



(21) 申请号 201910404004.9

(22) 申请日 2019.05.16

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 111908511 A

(43) 申请公布日 2020.11.10

(73) 专利权人 清华大学

地址 100083 北京市海淀区清华园

(72) 发明人 王毅 李亚 艾云艳 王邦达

贾美然

(74) 专利代理机构 北京高沃律师事务所 11569

代理人 马小星

(51) Int.Cl.

C01G 45/10 (2006.01)

审查员 张薇

权利要求书1页 说明书5页

(54) 发明名称

一种高纯硫酸锰生产中去除钙镁离子的方法

(57) 摘要

本发明涉及锂电池正极材料技术领域,提供了一种高纯硫酸锰生产中去除钙镁离子的方法。本发明提供的方法首先通过加入可溶性碳酸盐将高纯硫酸锰前体(粗碳酸锰和/或粗氢氧化锰)转化为碳酸锰,同时将其中的钙镁离子转化为碳酸钙和碳酸镁,然后通过通入二氧化碳将碳酸钙和碳酸镁转化为碳酸氢钙和碳酸氢镁,碳酸氢钙和碳酸氢镁易溶于水,通过固液分离即可将其与碳酸锰分离,从而实现钙镁离子的去除。本发明提供的方法步骤简单,容易操作,成本低,钙镁离子的去除效果好。

1. 一种高纯硫酸锰生产中去除钙镁离子的方法,其特征在于,包括以下步骤:

(1) 将高纯硫酸锰前体分散于水中,得到浆料;所述高纯硫酸锰前体为粗碳酸锰和/或粗氢氧化锰;所述高纯硫酸锰前体中包括钙镁元素;所述粗碳酸锰通过以下方法得到:将粗锰盐溶液和碳酸氢盐混合进行钙镁锰离子沉淀,至混合液中锰离子浓度 $\leq 0.2\text{g/L}$ 后过滤,得到粗碳酸锰;所述粗氢氧化锰通过以下方法得到:将粗锰盐溶液和氢氧化钠混合进行钙镁锰离子沉淀,至混合液中锰离子浓度 $\leq 0.2\text{g/L}$ 后过滤,得到粗氢氧化锰;

所述高纯硫酸锰前体和水的质量比为1:5~8;

(2) 将所述浆料和可溶性碳酸盐混合,然后向体系中通入二氧化碳并进行固液分离;所述二氧化碳通入至体系的pH值 ≤ 5 ;所述可溶性碳酸盐和浆料的用量比为0.1~0.2mol:1L。

2. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所述步骤(2)中可溶性碳酸盐在持续搅拌条件下加入,加入完毕后继续搅拌1~3h。

3. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所述可溶性碳酸盐包括碳酸钠、碳酸钾和碳酸铵中的一种或几种。

4. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所述固液分离后还包括将所得固态产物进行洗涤。

5. 根据权利要求4所述的方法,其特征在于,所述洗涤用洗涤剂为水;所述洗涤的次数为4~5次,单次洗涤用水和固态产物的质量比为5~8:1。

一种高纯硫酸锰生产中去除钙镁离子的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及锂电池正极材料技术领域,特别一种高纯硫酸锰生产中去除钙镁离子的方法。

背景技术

[0002] 高纯硫酸锰由称为电池级硫酸锰,是三元锂电池生产所需原料之一。为了保证锂电池的质量,对硫酸锰的纯度要求非常高,比如对钙镁的要求分别为不超过10ppm。现有的除钙镁工艺一般采用氟化锰,因为氟化锰在溶液中有比较大的溶解度,溶解到溶液中的氟离子,和溶液中的钙镁离子生成氟化钙和氟化镁沉淀,使得溶液中钙镁浓度达到要求。但由于在生产中,硫酸锰浓度往往达到500~600g/L,溶液离子强度很大,从而使氟化钙和氟化锰的溶解度远远超过其溶度积。比如硫酸锰溶液中,硫酸锰浓度在260g/L时,将氟化钙和氟化镁固体加入硫酸锰溶液中,搅拌达到溶解平衡后,溶液中钙镁离子的浓度能达到700mg/L和400mg/L,远远超过高纯硫酸锰生产的要求(要求溶液中钙镁离子浓度不超过10mg/L)。

