定容制得溶液, 用电感耦合等离子体发射光谱仪 (ICP-OES) 分析溶液中其他金属元素的含量, 所有其他溶液样品均采用 ICP-OES 测定; 硅浓度使用钼蓝比色法测定; 氯浓度使用莫尔法测定; 氟离子使用离子色谱法测定。

## 2 结果与讨论

### 2.1 酸浸液的净化

#### 2.1.1 沉淀-再溶解的影响

固定酸浸液的体积为 1.6 L, 在 30 ℃ 下缓慢滴

入 8.75 L 浓度为 50 g/L 的碳酸氢铵溶液, 滴加结束后再继续反应 1 h, 随后对浆液进行过滤得到滤饼, 将在 60 ℃ 恒温烘箱中烘干 24 h, 随后将干燥的滤饼溶解在 1.5 L 浓度为 330 g/L 的硫酸溶液中, 探究沉淀-再溶解对酸浸液中杂质离子浓度的脱除效果, 结果见表 2。

由表 2 可以看出, 沉淀-再溶解后, Mn 浓度为 122.5 g/L, Mg 浓度为 91.52 mg/L, Ca 浓度为 544.6 mg/L, 与酸浸液相比, Mn、Ca 浓度进一步富集, 98.6%  $\text{Mg}^{2+}$  被去除, 同时 Cl、Na、K、Si 的浓度显著降低。

表 2 沉淀-再溶解后溶液的组成

| Table 2 The composition of the solution after precipitation and redissolution (mg/L) |                         |       |       |     |      |     |     |      |      |      |     |      |      |
|--------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------|-------|-------|-----|------|-----|-----|------|------|------|-----|------|------|
| 元素                                                                                   | Mn                      | Mg    | Ca    | Cl  | Na   | K   | Si  | Pb   | Fe   | Zn   | Cd  | Ni   | Cu   |
| 浓度                                                                                   | 1.225 × 10 <sup>5</sup> | 91.52 | 544.6 | 6.2 | 16.8 | 2.3 | 9.8 | 5.98 | 0.23 | 4.24 | 1.4 | 1.86 | 1.02 |

#### 2.1.2 硫化钡与氟化锰的影响

固定再溶解液的体积为 1.5 L, 使用石灰调节 pH 值至 5.0, 加入 1.5 g 硫化钡, 30 ℃ 下搅拌反应 1 h 后加入 6.3 g 氟化锰, 继续反应 1 h, 探究硫化钡和氟化锰对杂质离子的脱除效果, 结果见表 3。

表 3 含 Mn 溶液深度净化后各杂质离子的浓度

| Table 3 The concentrations of various impurity ions after deep purification of the Mn-containing solution (mg/L) |     |      |      |     |     |     |     |     |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|------|------|-----|-----|-----|-----|-----|
| 元素                                                                                                               | F   | Mg   | Ca   | Pb  | Zn  | Ni  | Cd  | Cu  |
| 浓度                                                                                                               | 362 | 21.3 | 11.6 | 1.3 | 0.9 | 0.8 | 0.7 | 0.6 |

由图 3 可以看出, 依次加入  $\text{BaS}$  和  $\text{MnF}_2$  后, 溶液中 Mg、Ca 浓度降低至 21.3 mg/L 和 11.6 mg/L。重金属 Pb 降低至 1.3 mg/L, Zn、Ni、Cd、Cu 都降低至 <1 mg/L。

### 2.2 四氧化三锰的制备

#### 2.2.1 氧化剂类型的影响

对杂质离子进行深度脱除后获得较为纯净的硫酸锰原液, 采用氧化沉淀法制备四氧化三锰, 以氨水 (2%) 为中和剂, 固定试验条件温度 70 ℃、搅拌速率 800 r/min、反应时间 12 h, 探究氧化剂类型对四氧化三锰成品的影响, 结果如图 6 所示。

