



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103771526 B

(45) 授权公告日 2015. 11. 18

(21) 申请号 201410011995. 1

第 5 段至第 2 页第 15 段 .

(22) 申请日 2014. 01. 10

审查员 韩宇

(73) 专利权人 湖南邦普循环科技有限公司

地址 410600 湖南省长沙市宁乡县金洲新区
金沙东路 018 号

专利权人 广东邦普循环科技有限公司

(72) 发明人 唐红辉 谭群英 刘勇奇 陈若葵
廖折军 李长东

(74) 专利代理机构 深圳市惠邦知识产权代理事
务所 44271

代理人 孙菊梅

(51) Int. Cl.

C01G 45/10(2006. 01)

(56) 对比文件

CN 101037235 A, 2007. 09. 19, 说明书第 1 页
第 1 行至第 5 行 .

CN 101224908 A, 2008. 07. 23, 实施例 1.

CN 103193274 A, 2013. 07. 10, 说明书第 1 页

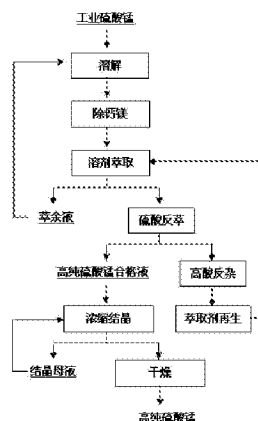
权利要求书 1 页 说明书 4 页 附图 1 页

(54) 发明名称

一种以工业硫酸锰为原料制备高纯硫酸锰的方法

(57) 摘要

本发明公开了一种以工业硫酸锰为原料制备高纯硫酸锰的方法, 通过使用化学除杂和萃取除杂相结合的方法, 将工业级硫酸锰中的钙、镁、钾、钠、锌、铁及卤素等阴阳离子去除。本发明得到的高纯硫酸锰产品纯度高, 杂质少, 且该方法具有化学除杂简单、氟盐耗量少、萃取除杂功能强、可分离多种阴阳离子、有机再生不需用碱、成本低等优点。



1. 一种以工业硫酸锰为原料制备高纯硫酸锰的方法,其特征在于包含以下步骤:

(1) 溶解:加水溶解工业硫酸锰,控制锰浓度为 30-100g/L,得到粗制硫酸锰溶液;

(2) 除钙镁:将步骤(1)溶液中的钙除至锰钙质量倍数比不小于 1000 倍即得到待萃液,镁含量不需要控制;

(3) 溶剂萃取:萃取级数为 4-8 级,控制萃取剂有机相和待萃液的流比为 5:1 ~ 1:1,有机相和待萃液相比为 2:1 ~ 1:2,萃余液出口 pH 为 1.5-3.0,得到负载有机相和萃余液,负载有机相进入硫酸反萃工序;

(4) 硫酸反萃:配置反萃硫酸的浓度为 2.5-4.5N,反萃级数 4-8 级,控制反萃段硫酸锰合格液出口的 pH 为 3.0-4.5;

(5) 将步骤(4)得到的硫酸锰合格液,经浓缩结晶、干燥即可得到高纯硫酸锰。

2. 根据权利要求 1 所述以工业硫酸锰制备高纯硫酸锰的方法,其特征在于:控制步骤(1)所得粗制硫酸锰溶液的 pH 为 3-6 之间。

3. 根据权利要求 1 所述以工业硫酸锰制备高纯硫酸锰的方法,其特征在于:步骤(2)除钙镁所用物质为氟化锰、氟化钾、氟化钠、氟化氨中的一种或几种混合物,除钙镁反应温度控制为 60-100°C,反应时间为 0.2-2 小时。

4. 根据权利要求 1 所述以工业硫酸锰制备高纯硫酸锰的方法,其特征在于:步骤(3)中萃取剂为磷酸酯类萃取剂。

5. 根据权利要求 4 所述以工业硫酸锰制备高纯硫酸锰的方法,其特征在于:所述萃取剂使用前不需用碱皂化。

6. 根据权利要求 1 所述以工业硫酸锰制备高纯硫酸锰的方法,其特征在于:步骤(3)萃余液返用于步骤(1),用于溶解工业硫酸锰。

7. 根据权利要求 1 所述以工业硫酸锰制备高纯硫酸锰的方法,其特征在于:步骤(4)所得硫酸锰合格液中的锰浓度为 60-120g/L,锰与钙、镁、铁、锌、钠、钾的质量比倍数分别不小于 10000、10000、30000、20000、8000、8000。