[0003] 总体说来,高纯硫酸锰生产中,钙镁离子是比其他金属离子更难于除去的杂质。开发一种步骤简单、容易操作的钙镁离子去除方法,对于高纯硫酸锰生产来说,是重要和关键的。

发明内容

[0004] 有鉴于此,本发明的目的在于提供一种步骤简单、容易操作、成本低的高纯硫酸锰生产中去除钙镁离子的方法。

[0005] 为了实现上述发明目的,本发明提供以下技术方案:

[0006] 本发明提供了一种高纯硫酸锰生产中去除钙镁离子的方法,包括以下步骤:

[0007] (1) 将高纯硫酸锰前体分散于水中,得到浆料;所述高纯硫酸锰前体为粗碳酸锰和/或粗氢氧化锰;所述高纯硫酸锰前体中包括钙镁元素;

[0008] (2) 将所述浆料和可溶性碳酸盐混合,然后向体系中通入二氧化碳并进行固液分离。

[0009] 优选的,所述步骤(1)中高纯硫酸锰前体和水的质量比为1:5~8。

[0010] 优选的,所述步骤(2)中可溶性碳酸盐和浆料的用量比为0.1~0.2mol:1L。

[0011] 优选的,所述步骤(2)中可溶性碳酸盐在持续搅拌条件下加入,加入完毕后继续搅拌1~3h。

[0012] 优选的,所述可溶性碳酸盐包括碳酸钠、碳酸钾和碳酸铵中的一种或几种。

[0013] 优选的,所述步骤(2)中二氧化碳通入至体系的pH值 ≤ 5 。

[0014] 优选的,所述固液分离后还包括将所得固态产物进行洗涤。

[0015] 优选的,所述洗涤用洗涤剂为水;所述洗涤的次数为4~5次,单次洗涤用水和固态产物的质量比为5~8:1。

[0016] 本发明提供了一种高纯硫酸锰生产中去除钙镁离子的方法,其中先将高纯硫酸锰

前体(粗碳酸锰和/或粗氢氧化锰)分散于水中,得到浆料,然后所述浆料和可溶性碳酸盐混合,再向体系中通入二氧化碳并进行固液分离。本发明提供的方法首先通过加入可溶性碳酸盐将高纯硫酸锰前体转化为碳酸锰,同时将其中的钙镁离子转化为碳酸钙和碳酸镁,然后通过通入二氧化碳将碳酸钙和碳酸镁转化为碳酸氢钙和碳酸氢镁,碳酸氢钙和碳酸氢镁易溶于水,通过固液分离即可将其与碳酸锰分离,从而实现钙镁离子的去除。本发明提供的方法步骤简单,容易操作,成本低,钙镁离子的去除效果好。

具体实施方式

[0017] 本发明提供了一种高纯硫酸锰生产中去除钙镁离子的方法,包括以下步骤:

[0018] (1) 将高纯硫酸锰前体分散于水中,得到浆料;所述高纯硫酸锰前体为粗碳酸锰和/或粗氢氧化锰;所述高纯硫酸锰前体中包括钙镁元素;

[0019] (2) 将所述浆料和可溶性碳酸盐混合,然后向体系中通入二氧化碳并进行固液分离。

[0020] 在本发明中,所述高纯硫酸锰前体为粗碳酸锰和/或粗氢氧化锰;本发明所述的粗碳酸锰和/或粗氢氧化锰具体是指钙镁含量较高,不符合高纯硫酸锰生产标准,需要进行钙镁离子脱除的碳酸锰和/或氢氧化锰;本发明对所述粗碳酸锰和粗氢氧化锰的来源没有特殊要求,直接购买使用或自行制备均可。