由图 3 可以看出, 分别以空气、氧气和双氧水为

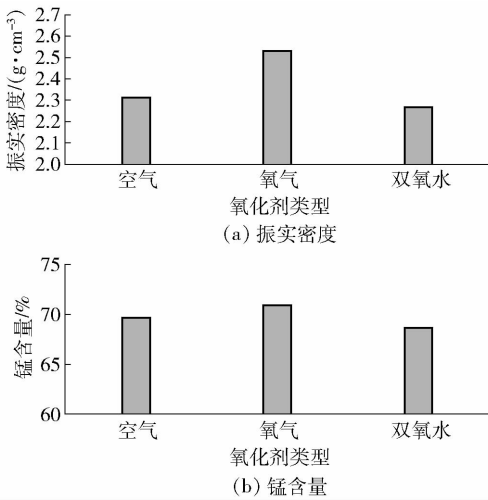


图 6 不同氧化剂对四氧化三锰产品的影响

Fig. 6 The influence of different oxidants on the product of manganese ( III ) oxide

氧化剂时, 对 Mn ( II ) 都有较好的氧化效果, 产品中锰含量依次为 69.5%、70.8% 和 68.6%, 理论上四氧化三锰中锰含量为 72.03% 使用氧气为氧化剂时最接近理论值, 产品过氧化程度较低, 使用空气为氧化剂时会使得产品氧化不充分, 而双氧水会使产物氧化过度, 降低四氧化三锰的纯度和含量。同时, 对样品的振实密度分析结果显示, 使用氧气为还原剂时产品的振实密度最大, 为 2.52 g/cm<sup>3</sup>, 因此使用氧气充当氧化剂最合适。

### 2.2.2 中和剂的影响

硫酸锰溶液经过氧化反应生成四氧化三锰沉淀,反应过程中持续释放  $H^+$ , 导致体系 pH 值持续降低。为维持氧化速率稳定,保持四氧化三锰颗粒相对一致的形核-生长速率,控制产品颗粒的形貌尺寸的均匀性,以氧气作为氧化剂,固定试验条件反应温度  $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、搅拌速率  $800\text{ r/min}$ 、反应时间  $12\text{ h}$ ,考察不同中和剂(氨水,氢氧化钠)对四氧化三锰形貌的影响,结果如图 7 所示。由图 7 可得出,以氢氧化钠

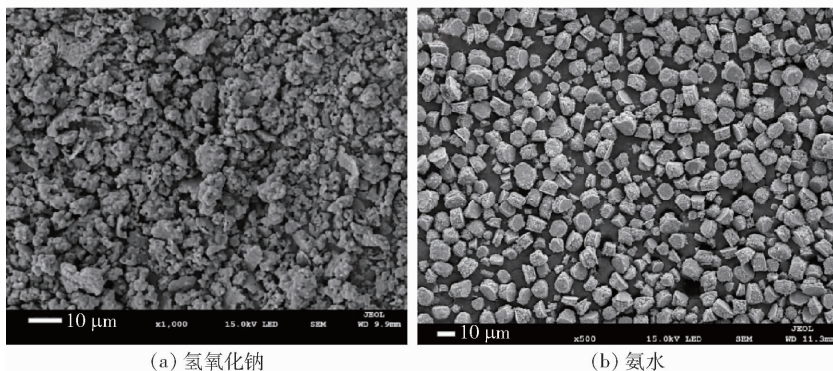


图 7 不同中和剂制备的四氧化三锰产品的 SEM 图

Fig. 7 SEM images of manganese trioxide products prepared with different neutralizers

### 2.2.3 反应温度的影响

以氧气为氧化剂,氨水(2%)为中和剂,固定试验条件搅拌速率  $800\text{ min}$ 、反应时间  $12\text{ h}$ ,考察温度对四氧化三锰产品的影响,结果如图 8 所示。

