



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 107381646 A

(43)申请公布日 2017. 11. 24

(21)申请号 201710558865.3

(22)申请日 2017.07.11

(71)申请人 四川大学

地址 610065 四川省成都市武侯区一环路  
南一段24号

(72)发明人 孙维义 苏仕军 丁桑岚

(74)专利代理机构 成都科海专利事务有限责任  
公司 51202

代理人 吕建平

(51) Int. Cl.

C01G 45/02(2006.01)

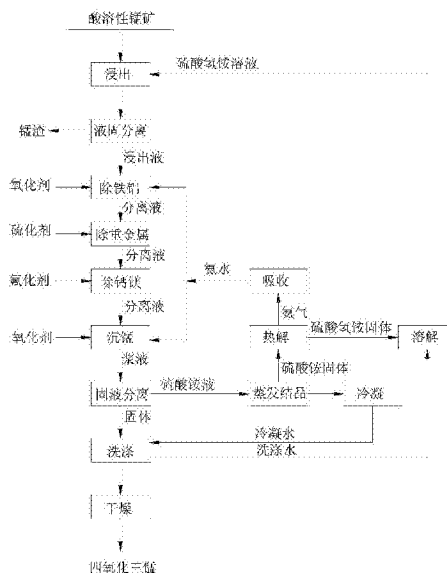
权利要求书2页 说明书4页 附图1页

(54)发明名称

基于硫、氨循环的利用酸溶性锰矿制备四氧化三锰的方法

(57)摘要

本发明提供基于硫、氨循环的利用酸溶性锰矿制备四氧化三锰的方法:(1)浸出;(2)净化除杂;(3)沉锰:在所得硫酸锰溶液中加入氨水和氧化剂,使氢氧化锰转化为四氧化三锰;(4)固液分离;(5)蒸发结晶(6)干燥;(7)硫酸铵热解:将所得硫酸铵晶体进行热解,得到硫酸氢铵晶体和氨气;(8)硫酸氢铵循环:将所得硫酸氢铵晶体溶于水,得到硫酸氢铵溶液,将其返回步骤(1)作为浸出剂浸出锰矿中的锰;(9)氨气循环:将所得氨气用水吸收制备成氨水后,返回步骤(2)和/或步骤(3)作为中和剂。本发明方法可实现对硫酸锰液相氧化法制备四氧化三锰过程中产生的硫酸铵的循环利用,解决硫酸铵难以资源化利用的难题。



CN 107381646 A

1. 基于硫、氨循环的利用酸溶性锰矿制备四氧化三锰的方法,其特征在于包括以下工艺步骤:

(1) 浸出:以硫酸氢铵溶液为浸出剂与酸溶性锰矿配浆,使锰矿中的锰转化为可溶性的硫酸锰,将所得浆液进行固液分离,得到废渣与含有硫酸锰的浸出液;

(2) 净化除杂:将步骤(1)所得浸出液依次经中和氧化除铁铝、硫化除重金属、氟化除钙镁后得到硫酸锰溶液;

(3) 沉锰:在步骤(2)所得硫酸锰溶液中加入氨水,使硫酸锰转化为氢氧化锰,再加入氧化剂,使氢氧化锰转化为四氧化三锰,得到含四氧化三锰沉淀的浆液;

(4) 固液分离:将步骤(3)所得浆液进行固液分离,得到四氧化三锰和含有硫酸铵的分离液;

(5) 蒸发结晶:将步骤(4)所得含有硫酸铵的分离液蒸发结晶,得到硫酸铵晶体;

(6) 干燥:将步骤(4)所得四氧化三锰干燥,得到四氧化三锰产品;

(7) 硫酸铵热解:将步骤(5)所得硫酸铵晶体进行热解,得到硫酸氢铵晶体和氨气;

(8) 硫酸氢铵循环:将步骤(7)所得硫酸氢铵晶体溶于水中,得到硫酸氢铵溶液,将其返回步骤(1)作为浸出剂浸出锰矿中的锰;