[0021] 在本发明的具体实施例中,所述粗碳酸锰优选通过以下方法得到:将粗锰盐溶液和碳酸氢盐混合进行钙镁锰离子沉淀,至混合液中锰离子浓度 $\leq 0.2\text{g/L}$ 后过滤,得到粗碳酸锰;所述钙镁锰离子沉淀过程中体系的pH值 ≤ 8.6 。本发明对所述粗锰盐的种类没有特殊要求,使用本领域技术人员熟知的可溶性锰盐均可,具体的如硫酸锰、氯化锰、硝酸锰、醋酸锰等;在本发明的具体实施例中,当所述粗锰盐溶液为粗硫酸锰溶液时,所述粗硫酸锰溶液具体可以为饲料级硫酸锰溶于水得到的溶液、锰矿和稀硫酸反应得到的硫酸锰料液、电解锰剩余的阳极渣经过资源化处理后得到的硫酸锰料液等;本发明对其他种类的粗锰盐溶液的来源没有特殊要求,本领域技术人员熟知来源的粗锰盐溶液均可作为本发明的原料。本发明对所述粗锰盐溶液的锰盐浓度没有特殊要求,能够保证其中的锰盐完全溶解即可。

[0022] 在本发明中,所述碳酸氢盐优选包括碳酸氢钠、碳酸氢钾和碳酸氢铵中的一种或几种,更优选为碳酸氢钠;在本发明中,所述钙镁锰离子沉淀过程中体系的pH值 ≤ 8.6 ,优选为 $8\sim 8.6$,进一步优选为 $8.2\sim 8.5$;本发明优选在钙镁锰离子沉淀过程中通过加入氢氧化钠溶液将体系的pH值控制在 ≤ 8.6 ,更优选通过加入氢氧化钠溶液将体系的pH值稳定在 8.6 左右,由于氢氧化钠溶液碱性较强,在加入时应缓慢加入,以避免出现pH值高于 8.6 的情况;在本发明中,所述氢氧化钠溶液的浓度优选为 $10\sim 30\text{g/L}$,更优选为 20g/L 。在本发明的具体实施例中,优选在钙镁锰离子沉淀过程中监测体系的pH值,并根据pH值随时加入氢氧化钠溶液以维持体系的pH值。本发明通过加入氢氧化钠溶液提高钙镁锰离子沉淀过程的pH值,并且同时将体系的pH值控制在 ≤ 8.6 ,可以让锰离子沉淀的更加充分,且避免生成氢氧化锰而导致产品变黑,还能避免生成难以去除的氢氧化镁等沉淀。

[0023] 本发明优选在持续搅拌条件下向滤液中加入碳酸氢盐,在加入过程中检测体系中锰离子的浓度,待锰离子浓度 $\leq 0.2\text{g/L}$ 后停止加入碳酸氢盐并过滤。在本发明中,随着碳酸氢盐加入量的增加,体系的pH值逐渐增大,待体系的pH值达到 8.0 以上时,锰离子的浓度即

会小于 $\leq 0.2\text{g/L}$,因此,在本发明的具体实施例中,可以通过体系的pH值判断锰离子的含量。

[0024] 在本发明的具体实施例中,所述粗氢氧化锰优选通过以下方法得到:将粗锰盐溶液和氢氧化钠混合进行钙镁锰离子沉淀,至混合液中锰离子浓度 $\leq 0.2\text{g/L}$ 后过滤,得到粗氢氧化锰。在本发明中,所述粗锰盐溶液的种类和上述方案一致,在此不再赘述;本发明优选先在持续搅拌条件下向粗锰盐溶液中加入氢氧化钠,直至体系的pH值 ≥ 12 ,然后继续进行搅拌,并检测体系中锰离子的浓度,待溶液中锰离子浓度 $\leq 0.2\text{g/L}$ 后再进行过滤。本发明在锰离子浓度 $\leq 0.2\text{g/L}$ 后进行过滤可以减小锰的损失。