由图 8 可看出,四氧化三锰中锰含量及其振实密度整体上随着反应温度的升高而增加,而硫含量则正好相反。反应温度为  $70\text{ }^{\circ}\text{C}$  时,  $Mn$  含量为  $70.8\%$ ,  $S$  含量为  $0.15\%$ ;振实密度在  $70\text{ }^{\circ}\text{C}$  时候达到最大,为  $2.52\text{ g/cm}^3$ 。因此,优选反应温度为  $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

### 2.2.4 反应时间的影响

以氧气为氧化剂,氨水(2%)为中和剂,温度为  $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,搅拌速率为  $800\text{ r/min}$ ,探究反应时间对四氧化三锰产品的影响,结果如图 9 所示。

由图 9 可得出,随着反应时间的延长,产品的中值粒径逐渐变大,反应时间由  $4\text{ h}$  延长至  $16\text{ h}$  时,  $D_{50}$  从  $6.8\text{ }\mu\text{m}$  增加至  $16.3\text{ }\mu\text{m}$ ;但随着反应时间的延长,产品的振实密度呈现先增大后小幅降低的趋势,反应时间为  $4\text{ h}$  时振实密度仅为  $1.35\text{ g/cm}^3$ ,在  $12\text{ h}$  时达到最大值  $2.52\text{ g/cm}^3$ 。使用扫描电子显微镜对  $4\text{ h}$ 、 $8\text{ h}$ 、 $12\text{ h}$  条件下产物的形貌进行分析,结果如

作为中和剂制备的产品颗粒较细呈无定型,且团聚严重,而以氨水作为中和剂制备的产品颗粒呈块状,尺寸较大约为  $10\sim 20\text{ }\mu\text{m}$ ,分布均匀。原因主要包括两方面,一方面是氨水作为中和剂的缓冲能力远优于氢氧化钠;另一方面,氨分子的络合能力显著降低游离  $Mn^{2+}$  的浓度,降低了四氧化三锰形核-生长的过饱和度,使其缓慢均匀生长,保证了颗粒的结晶度与均一性<sup>[12-13]</sup>。因此,优选氨水作为中和剂。

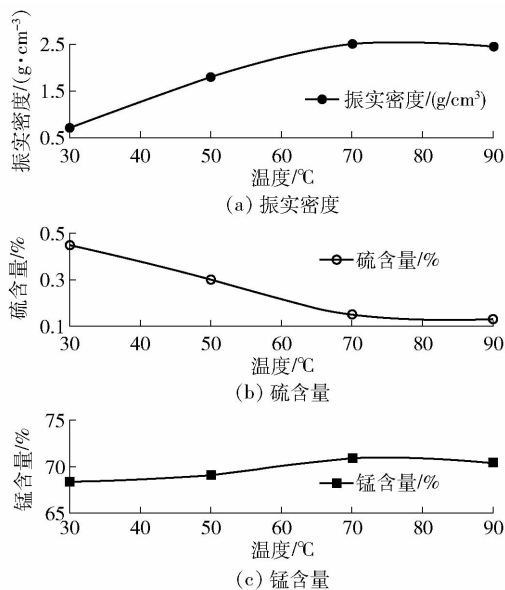


图 8 反应温度对四氧化三锰产品的影响

Fig. 8 The influence of reaction temperature on the product of manganese trioxide

图 10 所示。可以看出,反应时间为  $12\text{ h}$  时产物生长良好,为致密、平均的类球形颗粒。因此,综合考虑,反应时间优选为  $12\text{ h}$ 。