(9) 氨气循环:将步骤(8)所得氨气用水吸收制备成氨水后,返回步骤(2)和/或步骤(3)作为中和剂。

2. 根据权利要求1所述基于硫、氨循环的利用酸溶性锰矿制备四氧化三锰的方法,其特征在于步骤(1)所述酸溶性锰矿为碳酸锰矿或软锰矿经还原后的氧化锰矿。

3. 根据权利要求1所述基于硫、氨循环的利用酸溶性锰矿制备四氧化三锰的方法,其特征在于步骤(1)硫酸氢铵溶液中的硫酸氢铵与锰矿中锰的摩尔比为(2~4):1。

4. 根据权利要求1所述基于硫、氨循环的利用酸溶性锰矿制备四氧化三锰的方法,其特征在于步骤(2)所述中和氧化除铁铝是通过向浸出液中加入空气或双氧水,使 $\text{Fe}^{2+}$ 氧化为 $\text{Fe}^{3+}$ ,并加入氨水调节pH为5~7,使 $\text{Fe}^{3+}$ 转化为 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉淀,同时使浸出液中 $\text{Al}^{3+}$ 转化为 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 沉淀,固液分离后得到 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 沉淀和分离液。

5. 根据权利要求4所述基于硫、氨循环的利用酸溶性锰矿制备四氧化三锰的方法,其特征在于步骤(2)所述硫化除重金属是向除铁铝后的分离液中加入硫化铵,去除重金属离子,固液分离得到硫化渣和分离液。

6. 根据权利要求5所述基于硫、氨循环的利用酸溶性锰矿制备四氧化三锰的方法,其特征在于步骤(2)所述除钙镁是在除重金属后的分离液中加入氟化铵,去除钙、镁,固液分离后得到沉淀和硫酸锰溶液。

7. 根据权利要求1~6中任一权利要求所述基于硫、氨循环的利用酸溶性锰矿制备四氧化三锰的方法,其特征在于步骤(3)中氨水的加入量为能使氢氧化锰生成后的溶液pH在8~10范围。

8. 根据权利要求1~6中任一权利要求所述基于硫、氨循环的利用酸溶性锰矿制备四氧化三锰的方法,其特征在于步骤(3)中的氧化剂选自空气、氧气、双氧水和臭氧。

9. 根据权利要求1~6中任一权利要求所述基于硫、氨循环的利用酸溶性锰矿制备四氧化三锰的方法,其特征在于步骤(7)所述硫酸铵的热解温度范围为253~350℃。

10. 根据权利要求1~6中任一权利要求所述基于硫、氨循环的利用酸溶性锰矿制备四

氧化三锰的方法,其特征在于将步骤(5)中结晶过程中产生的水蒸气冷凝,得到的冷凝水用于洗涤步骤(4)所得四氧化三锰沉淀,得到纯净四氧化三锰和洗涤水,将所得洗涤水用于步骤(8)中溶解硫酸氢铵晶体,实现水的循环利用。

## 基于硫、氨循环的利用酸溶性锰矿制备四氧化三锰的方法

### 技术领域

[0001] 本发明属于锰矿制备锰氧化物的资源化利用领域,特别涉及一种利用酸溶性锰矿制备四氧化三锰的方法。

### 背景技术

[0002] 四氧化三锰是重要的磁性材料,是软磁铁氧体和新能源汽车锂电池的优质原料。目前,四氧化三锰的生产方法主要有两种:(1)硫酸锰或碳酸锰高温分解法;(2)电解锰或硫酸锰溶液液相氧化法。其中,硫酸锰液相氧化法具有成本较低、易于操作等优势受到重视。利用硫酸锰液相氧化法制备四氧化三锰包括以下三个步骤:(1)利用含有硫酸的溶液浸出碳酸锰矿或者经焙烧还原后的软锰矿,得到初级硫酸锰浸出液;(2)净化除杂去除浸出液中的杂质元素得到合格硫酸锰溶液;(3)在合格硫酸锰溶液中加入氨水或氢氧化钠,水解为氢氧化锰,并加入氧化剂使之氧化为四氧化三锰。在硫酸锰液相氧化法制备四氧化三锰过程中,当采用氨水作为中和剂的时候,会产生大量的硫酸铵溶液,该溶液中由于含有少量的锰,如将其作为氮肥使用,容易造成土壤重金属污染,因此难以后续利用。并且目前由于化肥产能过剩导致硫酸铵价格持续降低,经济效益低下,以氮肥为后续利用对象来其利用价值不大。因此,有必要研究如何在四氧化三锰的制备过程实现体系中硫酸铵的循环利用。