[0025] 本发明将高纯硫酸锰前体分散于水中,得到浆料。在本发明中,所述水优选为超纯水;所述高纯硫酸锰前体和水的重量比优选为1:5~8,更优选为1:6~7。本发明优选在搅拌条件下进行分散,得到均匀的浆料。

[0026] 得到浆料后,本发明将所述浆料和可溶性碳酸盐混合。在本发明中,所述可溶性碳酸盐优选包括碳酸钠、碳酸钾和碳酸铵中的一种或几种,更优选为碳酸钠;所述可溶性碳酸盐和浆料的用量比优选为0.1~0.2mol:1L,更优选为0.15mol:1L;所述可溶性碳酸盐优选在持续搅拌条件下加入,加入完毕后优选继续搅拌1~3h,更优选继续搅拌2h。本发明通过向浆料中加入可溶性碳酸盐将浆料中的锰离子、钙离子和镁离子全部转化为碳酸盐。

[0027] 可溶性碳酸盐加入完毕后,本发明后向体系中通入二氧化碳并进行固液分离。在本发明中,所述二氧化碳优选通入至体系的pH值 ≤ 5 ,更优选通入至体系pH值为4~4.5,本发明对所述二氧化碳的通入速率没有特殊要求,能够保证终止通入二氧化碳时体系的pH值符合上述要求即可;在本发明的具体实施例中,优选采用微泡形式通入二氧化碳,以提高二氧化碳的利用率。本发明通过向体系中通入二氧化碳,使其中的碳酸钙和碳酸镁转化为可溶的碳酸氢钙和碳酸氢镁,进而通过固液分离将碳酸氢钙和碳酸氢镁和碳酸锰,从而实现钙镁离子的脱除。

[0028] 固液分离后所得固体为钙镁离子含量极低的碳酸锰固体,将该碳酸锰固体溶于稀硫酸中,即可得到钙镁离子符合要求的硫酸锰溶液,进而可以使用该硫酸锰溶液进行高纯硫酸锰的制备。

[0029] 下面结合实施例对本发明提供的方案进行详细的说明,但是不能把它们理解为对本发明保护范围的限定。

[0030] 实施例1

[0031] 取饲料级硫酸锰3kg (Ca、Mg浓度分别为135ppm和406ppm),溶解于5L水中,不停搅拌条件下加入足量的碳酸氢钠(总加入量为1.7kg),溶液的pH值用滴加20g/L的氢氧化钠溶液的方式控制到8.6以下。等溶液中的锰离子浓度小于0.2g/L以后,过滤。收取粗碳酸锰滤饼(得到的碳酸锰理论干重2.14kg)。

[0032] 将所得粗碳酸锰滤饼加入10.7kg高纯水中(液固比5:1),搅拌,使碳酸锰均匀悬浮。事先称取117g碳酸钠溶解于1000mL超纯水中,将碳酸钠溶液在不断搅拌的条件下加入碳酸锰料浆中,继续搅拌2h。然后通入二氧化碳,直到料浆的pH值为4.7为止。过滤,滤饼用4×11L水进行洗涤。最后收集碳酸锰滤饼。

[0033] 烘干碳酸锰滤饼,取20g烘干的碳酸锰溶于100mL2mol/L的稀硫酸中,得到硫酸锰溶液。分析溶液中钙镁离子的浓度分别为:Ca2.6ppm、Mg0.11ppm。

[0034] 实施例2

[0035] 贵州能矿硫酸锰料液5L(硫酸锰浓度368g/L、Ca、Mg浓度分别为180ppm和250ppm,溶液酸度pH值3.2),不停搅拌条件下加入足量的碳酸氢钠(总量为1200g),溶液的pH值用滴加20g/L的氢氧化钠溶液的方式控制到8.6以下。等溶液中的锰离子浓度小于0.2g/L以后,过滤。收取粗碳酸锰滤饼(得到的碳酸锰理论干重1.31kg)。

