



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103112901 A

(43) 申请公布日 2013.05.22

(21) 申请号 201310067769.0

(22) 申请日 2013.03.02

(71) 申请人 湘潭大学

地址 411105 湖南省湘潭市雨湖区羊牯塘
27号

(72) 发明人 王先友 易欣 胡海 舒洪波
杨秀康 胡本安 魏启亮 邹贵山

(51) Int. Cl.

C01G 45/10 (2006.01)

权利要求书1页 说明书6页

(54) 发明名称

一种降低硫酸锰中钙、镁、钾、钠离子含量的方法

(57) 摘要

本发明公开了一种降低硫酸锰中钙、镁、钾、钠离子含量的方法,本发明基于 FeF_3 中的 F^- 可以沉淀溶液中的钙、镁离子, Fe^{3+} 可以与钾、钠离子生成硫酸配盐而沉淀,多余的 Fe^{3+} 水解形成的 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 具有显著的絮凝效果,因此将 FeF_3 作为一种新型硫酸锰除杂剂,通过调整 pH 值,使钙、镁、钾、钠离子先后沉淀,从而一步分离普通硫酸锰中较难分离的钙、镁、钾、钠离子,得到的产品可以达到电池级或电子级锰基原料生产所需的高纯硫酸锰对钙、镁、钾、钠离子含量的要求。本发明具有添加除杂剂次数少,工艺简单,成本低廉,除杂效果显著,所获硫酸锰纯度高、产率高,容易实现规模化生产等特点。

1. 一种降低硫酸锰中钙、镁、钾、钠离子含量的方法,其特征在于,包括以下步骤:
 - (1) 将普通硫酸锰配制成浓度为 50 ~ 500g/L 的硫酸锰溶液;
 - (2) 用 1 ~ 18.4mol/L 的硫酸溶液将溶液 pH 值调节至 2.0 ~ 6.0;
 - (3) 加入除杂剂 FeF_3 , 除杂剂的用量为钙、镁离子所需除杂剂理论用量的 100% ~ 200%;
 - (4) 加入晶种,晶种的用量为硫酸锰质量的 1% ~ 5%;
 - (5) 搅拌 0.5 ~ 4h,静置 1 ~ 24h 后将溶液沉淀过滤,得到溶液 A;
 - (6) 将溶液 A 用 1 ~ 18.4mol/L 的硫酸溶液将 pH 值调节至 0 ~ 4.0;搅拌 1 ~ 12h;
 - (7) 静置 1 ~ 24h 后将晶体过滤,得到溶液 B;
 - (8) 加入锰化合物将溶液 B 的 pH 值调节至 3.5 ~ 7.0,静置 1 ~ 24h 后将沉淀过滤,得到溶液 C;
 - (9) 将溶液 C 常压浓缩、结晶、脱水、干燥,得到低钙、镁、钾、钠离子的硫酸锰固体。
2. 根据权利要求 1 所述的降低硫酸锰中钙、镁、钾、钠离子含量的方法,其特征在于:所述的锰化合物可以是碳酸锰或氢氧化锰。
3. 根据权利要求 1 所述的降低硫酸锰中钙、镁、钾、钠离子含量的方法,特征在于:溶液温度控制在 40 ~ 95°C;
4. 根据权利要求 1 所述的降低硫酸锰中钙、镁、钾、钠离子含量的方法,其特征在于:所述的晶种是黄钠铁矾晶体或黄钾铁矾晶体中的一种或一种以上。

一种降低硫酸锰中钙、镁、钾、钠离子含量的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种制备高纯硫酸锰的除杂方法,特别是降低低纯度硫酸锰或硫酸锰溶液中较难除去的钙、镁、钾、钠离子含量,得到高纯度硫酸锰的方法,属于粉体材料制备领域。

背景技术

[0002] 硫酸锰是一种非常重要的基础锰盐,被广泛应用于医药、化肥、饲料、食品、农药、造纸、催化剂等行业,世界上近80%的锰产品是用硫酸锰或者硫酸锰溶液制备。目前我国的硫酸锰主要由锰矿通过硫酸浸取后再经除杂而成,溶液中仍然含有一定量杂质离子。