8. 根据权利要求 1 所述一种以工业硫酸锰制备高纯硫酸锰的方法,其特征在于:将步骤(4)中反萃后得到的有机萃取剂使用浓度达到 4.5-7N 的盐酸,将萃取剂中的铁、铝、锌、钙活泼金属反萃出来,使萃取剂得到净化,可以重复使用。

9. 根据权利要求 1 所述一种以工业硫酸锰制备高纯硫酸锰的方法,其特征在于:步骤(5)所得高纯硫酸锰中锰质量含量不低于 32%,钙、镁、钠、钾质量含量不高于 0.005%,铁、锌质量含量不高于 0.001%。

一种以工业硫酸锰为原料制备高纯硫酸锰的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及以工业粗制品提纯制备高纯化合物,特别涉及一种以工业级硫酸锰为原料制备高纯硫酸锰的方法。

背景技术

[0002] 中国是世界上最大的锰产品生产国和出口国,主要的锰产品有电解金属锰、硫酸锰、二氧化锰、四氧化三锰等,而电解金属锰和二氧化锰等又均是由硫酸锰溶液生产而得,因此硫酸锰是一种重要的基础化工原料,除作为前述产品的原料外,还在化肥、涂料、催化剂、陶瓷、选矿等领域广泛使用。普通工业级纯度的硫酸锰产品或溶液即可满足上述领域的需求,但不能达到锂离子电池材料领域的使用要求,锰酸锂材料和镍钴锰多元素材料对硫酸锰的纯度要求甚高。锰酸锂和镍钴锰多元素材料是锂离子动力电池材料需求的核心方向,随着锂离子动力电池在新能源汽车的逐渐推广和应用,对高纯硫酸锰的需求会爆发式增长,因此高纯硫酸锰的制备和生产技术已成为锰冶金领域的研究热点。

[0003] 专利申请号为 201010243859.7 所述的高纯一水硫酸锰及其制备方法,首先以硫酸铁为除杂剂,调节溶液的 pH 值在 3.5 ~ 5 进行一步除杂;然后用碳酸锰调 pH 值至 4 ~ 7,加入吸附剂进行二步除杂,再以氟化锰为除杂剂在 pH 值为 4 ~ 7 的条件下进行三步除杂,然后以硫化钡为除杂剂在 pH 值为 4 ~ 7 的条件下进行四步除杂,最后浓缩结晶,洗涤,干燥,得到高纯一水硫酸锰。该发明通过氟化锰将钙镁除杂至合格,溶于溶液中的氟离子必然会进入产品。专利申请号为 200910157921.8 所述的一种硫酸锰的制备方法,是通过硫化物与二氧化锰矿反应,在得到可酸溶的亚锰的同时将多种重金属生成难溶的硫化物,从而解决了重金属的全面分离问题,而获得低钙镁、低重金属的硫酸锰。专利申请号为 201210483754.8 所述的一种电池级高纯一水硫酸锰及其制备方法,以软锰矿、硫锰矿或硫铁矿、工业硫酸为原料,先加入双氧水,温度控制在 50-70℃,再加入 BaS,温度控制在 30-50℃,再加入氢氟酸,通过加入中和剂 MnCO₃ 调节 pH 到 5-6,再加入聚合硫酸铝和聚丙烯酰胺溶液絮凝沉淀,过滤后加入活性炭静置吸附,再结晶得到高纯硫酸锰;专利申请号为 201110047569.X 所述的铁屑还原浸出软锰矿制备高纯硫酸锰和高纯碳酸锰的方法,是在硫酸介质中铁屑将软锰矿中的锰还原浸出,然后采用中和法调节 pH 值至 5-6 将溶液中的三价铁水解为氢氧化铁沉淀,经过滤后得到硫酸锰初滤液和滤渣;初滤液先加入硫化剂进行硫化除重金属离子,再加入氟化剂除去溶液中的钙、镁等离子,溶液静置后再除去沉淀;净溶液浓缩结晶制备高纯硫酸锰。专利申请号为 200910193398.4 所述的一种电子级高纯一水合硫酸锰的制备方法,特征在于:(1) 将电解锰磨细过筛,得到锰粉;将锰粉加入到工业硫酸中,在搅拌条件下加热至 80 ~ 90℃ 后继续反应 4 ~ 12h,得到硫酸锰悬浊液,用原子吸收光谱测定硫酸锰悬浊液中重金属盐含量;(2) 调节 pH 至 3 ~ 4,加入硫化钡过滤,得到滤液 1;(3) 向滤液 1 中加入石灰石,调节 pH 值至 5 ~ 6,静置后过滤,得到滤液 2;(4) 向滤液 2 中加入氟化钠,反应 20 ~ 26h 后过滤,得到硫酸锰溶液;(5) 将硫酸锰溶液在 80 ~ 90℃ 浓缩重结晶后离心分离,洗涤,干燥,粉碎,得到一水合硫酸锰成品。前述五个发明