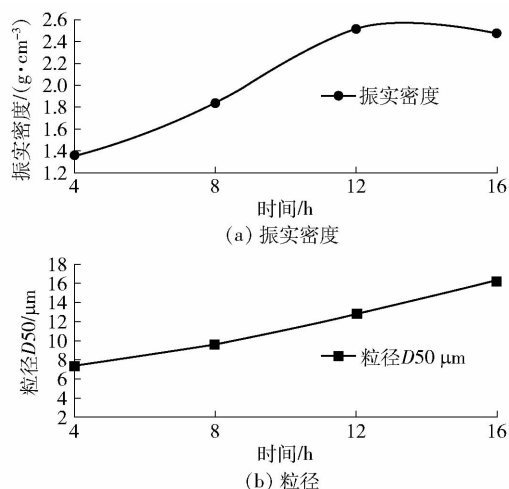


图9 反应时间对四氧化三锰产品的影响

Fig.9 The influence of reaction time on the product of manganese trioxide

### 2.2.5 硫酸锰浓度的影响

以氧气为氧化剂,氨水(2%)为中和剂,固定试验条件温度  $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、搅拌速率  $800\text{ r/min}$ 、反应时间  $12\text{ h}$ ,考察硫酸锰浓度对四氧化三锰产品的影响,结果如图 11 所示。

从图 11 可以看出,随着硫酸锰浓度的增加,四氧化三锰中锰含量有所降低,相反硫含量有所升高;对应产品的指标也相差较大,四氧化三锰颗粒随着浓度的升高而有所降低,受颗粒大小的影响,其振实密度也有所降低。当浓度为  $1\text{ mol/L}$  时,四氧化三锰中锰含量最高为  $70.8\%$ ,硫含量最低为  $0.15\%$ ,振实密度最高为  $2.52\text{ g/cm}^3$ 。这是因为随着溶液中锰浓度的增加,导致形核-生长的过饱和度增大,形核-生长速率相应提高,进一步导致产品的结晶度下降,  $\text{SO}_4^{2-}$  和  $\text{OH}^-$  夹杂更显著。综合考虑,优选硫酸锰浓度为  $1\text{ mol/L}$ 。

### 2.2.6 后处理对产品中锰、硫含量的影响

在上述最优条件下获得产品的四氧化三锰中硫含量偏高( $0.15\%$ ),高于项目的技术指标要求( $S \leq 0.05\%$ )。本研究采用两种方法进行处理:一是采用弱碱洗;二是高温煅烧。当采用 2% 的氨水对四氧化三锰进行洗涤时,液固比控制为  $5:1$ ,洗涤干燥后四氧化三锰中硫含量可降低至  $0.05\%$  以内。采用高温煅烧时,烧结条件控制为温度  $980\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,时间  $1\text{ h}$ ,自然冷却后四氧化三锰的硫含量为  $0.02\% \sim 0.03\%$ ,满足项目提出硫含量  $\leq 0.05\%$  的技术要求。