[0036] 将所得粗碳酸锰滤饼转移到10.5kg高纯水中(液固比8:1),搅拌,使碳酸锰均匀悬浮。事先称取122g碳酸钠溶解于1000mL超纯水中,将碳酸钠溶液在不断搅拌的条件下加入碳酸锰料浆中,搅拌均匀后,料浆中碳酸钠的摩尔浓度约为0.1mol/L,继续搅拌2h。然后通入二氧化碳,直到料浆的pH值为4.7为止。过滤,滤饼用超纯水洗涤4次,每次用水6kg。最后收集碳酸锰滤饼。

[0037] 烘干碳酸锰滤饼,取20g烘干的碳酸锰溶于100mL2mol/L的稀硫酸中,得到硫酸锰溶液。分析溶液中钙镁离子的浓度分别为:Ca2.1ppm、Mg0.10ppm。

[0038] 实施例3

[0039] 贵州能矿硫酸锰料液5L(硫酸锰浓度368g/L、Ca、Mg浓度分别为180ppm和250ppm,溶液酸度pH值3.2),不停搅拌条件下加入足量的氢氧化钠(总加入量为950g),直到料浆pH>12。等溶液中的锰离子浓度小于0.1g/L以后,过滤。收取粗氢氧化锰滤饼(得到的氢氧化锰理论干重1.02kg)。

[0040] 将所得粗氢氧化锰滤饼转移到5.5kg高纯水中(液固比5:1),搅拌,使氢氧化锰均匀悬浮。事先称取70g碳酸钠溶解于1000mL超纯水中,将碳酸钠溶液在不断搅拌的条件下加入氢氧化锰料浆中,搅拌均匀后,料浆中碳酸钠的摩尔浓度约为0.1mol/L,继续搅拌2h。然后通入二氧化碳,直到料浆的pH值为4.6为止。过滤,滤饼用超纯水洗涤4次,每次用水5kg,最后收集碳酸锰滤饼。

[0041] 烘干碳酸锰滤饼,取20g烘干的碳酸锰溶于100mL2mol/L的稀硫酸中,得到硫酸锰溶液。分析溶液中钙镁离子的浓度分别为:Ca1.4ppm、Mg0.01ppm。

[0042] 实施例4

[0043] 贵州能矿硫酸锰料液5L(硫酸锰浓度368g/L、Ca、Mg浓度分别为180ppm和250ppm,溶液酸度pH3.2),不停搅拌条件下加入足量的氢氧化钠(加入总量为950g),知道料浆pH>12。等溶液中的锰离子浓度小于0.1g/L以后,过滤,收取粗氢氧化锰滤饼(得到的氢氧化锰理论干重1.02kg)。

[0044] 将所得粗氢氧化锰滤饼转移到5.5kg高纯水中(液固比5:1),搅拌,使氢氧化锰均匀悬浮。事先称取140g碳酸钠溶解于1000mL超纯水中,将碳酸钠溶液在不断搅拌的条件下加入氢氧化锰料浆中,搅拌均匀后,料浆中碳酸钠的摩尔浓度约为0.2mol/L,继续搅拌2h。然后通入二氧化碳,直到料浆的pH值为4.7为止。过滤,滤饼用超纯水洗涤4次,每次用水5kg,最后收集碳酸锰滤饼。

[0045] 烘干碳酸锰滤饼,取20g烘干的碳酸锰溶于100mL2mol/L的稀硫酸中,得到硫酸锰溶液。分析溶液中钙镁离子的浓度均在ICP检测限以下。

[0046] 由以上实施例可知,本发明提供的方法步骤简单,成本低,容易操作,且钙镁离子的去除效果好,在高纯硫酸锰的生产中具有重要意义。

[0047] 以上所述仅是本发明的优选实施方式,应当指出,对于本技术领域的普通技术人

员来说,在不脱离本发明原理的前提下,还可以做出若干改进和润饰,这些改进和润饰也应视为本发明的保护范围。