基本上都是用化学沉淀的方法进行除杂,主要使用大量的硫化物、双氧水及氟化物等,同时氟离子不可避免地进入结晶溶液中,进而进入硫酸锰产品中。氟离子杂质的存在将影响硫酸锰溶液制备锰酸锂和镍钴锰多元前驱体的反应行为,同时亦会影响锰酸锂和镍钴锰多元材料的烧结性能。

发明内容:

[0004] 本发明为了克服上述技术缺陷,提出一种以化学浅度除杂和萃取深度提纯相结合来制备高纯硫酸锰的方法,不仅确保硫酸锰中的钙、镁、钾、钠、锌、铁、铜阳离子含量符合高纯要求,同时确保氯、氟阴离子也达到高纯要求。

[0005] 本发明公开了一种以工业硫酸锰为原料制备高纯硫酸锰的方法,包含以下步骤:

[0006] (1) 溶解:加水溶解工业硫酸锰,控制锰浓度为 30-100g/L,得到粗制硫酸锰溶液;

[0007] (2) 除钙镁:将步骤(1)溶液中的钙除至锰钙质量倍数比不小于 1000 倍即得到待萃液,镁含量不需要控制;

[0008] (3) 溶剂萃取:萃取级数为 4-8 级,控制萃取剂有机相和待萃液的流比为 5:1 ~ 1:1,有机相和待萃液相比为 2:1 ~ 1:2,萃余液出口 pH 为 1.5-3.0,得到负载有机相和萃余液,负载有机相进入硫酸反萃工序;

[0009] (4) 硫酸反萃:配置反萃硫酸的浓度为 2.5-4.5N,反萃级数 4-8 级,控制反萃段硫酸锰合格液出口的 pH 为 3.0-4.5;

[0010] (5) 将步骤(4)得到的硫酸锰合格液,经浓缩结晶、干燥即可得到高纯硫酸锰。

[0011] 控制步骤(1)所得粗制硫酸锰溶液的 pH 为 3-6 之间。

[0012] 步骤(2)除钙镁所用物质为氟化锰、氟化钾、氟化钠、氟化氨中的一种或几种混合物,除钙镁反应温度控制为 60-100°C,反应时间为 0.2-2 小时。

[0013] 步骤(3)中萃取剂为磷酸酯类萃取剂,所述萃取剂使用前不需用碱皂化。

[0014] 步骤(3)萃余液返用于步骤(1),用于溶解工业硫酸锰。

[0015] 步骤(4)所得硫酸锰合格液中的锰浓度为 60-120g/L,锰与钙、镁、铁、锌、钠、钾的质量比倍数分别不小于 10000、10000、30000、20000、8000、8000。

[0016] 将步骤(4)中反萃后得到的有机萃取剂使用浓度达到 4.5-7N 的盐酸,将萃取剂中的铁、铝、锌、钙活泼金属反萃出来,使萃取剂得到净化,可以重复使用。

[0017] 步骤(5)所得高纯硫酸锰中锰质量含量不低于 32%,钙、镁、钠、钾质量含量不高于 0.005%,铁、锌含量不高于 0.001%。

[0018] 本发明的有益效果在于(1)产品除杂效果好,产品纯度高;(2)因萃取过程不需要使用碱皂化,成本低;(3)化学浅度除杂要求低,有害化学品氟化物用量少;(4)萃余液中的氟离子得到循环利用。

附图说明:

[0019] 图 1 是本发明的工艺流程图。

具体实施方式:

[0020] 下面将结合具体实施例对本发明进行详细说明。

[0021] 实施例 1：

[0022] 取工业硫酸锰 3000Kg,加水搅拌定溶为 10m³,测得溶液中关键组份如表 1 所示,其中锰浓度为 96.52g/L,pH 为 3-6 之间;将硫酸锰溶液加热至 85℃,加入氟化钠,反应 1h 后,测得过滤后溶液中的钙离子浓度为 0.085g/L,锰钙质量倍数比不小于 1000 倍,得到待萃液;采用 5 级萃取,控制有机和待萃液流比为 3:1,有机和待萃液相比为 1:1,萃取剂使用磷酸酯类萃取剂;萃余液 pH 为 2.5,返回溶解工业级硫酸锰;使用 2.5N 的硫酸通过 5 级反萃有机相,控制反萃液出口 pH 为 4.0,得到硫酸锰合格液;反萃后有机萃取剂使用 6N 的盐酸进行反铁、锌、钙等杂质,得以再生,返回萃取循环使用。硫酸锰合格液的成分经检测如表 2 所示,可见锰与钙、镁、钾、钠、铁、锌、氟、氯的质量比例均大于 10000 倍,达到高纯硫酸锰的质量要求;高纯硫酸锰合格液经浓缩结晶、干燥所得高纯硫酸锰的检测结果如表 3 所示,产品中除钙含量达到 11ppm 外,其余元素的含量均低于 10ppm。