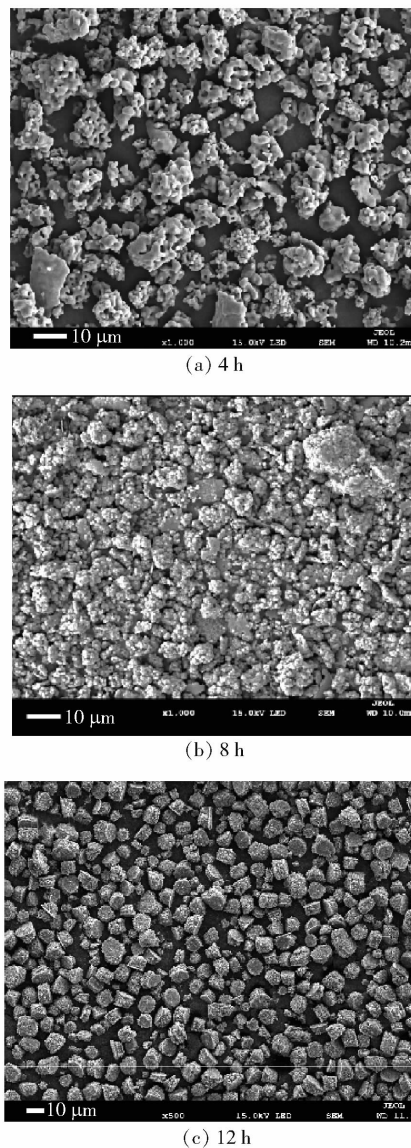


图10 不同反应时间条件下四氧化三锰产品的 SEM 图

Fig.10 SEM images of manganese trioxide products at different reaction times

综合考虑工艺衔接性以及设备投入,优选氨水作为洗涤剂。

### 2.3 产品指标

综合采用上述优选制备条件:以硫酸锰浓度为  $1\text{ mol/L}$  的深度除杂液为锰源,氧气作为氧化剂,氨水(2%)为中和剂,在  $70\text{ }^{\circ}\text{C}$  下反应  $12\text{ h}$ 。将产物经氨水(2%)洗涤后对各性质进行分析测试,XRD 分析结果如图 12 所示。由图 12 可以看出,产物峰形单一,结晶度较好,物相为单一的四氧化三锰,证明

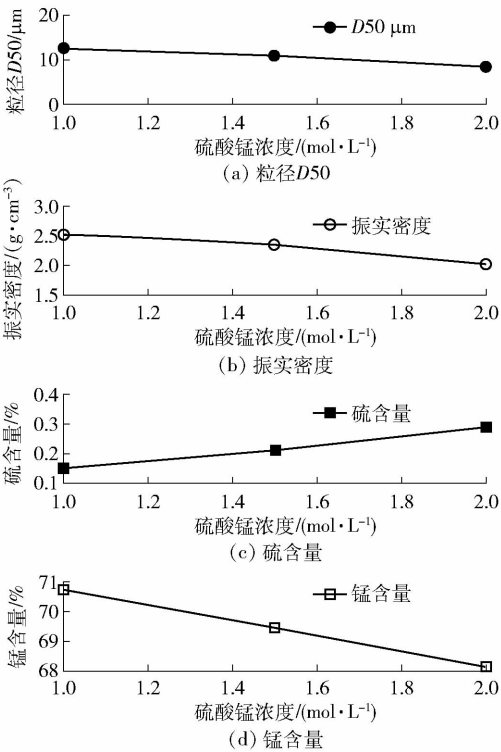


图 11 硫酸锰浓度对四氧化三锰产品的影响

Fig. 11 The influence of manganese sulfate concentration on the product of tricobalt oxide

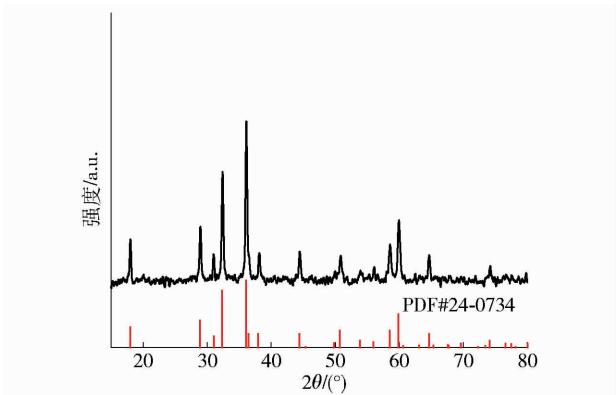


图 12 产品的 XRD 图

Fig. 12 The XRD pattern of the product

该工艺可制得四氧化三锰产品。

按照 GB8253—87 对产品的关键参数进行分析,并与标准相比较,结果如表 4 所示。可以看出产品中主要杂质离子 K、Na、Ca、Mg、Si 的含量分别为 0.001 2%、0.009 0%、0.012%、0.019%、0.021% 都明显低于电池级四氧化三锰的杂质标准,同样地,其他杂质元素 Fe、Cu、Pb、Zn、S、Cl 含量均达标。Mn