[0003] 随着锂离子电池应用领域的不断扩大,锂离子电池正极材料产业已经成为最具活力与最具投资价值的行业。以锰酸锂、镍锰二元材料以及镍、钴、锰三元材料为代表的锰系正极材料是锂离子电池行业代表性的正极材料,制备这些正极材料均需要以高纯硫酸锰,以及通过高纯硫酸锰制备的二氧化锰、碳酸锰、高纯四氧化三锰中的一种或几种组合为锰基原料,因此将普通硫酸锰经除杂制备高纯硫酸锰具有重要的意义。

[0004] 普通硫酸锰溶液中钙、镁、钾、钠杂质含量一般都大于1000ppm。鉴于硫酸锰溶液中所含钙、镁离子与锰离子的化学性质十分相似,钾、钠离子又难以生成沉淀,因此要从硫酸锰溶液中有效地分离出钙、镁、钾、钠而又不影响硫酸锰产品的质量是十分困难的。

[0005] 传统的高纯硫酸锰生产工艺主要有:(1)分别加入硫酸铁和氟化锰,两步去除钙、镁、钾、钠离子(中国专利:201010243859.7高纯一水硫酸锰及其制备方法;200910193398.4一种电子级高纯一水合硫酸锰的制备方法),此类方法除杂工艺相对较长,工艺条件难控制,除杂效果不理想;(2)加入二氧化锰的活性化物,吸附K离子及重金属离子(中国专利:96103704.0电解二氧化锰用硫酸锰溶液的纯化方法),此类方法除杂剂的制备方法复杂,除杂剂本身品质难以控制,除杂剂质量对除杂效果影响很大,除杂效果不理想。因此寻找一种工艺条件简单易控,除杂效果理想的有效除杂方法显得尤为重要。

发明内容

[0006] 本发明的目的是提供一种降低普通硫酸锰中钙、镁、钾、钠离子含量的方法。

[0007] 本发明的技术方案是,一种降低硫酸锰中钙、镁、钾、钠离子含量的方法,其特征在于,包括以下步骤:

[0008] (1) 将普通硫酸锰配制成浓度为50~500g/L的硫酸锰溶液;

[0009] (2) 用1~18.4mol/L的硫酸溶液将溶液pH值调节至2.0~6.0;

[0010] (3) 加入除杂剂 FeF_3 ,除杂剂的用量为钙、镁离子所需除杂剂理论用量的100%~200%;

[0011] (4) 加入晶种,晶种的用量为硫酸锰质量的1%~5%,促进结晶过程;

[0012] (5) 搅拌0.5~4h,静置1~24h后将溶液沉淀过滤,得到溶液A;

[0013] (6) 将溶液A用1~18.4mol/L的硫酸溶液将pH值调节至0~4.0;搅拌1~

12h ;

[0014] (7) 静置 1 ~ 24h 后将晶体过滤, 得到溶液 B ;

[0015] (8) 加入锰化合物将溶液 B 的 pH 值调节至 3.5 ~ 7.0, 使多余的铁离子水解成为 $\text{Fe}(\text{OH})_3$, 静置 1 ~ 24h 后将沉淀过滤, 得到溶液 C ;

[0016] (9) 将溶液 C 常压浓缩、结晶、脱水、干燥, 得到低钙、镁、钾、钠离子的硫酸锰固体。

[0017] 所述的锰化合物是碳酸锰或氢氧化锰。

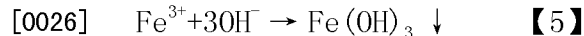
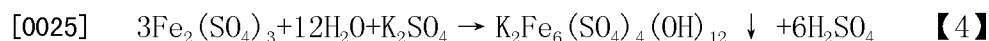
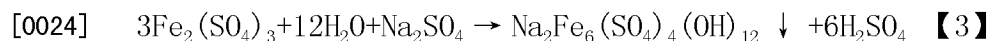
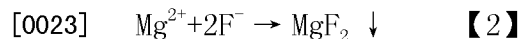
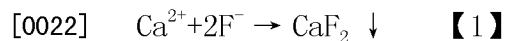
[0018] 溶液温度控制在 40 ~ 95°C ;