### 发明内容

[0003] 本发明的目的在于针对现有技术的不足,提供一种基硫、氨循环的利用酸溶性锰矿制备四氧化三锰的方法,实现对硫酸锰液相氧化法制备四氧化三锰过程中产生的硫酸铵的循环利用,解决硫酸铵难以资源化利用的难题。

[0004] 针对以上发明目的,本发明提供基于硫、氨循环的利用酸溶性锰矿制备四氧化三锰的方法,包括以下工艺步骤:

[0005] (1)浸出:以硫酸氢铵溶液为浸出剂与酸溶性锰矿配浆,使锰矿中的锰转化为可溶性的硫酸锰,将所得浆液进行固液分离,得到废渣与含有硫酸锰的浸出液;

[0006] (2)净化除杂:将步骤(1)所得浸出液依次经中和氧化除铁铝、硫化除重金属、氟化除钙镁后得到硫酸锰溶液;

[0007] (3)沉锰:在步骤(2)所得硫酸锰溶液中加入氨水,使硫酸锰转化为氢氧化锰,再加入氧化剂,使氢氧化锰转化为四氧化三锰,得到含四氧化三锰沉淀的浆液;

[0008] (4)固液分离:将步骤(3)所得浆液进行固液分离,得到四氧化三锰和含有硫酸铵的分离液;

[0009] (5)蒸发结晶:将步骤(4)所得含有硫酸铵的分离液蒸发结晶,得到硫酸铵晶体;

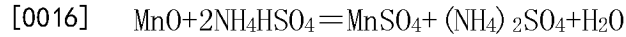
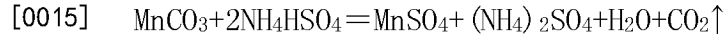
[0010] (6)干燥:将步骤(4)所得四氧化三锰干燥,得到四氧化三锰产品;

[0011] (7)硫酸铵热解:将步骤(5)所得硫酸铵晶体进行热解,得到硫酸氢铵晶体和氨气;

[0012] (8)硫酸氢铵循环:将步骤(7)所得硫酸氢铵晶体溶于水中,得到硫酸氢铵溶液,将其返回步骤(1)作为浸出剂浸出锰矿中的锰;

[0013] (9) 氨气循环: 将步骤 (8) 所得氨气用水吸收制备成氨水后, 返回步骤 (2) 和/或步骤 (3) 作为中和剂。

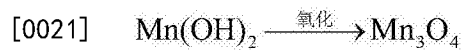
[0014] 在本发明的上述技术方案中, 步骤 (1) 所述酸溶性锰矿为碳酸锰矿 ( $\text{MnCO}_3$ )、软锰矿经还原后的氧化锰矿 ( $\text{MnO}$ ) 等可直接利用硫酸浸出的锰矿, 浸出过程所发生的化学反应为:



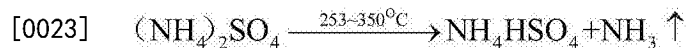
[0017] 为充分浸出锰矿中的锰, 步骤 (1) 硫酸氢铵溶液中的硫酸氢铵与锰矿中锰的摩尔比最好为 (2~4):1。

[0018] 在本发明的上述技术方案中, 步骤 (2) 所述中和氧化除铁铝, 是通过向浸出液中加入空气或双氧水, 使  $\text{Fe}^{2+}$  氧化为  $\text{Fe}^{3+}$ , 并加入氨水调节 pH 为 5~7, 使  $\text{Fe}^{3+}$  转化为  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  沉淀, 同时使浸出液中  $\text{Al}^{3+}$  转化为  $\text{Al}(\text{OH})_3$  沉淀, 固液分离后得到  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Al}(\text{OH})_3$  沉淀和分离液。进一步的净化, 硫化除重金属是通过向除铁铝后的分离液中加入硫化铵, 去除重金属离子, 固液分离得到硫化渣和分离液。再进一步的净化, 除钙镁是在除重金属后的分离液中加入氟化铵, 去除钙、镁, 固液分离后得到沉淀和硫酸锰溶液。