含量、比表面积、振实密度、含水量、粒度 D<sub>50</sub> 以及形貌要求均符合标准要求。因此,该工艺制备的四氧化三锰产品达到电池级四氧化三锰的标准。

表 4 四氧化三锰产品实测数值与要求指标

Table 4 The actual measured values of the manganese oxide trioxide product and the required indicators

| 对比项   | 具体参数                                    | 指标要求   | 产品指标    |
|-------|-----------------------------------------|--------|---------|
| 外观    | —                                       | 褐色粉末   | 棕褐色粉末   |
|       | K                                       | ≤0.005 | 0.001 2 |
|       | Na                                      | ≤0.05  | 0.009 0 |
|       | Ca                                      | ≤0.03  | 0.01 2  |
|       | Mg                                      | ≤0.03  | 0.019   |
|       | Si                                      | ≤0.03  | 0.021   |
|       | Fe                                      | ≤0.005 | 0.002 5 |
|       | Cu                                      | ≤0.005 | 0.003 2 |
|       | Pb                                      | ≤0.001 | 0.000 5 |
|       | Zn                                      | ≤0.001 | 0.000 8 |
| 杂质/%  | S                                       | ≤0.05  | 0.029   |
|       | Cl                                      | ≤0.05  | 0.01    |
|       | Mn/%                                    | —      | ≥70%    |
|       | 比表面积/(m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> ) | —      | ≤2.0    |
|       | 振实密度/(g·cm <sup>-3</sup> )              | —      | ≥2.5    |
| 含水量/% | —                                       | ≤0.5   | 0.2     |
|       | 粒度 D <sub>50</sub> /μm                  | —      | 2~25    |
|       | 形貌要求                                    | —      | 球形或者类球形 |

### 3 结论

本文以菱锰矿酸浸液为原料,采用初步除杂-深度除杂-氧化沉淀工艺制备了电池级四氧化三锰,深度研究了菱锰矿酸浸液的净化工艺,并详细考察了锰净化液氧化沉淀工艺过程中各因素对电池级四氧化三锰制备的影响,得到以下主要结论。

- 1) 针对菱锰矿原矿石酸浸液,采用碳酸氢铵沉淀锰离子,再用硫酸溶解获得硫酸锰溶液,初步除杂后的溶液中, Mn 被富集至 122.5 g/L, Mg 降低至 91.5 mg/L,杂质 Cl、Na、K 和 Si 的浓度显著降低。
- 2) 向初步除杂后的溶液中加入 BaS 和 MnF<sub>2</sub>,深度去除溶液中重金属及 Ca、Mg,充分反应后,重金属以硫化物形式沉淀,Ca、Mg 以 CaF<sub>2</sub> 和 MgF<sub>2</sub> 的形式沉淀。深度除杂后溶液中 Mg、Ca 浓度分别降低至

21.3 mg/L 和 11.6 mg/L, 重金属 Pb 降低至 1.3 mg/L, Zn、Ni、Cd 和 Cu 均降至 <1 mg/L。

3) 以深度净化后溶液为原料, 采直接氧化法制备电池级四氧化三锰的试验最优条件为初始溶液含 Mn 浓度 1 mol/L、氧气为氧化剂、2% 氨水作为中和剂、反应温度 70 ℃、反应时间 12 h, 将得到的沉淀产物采用 2% 氨水洗涤后干燥, 产品中 Mn 含量为 71%, 比表面积为 0.813 m<sup>2</sup>/g, 振实密度为 2.53 g/cm<sup>3</sup>, 中值粒径为 12.5 μm, 各性能指标及杂质含量均复合标准 GB8253—87 要求, 获得合格电池级四氧化三锰产品。