[0019] 所述的晶种是黄钠铁矾晶体或黄钾铁矾晶体中的一种或一种以上。

[0020] 本发明具有如下的技术效果, 本发明将 FeF_3 作为硫酸锰除杂剂, FeF_3 中的 F^- 可以沉淀溶液中的钙、镁离子, Fe^{3+} 可以与钾、钠离子生成硫酸配盐而沉淀, 多余的 Fe^{3+} 水解形成的 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 具有显著的絮凝效果, 通过调整 pH 值, 使钙、镁、钾、钠离子先后沉淀, 从而一步分离普通硫酸锰中较难分离的钙、镁、钾、钠离子, 本发明具有简单易控, 价格低廉, 除杂效果优异等特点。

具体实施方式

[0021] 本发明的原理如下 :



[0027] 溶液中多余的 Fe^{3+} 按式【5】水解, 形成具有絮凝效果的 $\text{Fe}(\text{OH})_3$, 促进溶液的净化和杂质的去除。

[0028] 实施例 1 :

[0029] 取 500g 工业硫酸锰固体溶于水后加水至 1500mL, 通过原子吸收测得硫酸锰溶液中钙离子浓度为 653ppm、镁离子浓度为 3633ppm、钠离子浓度为 1683ppm、钾离子浓度为 1088ppm ; 将溶液升温至 65°C, 用 10mol/L 的硫酸溶液将 pH 调节至 3.5 ; 加入 27.8g FeF_3 固体, 搅拌 1h, 静置 6h 后将沉淀过滤 ; 用 10mol/L 的硫酸溶液将 pH 调节至 2.0, 升温至 95°C, 加入 10g 黄钠铁矾晶体, 搅拌 2h, 恒温静置 12h 后将晶体过滤 ; 加入 93.8g MnCO_3 将过滤后的溶液 pH 调节至 4.3, 静置 24h 后过滤 ; 将过滤后溶液常压浓缩、结晶、脱水、干燥得到硫酸锰固体。经原子吸收测得硫酸锰固体中钙离子浓度为 24ppm、镁离子浓度为 32ppm、钾离子浓度为 11ppm、钠离子浓度为 44ppm, 锰离子含量为 32.30%。得到的产品各元素除杂前后含量如下表。

[0030]

[0031]

元素	Mn	Ca	Mg	K	Na	Fe	Cd	Pb	As	Cl	Zn	Cu
除杂前含量	-	653 ppm	3633 ppm	1088 ppm	1683 ppm	13 ppm	0 ppm	0 ppm	0 ppm	10 ppm	8 ppm	8 ppm
除杂后含量	32.30%	24 ppm	32 ppm	11 ppm	44 ppm	5 ppm	0 ppm	0 ppm	0 ppm	11 ppm	7 ppm	8 ppm

[0032] 实施例 2 :

[0033] 取 5kg 工业硫酸锰固体溶于 50L 水中,通过原子吸收测得硫酸锰溶液中钙离子浓度为 880ppm、镁离子浓度为 3544ppm、钠离子浓度为 2107ppm、钾离子浓度为 1388ppm;将溶液升温至 60℃,用 18.4mol/L 的硫酸溶液将 pH 调节至 4.2;加入 0.8kg FeF₃ 固体,搅拌 2h,静置 6h 后将沉淀过滤;用 18.4mol/L 的硫酸溶液将 pH 调节至 2.3,升温至 95℃,加入 200g 黄钾铁矾固体,搅拌 3h,恒温静置 24h 后将晶体过滤;加入 850g Mn(OH)₂ 将过滤后的溶液 pH 调节至 4.2,静置 24h 后过滤;将过滤后溶液常压浓缩、结晶、脱水、干燥得到硫酸锰固体。经原子吸收测得硫酸锰固体中钙离子浓度为 20ppm、镁离子浓度为 34ppm、钾离子浓度为 13ppm、钠离子浓度为 43ppm,锰离子含量为 32.27%。得到的产品各元素除杂前后含量如下表。