[0019] 在本发明的上述技术方案中, 步骤 (3) 中氨水的加入量应满足使溶液 pH 值维持在 8~10, 以使溶液中的硫酸锰充分转化为氢氧化锰。氧化剂可选自空气、氧气、双氧水、臭氧中的一种或几种。步骤 (3) 中的化学反应为:



[0022] 在本发明的上述技术方案中, 步骤 (8) 所述硫酸铵的热解温度范围优选为 253~350 $^\circ\text{C}$ , 硫酸铵的热解过程中发生的化学反应为:



[0024] 在本发明的上述技术方案中, 最好将步骤 (5) 中结晶过程中产生的水蒸气冷凝后得到冷凝水用于洗涤步骤 (4) 所得四氧化三锰沉淀, 得到纯净四氧化三锰和洗涤水, 将所得洗涤水用于步骤 (8) 中溶解硫酸氢铵晶体, 实现水的循环利用。

[0025] 与现有技术相比, 本发明具有以下十分突出的有益技术效果:

[0026] 1、本发明所述工艺方法, 是利用自产的硫酸铵热解制备的硫酸氢铵溶液浸出酸溶性锰矿中的锰, 利用硫酸铵热解制备的氨气作为中和剂沉淀浸出液中的硫酸锰, 构成了硫、氨的闭路循环工艺, 在不消耗硫酸 (硫酸氢铵) 与氨气的情况下, 实现了锰矿中锰的资源化利用, 同时实现了硫酸铵资源化利用, 解决了硫酸锰液相氧化法制备四氧化三锰过程中硫酸铵难以资源化利用的难题, 避免硫酸铵副产物的外排, 减少副产硫酸铵的环境危害, 同时减少锰矿浸出剂硫酸和中和剂氨水的购置, 具有环保和经济的双重优势。

[0027] 2、本发明所述工艺将硫酸铵的热解控制在 253~350 $^\circ\text{C}$  的低温下进行, 在降低热解能耗的同时, 避免了高温热解过程中硫、氨的损失, 具有运行成本、硫和氨综合利用率高的优势。

## 附图说明

[0028] 图1是本发明的工艺流程图。

### 具体实施方式

[0029] 下面结合工艺流程图并通过实施例对本发明作进一步的详细说明,有必要指出的是,以下的实施例只用于对本发明做进一步的说明,不能理解为对本发明保护范围的限制,所属领域技术熟悉人员根据上述发明内容,对本发明做出一些非本质的改进和调整进行具体实施,应仍属于本发明的保护范围。

#### [0030] 实施例1

[0031] 利用碳酸锰矿制备四氧化三锰,具体工艺步骤如下:

[0032] (1) 浸出:利用硫酸氢铵溶液作为浸出剂与碳酸锰矿配浆,硫酸氢铵与碳酸锰矿中锰的摩尔比为3:1,使锰矿的锰转化为可溶性的硫酸锰,将所得浆液进行压滤,得到废渣与含有硫酸锰的分离液;

[0033] (2) 净化除杂:在步骤(1)所得分离液中通入空气,使浸出液中的 $\text{Fe}^{2+}$ 氧化为 $\text{Fe}^{3+}$ ,并加入氨水调节pH为5.5,使之转化为 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉淀,同时浸出液中 $\text{Al}^{3+}$ 转化为 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 沉淀,固液分离后得到 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 沉淀和分离液;在所得分离液中加入硫化铵,去除重金属离子,固液分离得到硫化渣和分离液;在所得分离液中加入氟化铵,去除钙镁,固液分离后得到沉淀和合格硫酸锰溶液。

[0034] (3) 沉锰:在步骤(2)所得含有合格硫酸锰溶液中加入氨水,调节pH为8.5,使硫酸锰转化为氢氧化锰,并通入空气,使氢氧化锰转化为四氧化三锰,得到含有四氧化三锰沉淀的浆液。