### [参考文献]

- [1] 谢率. 基于锰氧化物的锰酸锂正极材料的制备和改性[D]. 长沙: 中南大学, 2022.  
XIE Shuai. Preparation and modification of LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> cathode material based on manganese oxide[D]. Changsha: Central South University, 2022.
- [2] 郭佳明, 梁精龙, 李慧, 等. 锂离子电池正极材料 LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 的制备方法 & 研究进展[J]. 化工新型材料, 2020, 48(7): 43–46, 51.  
GUO Jiaming, LIANG Jinglong, LI Hui, et al. Progress on preparation method and research of LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> as cathode materials for lithium-ion batteries [J]. New Chemical Materials, 2020, 48(7): 43–46, 51.
- [3] 唐啸虎. 尖晶石锰酸锂正极材料的制备及表面改性研究[D]. 沈阳: 沈阳理工大学, 2023.  
TANG Xiaohu. Preparation and surface modification of spinel lithium manganate cathode materials [D]. Shenyang: Shenyang Ligong University, 2023.
- [4] 彭亮, 赵明. 新能源汽车用尖晶石锰酸锂正极材料的高温性能[J]. 有色金属工程, 2023, 13(10): 9–15.  
PENG Liang, ZHAO Ming. High temperature performance of the spinel lithium manganate cathode material for new energy vehicle lithium-ion battery [J]. Nonferrous Metals Engineering, 2023, 13(10): 9–15.
- [5] 王正伟, 李娜, 朱华君, 等. 掺杂对混合锰源合成锰酸锂正极材料的影响[J]. 电源术, 2023, 47(8): 1010–1013.  
WANG Zhengwei, LI Na, ZHU Huajun, et al. Effect of doping on synthesis of lithium manganate cathode material from mixed manganese source [J]. Chinese Journal of Power Source, 2023, 47(8): 1010–1013.
- [6] 陈守彬, 吴显明, 陈上, 等. 四氧化三锰制备尖晶石锰酸锂及电化学性能研究[J]. 应用化工, 2015, 44(10): 1791–1795.  
CHEN Shoubin, WU Xianming, CHEN Shang, et al. Preparation and electrochemical properties of spinel LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> by using Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>

- [J]. Applied Chemical Industry, 2015, 44(10): 1791–1795.
- [7] GAO J, LOWE M A, ABRUÑA H D. Spongelike nanosized Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> as a high-capacity anode material for rechargeable lithium batteries [J]. Chemistry of Materials, 2011, 23: 3223–3227.
- [8] 世仙果, 赵天平, 李云, 等. 锌阳极泥还原浸出液净化制备电池级硫酸锰[J]. 绿色矿冶, 2024, 40(4): 39–45.  
SHI Xianguo, ZHAO Tianping, LI Yun, et al. Preparation of battery grade manganese sulfate by purification of zinc anode slime reduction leaching solution [J]. Sustainable Mining and Metallurgy, 2024, 40(4): 39–45.
- [10] 王双才, 习小明, 李伟, 等. 四氧化三锰和电解二氧化锰制备尖晶石型锰酸锂的研究[J]. 矿冶工程, 2012, 32(6): 113–115.  
WANG Shuangcai, XI Xiaoming, LI Wei, et al. Preparation of spinel LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> by using Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> and EMD [J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2012, 32(6): 113–115.
- [10] 丁晓锋, 王军委, 陈思学, 等. 四氧化三锰应用发展探讨[J]. 中国锰业, 2019, 37(1): 1–3.  
DING Xiaofeng, WANG Junwei, CHEN Sixue, et al. A Discussion on application and development of Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> [J]. China's Manganese Industry, 2019, 37(1): 1–3.
- [11] 韩要丛, 唐跃波, 李普良, 等. 以四氧化三锰制备尖晶石型锰酸锂的研究 [C] // 第 29 届全国化学与物理电源学术年会论文集. 长沙: 中信大锰矿业有限责任公司. 2011: 6–9.  
HAN Yaocong, TANG Yuebo, LI Puliang, et al. Investigation of spinel LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> synthesized by Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> [C] // Proceedings of the 29th National Conference on Chemistry and Physics of Power Sources. Changsha: CITIC Dameng Holding limited. 2011: 6–9.
- [12] CUI X L, LI Y L, LI S Y, et al. Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nano-sized crystals: rapid synthesis and extension to preparation of nanosized LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> materials [J]. Chem. Sci. 2014, 126: 561–567.
- [13] AHMED K A M, ZENG Q, WU K, et al. Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoplates and nanoparticles: Synthesis, characterization, electrochemical and catalytic properties [J]. Solid State Chem. 2010, 183: 744–751.
- [14] 许彬, 李先柏, 陈涛, 等. 用菱锰矿直接制备电池级四氧化三锰[J]. 矿冶工程, 2012, 32(4): 80–82, 86.  
XUBin, LI Xianbo, CHEN Tao, et al. Preparation of battery grade Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> from rhodochrosite [J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2012, 32(4): 80–82, 86.
- [15] 李先柏, 陈一波, 许彬, 等. 用菱锰矿制备四氧化三锰工艺研究[J]. 金属材料与冶金工程, 2011, 39(6): 12–18.  
LI Xianbai, CHEN Yibo, XU Bin, et al. Research on Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> preparing technique by manganese spar [J]. Metal Materials and Metallurgy Engineering, 2011, 39(6): 12–18.