[0034]

元素	Mn	Ca	Mg	K	Na	Fe	Cd	Pb	As	Cl	Zn	Cu
除杂前含量	-	880 ppm	3544 ppm	1388 ppm	2107 ppm	24 ppm	0 ppm	0 ppm	0 ppm	20 ppm	8 ppm	5 ppm
除杂后含量	32.27%	20 ppm	34 ppm	13 ppm	43 ppm	4 ppm	0 ppm	0 ppm	0 ppm	20 ppm	6 ppm	4 ppm

[0035]

[0036] 实施例 3 :

[0037] 取 30m³ 锰矿石硫酸浸取液, 硫酸锰浓度为 104g/L, 通过原子吸收测得硫酸锰溶液中钙离子浓度为 1243ppm、镁离子浓度为 3672ppm、钠离子浓度为 2202ppm、钾离子浓度为 1046ppm; 将溶液升温至 60℃, 用 18.4mol/L 的硫酸溶液将 pH 调节至 3.2; 加入 411kg FeF₃ 固体, 搅拌 4h, 静置 12h 后将沉淀过滤; 用 18.4mol/L 的硫酸溶液将 pH 调节至 1.4, 升温至 80℃, 搅拌 8h, 恒温静置 24h 后将晶体过滤; 加入 6.8kgMnCO₃ 将过滤后的溶液 pH 调节至 4.6, 静置 24h 后过滤; 将过滤后溶液常压浓缩、结晶、脱水、干燥得到硫酸锰固体。经原子吸收测得硫酸锰固体中钙离子浓度为 22ppm、镁离子浓度为 42ppm、钾离子浓度为 24ppm、钠离子浓度为 39ppm, 锰离子含量为 32.28%。得到的产品各元素除杂前后含量如下表。

[0038]

元素	Mn	Ca	Mg	K	Na	Fe	Cd	Pb	As	Cl	Zn	Cu
除杂前含量	-	1243 ppm	3672 ppm	1046 ppm	2202 ppm	14 ppm	0 ppm	0 ppm	0 ppm	15 ppm	3 ppm	1 ppm
除杂后含量	32.28%	22 ppm	42 ppm	24 ppm	39 ppm	4 ppm	0 ppm	0 ppm	0 ppm	10 ppm	3 ppm	1 ppm

[0039] 实施实例 4：

[0040] 取 100g 工业硫酸锰固体溶于水后加水至 1L, 通过原子吸收测得硫酸锰溶液中钙离子浓度为 742ppm、镁离子浓度为 2804ppm、钠离子浓度为 1214ppm、钾离子浓度为 843ppm；将溶液升温至 60℃, 用 10mol/L 的硫酸溶液将 pH 调节至 3.5；加入 15.1g FeF_3 固体, 搅拌 1.5h, 静置 4h 后将沉淀过滤；用 8mol/L 的硫酸溶液将 pH 调节至 1.5, 升温至 90℃, 加入 3g 黄钾铁矾晶体, 搅拌 2h, 恒温静置 6h 后将晶体过滤；加入 68.8g $\text{Mn}(\text{OH})_2$ 将过滤后的溶液 pH 调节至 4.5, 静置 18h 后过滤；将过滤后溶液常压浓缩、结晶、脱水、干燥得到硫酸锰固体。经原子吸收测得硫酸锰固体中钙离子浓度为 10ppm、镁离子浓度为 25ppm、钾离子浓度为 10ppm、钠离子浓度为 15ppm, 锰离子含量为 32.35%。得到的产品各元素除杂前后含量如下表。

[0041]

元素	Mn	Ca	Mg	K	Na	Fe	Cd	Pb	As	Cl	Zn	Cu
除杂前含量	-	742 ppm	2804 ppm	843 ppm	1214 ppm	5 ppm	0 ppm	0 ppm	0 ppm	9 ppm	3 ppm	2 ppm
除杂后含量	32.35%	10 ppm	25 ppm	10 ppm	15 ppm	1 ppm	0 ppm	0 ppm	0 ppm	10 ppm	2 ppm	2 ppm