[0035] (4) 固液分离:将步骤(3)所得浆液并进行离心,得到四氧化三锰沉淀和硫酸铵分离液。

[0036] (5) 蒸发结晶:将步骤(4)所得含有硫酸铵的分离液在95℃下蒸发结晶,得到硫酸铵晶体,水蒸气冷凝后得到冷凝水。

[0037] (6) 洗涤:将步骤(5)所得冷凝水洗涤步骤(4)所得四氧化三锰沉淀,得到纯净四氧化三锰和洗涤水。

[0038] (7) 干燥:将步骤(6)所得四氧化三锰在105℃下干燥2h,得到四氧化三锰产品。

[0039] (8) 硫酸铵热解:将步骤(5)所得硫酸铵晶体在300℃下热解,得到硫酸氢铵固体和氨气。

[0040] (9) 硫酸氢铵循环:将步骤(8)所得的硫酸氢铵固体溶于步骤(6)所得洗涤水中,得到硫酸氢铵溶液,将其返回步骤(1)作为浸出剂浸出锰矿中的锰。

[0041] (10) 氨气循环:将步骤(8)所得氨气用水吸收,得到浓度为30%的氨水,将所得氨水返回步骤(2)和(3)作为中和剂,分别沉淀去除硫酸锰溶液中的铁铝和沉淀硫酸锰溶液中的锰。

#### [0042] 实施例2

[0043] 利用软锰矿还原后的氧化锰矿制备四氧化三锰,其操作步骤如下:

[0044] (1) 浸出:利用硫酸氢铵溶液作为浸出剂与原后的氧化锰矿配浆,硫酸氢铵与锰矿中锰的摩尔比为2.5:1,使锰矿的锰转化为可溶性的硫酸锰,并将所得浆液进行离心,得到废渣与含有硫酸锰的分离液。

[0045] (2) 净化除杂:在步骤(1)所得分离液中加入过氧化氢,使浸出液中的 $\text{Fe}^{2+}$ 氧化为 $\text{Fe}^{3+}$ ,并加入氨水调节pH为6.0,使之转化为 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉淀,同时浸出液中 $\text{Al}^{3+}$ 转化为 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 沉淀,固液分离后得到 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 沉淀和分离液;在所得分离液中加入硫化铵,去除重金属离子,离心分离得到硫化渣和分离液;在所得分离液中加入氟化铵,去除钙镁,过滤后得到沉淀和合格硫酸锰溶液。

[0046] (3) 沉锰:在步骤(2)所得含有合格硫酸锰溶液中加入氨水,使硫酸锰转化为氢氧化锰,并加入过氧化氢,使之转化为四氧化三锰,得到含有四氧化三锰沉淀的浆液。

[0047] (4) 固液分离:将步骤(3)所得浆进行离心分离,得到四氧化三锰沉淀和含有硫酸铵的分离液。

[0048] (5) 蒸发结晶:将步骤(4)所得含有硫酸铵的分离液在 $98^\circ\text{C}$ 下蒸发结晶,得到硫酸铵晶体,水蒸气冷凝后得到冷凝水;

[0049] (6) 洗涤:将步骤(5)所得冷凝水洗涤步骤(4)所得四氧化三锰沉淀,得到纯净四氧化三锰和洗涤水;

[0050] (7) 干燥:将步骤(6)所得四氧化三锰在 $110^\circ\text{C}$ 干燥2h,得到四氧化三锰产品。

[0051] (8) 硫酸铵热解:将步骤(5)所得硫酸铵晶体在 $280^\circ\text{C}$ 下热解3h,得到硫酸氢铵固体和氨气。

[0052] (9) 硫酸氢铵循环:将步骤(8)所得的硫酸氢铵固体溶于步骤(6)所得洗涤水中,得到硫酸氢铵溶液,将其返回步骤(1)作为浸出剂浸出锰矿中的锰。

[0053] (10) 氨气循环:将步骤(8)所得氨气用水吸收,得到浓度为25%的氨水,将所得返回步骤(2)和(3)作为中和剂,分别沉淀去除硫酸锰溶液中的铁和沉淀硫酸锰溶液中的锰。