[0023] 表 1 硫酸锰溶液元素含量(单位:g/L)

[0024]

Mn	Ca	Mg	K	Na	Fe	Zn
96.52	0.36	0.57	0.37	0.53	0.09	0.25

[0025] 表 2 高纯硫酸锰溶液元素含量(单位:g/L)

[0026]

Mn	Ca	Mg	K	Na	Fe	Zn	F	Cl
65.36	0.004	0.002	0.0008	0.001	0.0009	0.0004	0.006	0.001

[0027] 表 3 高纯硫酸锰结晶元素质量含量(单位:%)

[0028]

Mn	Ca	Mg	K	Na	Fe	Zn	F	Cl
32.29	0.0011	0.0009	0.0001	0.0002	0.0005	0.0001	0.0005	0.0001

[0029] 实施例 2：

[0030] 取工业硫酸锰 1500Kg,取萃余液溶解并定溶为 10m³,测得溶液中关键组份如表 4 所示,其中锰浓度为 87.23g/L;将硫酸锰溶液加热至 80℃,加入氟化钾,反应 2h 后,测得过滤后溶液中的钙离子浓度为 0.078g/L,锰钙质量倍数比不小于 1000 倍,得到待萃液;采用 6 级萃取,控制有机和待萃液流比为 2:1,有机和待萃液相比为 2:1,萃取剂使用磷酸酯类萃取剂;萃余液 pH 为 2.0,返回溶解工业级硫酸锰;使用 3.0N 的硫酸通过 5 级反萃有机相,控制反萃液出口 pH 为 4.5,得到硫酸锰合格液;反萃后有机使用 5N 的盐酸进行反铁、锌、钙等杂质,得以再生,返回萃取循环使用。硫酸锰合格液的成分经检测如表 5 所示,可见锰与钙、镁、钾、钠、铁、锌、氟、氯的质量比例均大于 10000 倍,达到高纯硫酸锰的质量要求;硫酸锰合格液经浓缩结晶、干燥所得高纯硫酸锰的检测结果如表 6 所示,产品中除钙、镁含量分别达到 12 和 18ppm 外,其余元素的含量均低于 10ppm。

[0031] 表 4 硫酸锰溶液元素含量(单位:g/L)

[0032]

Mn	Ca	Mg	K	Na	Fe	Zn
87.23	0.26	0.82	0.32	0.73	0.05	0.17

[0033] 表 5 高纯硫酸锰溶液元素含量(单位 :g/L)

[0034]

Mn	Ca	Mg	K	Na	Fe	Zn	F	Cl
79.51	0.005	0.006	0.0009	0.003	0.0008	0.0005	0.005	0.001

[0035] 表 6 高纯硫酸锰结晶元素质量含量(单位 :%)

[0036]

Mn	Ca	Mg	K	Na	Fe	Zn	F	Cl
32.29	0.0012	0.0018	0.0001	0.0005	0.0005	0.0001	0.0003	0.0001

[0037] 实施例 3 :

[0038] 取工业硫酸锰加水搅拌使得控制锰浓度为 80g/L, pH 为 3-6 之间 ;将硫酸锰溶液加热至 90℃, 加入氟化氢, 反应 1h 后, 使得溶液中锰钙质量倍数比不小于 1000 倍, 得到待萃液 ;采用 6 级萃取, 控制有机和待萃液流比为 5 :1, 有机和待萃液相比为 1 :2, 萃取剂使用磷酸酯类萃取剂 ;萃余液 pH 为 3.0, 返回溶解工业级硫酸锰 ;使用 4.0N 的硫酸通过 6 级反萃有机相, 控制反萃液出口 pH 为 3.0, 得到硫酸锰合格液, 经检测, 锰与钙、镁、铁、锌、钠、钾的质量比倍数分别不小于 10000、10000、30000、20000、8000、8000 ;反萃后有机萃取剂使用 4.5N 的盐酸进行反铁、锌、钙等杂质, 得以再生, 返回萃取循环使用。达到高纯硫酸锰的质量要求 ;硫酸锰合格液经浓缩结晶、干燥得到高纯硫酸锰, 经检测, 高纯硫酸锰中锰质量含量不低于 32%, 钙、镁、钠、钾质量含量不高于 0.005%, 铁、锌含量不高于 0.001%。