## Study on the direct preparation of battery-grade manganese tetroxide from the acid leaching solution of rhodochrosite

MA Xiaolei<sup>1</sup>, KE Pingchao<sup>2,3</sup>, WAN Lingyun<sup>1</sup>, ZHOU Yipeng<sup>2,3</sup>, WAN Tingyong<sup>2,3</sup>

(1. Aketao Kebang Manganese Manufacturing Co., Ltd., Aketao 845550, China;

2. Key Laboratory of Groundwater Pollution and Causes of Jiangxi Province, East China University of Technology, Nanchang 330013, China;

3. School of Water Resources and Environmental Engineering, East China University of Technology, Nanchang 330013, China)

**Abstract:** As a key precursor for preparing lithium manganate, a cathode material for lithium-ion batteries, battery-grade manganese dioxide holds an important position in the new energy battery industry due to its unique crystal structure and electrochemical performance. However, traditional preparation methods have the drawback of high production costs. In this study, using the acid leaching solution of rhodochrosite from Kebang Manganese Industry as the raw material, battery-grade manganese dioxide was prepared through a process of preliminary impurity removal-deep impurity removal-oxidation precipitation. The purification process of the rhodochrosite acid leaching solution was deeply studied, and the effects of various factors in the oxidation precipitation process of the manganese purification solution on the preparation of battery-grade manganese dioxide were investigated in detail. The results showed that during the preliminary impurity removal, the addition of ammonium bicarbonate-sulfuric acid solution for the precipitation and redissolution of Mn and Mg enriched the Mn concentration to 122.5 g/L and reduced the Mg concentration to 91.5 mg/L. The concentrations of Cl, Na, K, and Si were significantly reduced to 6.2 mg/L, 16.8 mg/L, 2.3 mg/L, and 9.8 mg/L, respectively. In the deep impurity removal process, the addition of 1.0 g/L BaS and 4.2 g/L MnF<sub>2</sub> to remove heavy metals and Ca, Mg reduced the concentrations of Mg and Ca to 21.3 mg/L and 11.6 mg/L, respectively. The concentration of Pb was reduced to 1.3 mg/L, and the concentrations of Zn, Ni, Cd, and Cu were all reduced to less than 1 mg/L. The process conditions for preparing battery-grade manganese dioxide by direct oxidation were as follows: at a Mn concentration of 1 mol/L, with oxygen as the oxidant, 2% ammonia water as the neutralizer, and a reaction temperature of 70 °C, the reaction time was 12 hours. After washing the product with 2% ammonia water and drying, spherical battery-grade manganese dioxide with a Mn content of 71%, a specific surface area of 0.813 m<sup>2</sup>/g, a tap density of 2.53 g/cm<sup>3</sup>, and a median particle size of 12.5 μm, and with impurity content lower than the national standard was obtained.

**Key words:** battery-grade manganese dioxide; acid leaching solution of rhodochrosite; preliminary impurity removal; deep impurity removal; high-purity manganese sulfate