[0039] 综上所述, 尽管本发明的具体实施方式对本发明进行了详细描述, 但本领域一般技术人员应该明白的是, 上述实施例仅仅是对本发明的优选实施例的描述, 而非对本发明保护范围的限制, 本领域一般技术人员在本发明所揭露的技术范围内, 可轻易想到的变化, 均在本发明的保护范围之内。

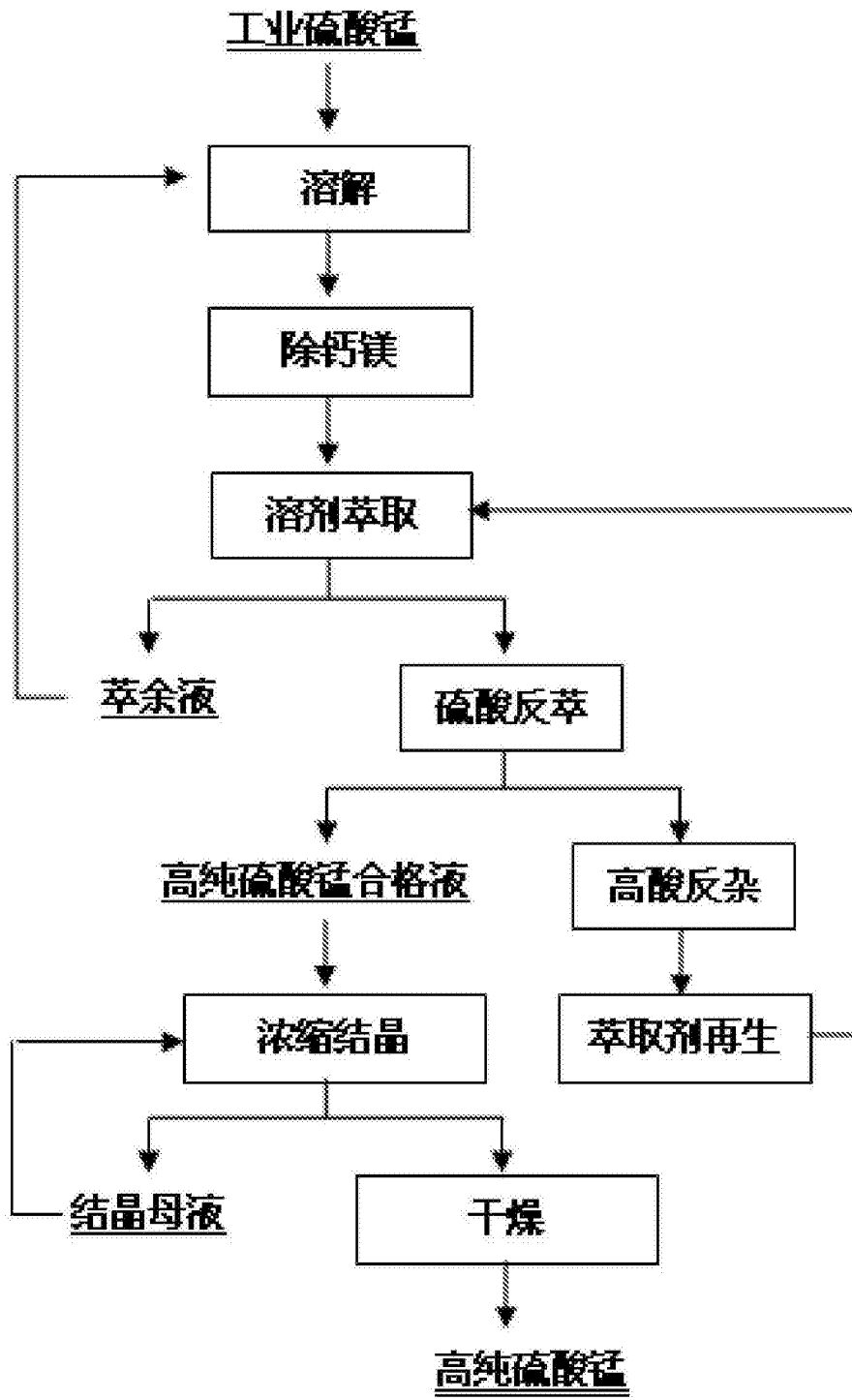


图 1