



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 106673067 B

(45)授权公告日 2018.03.23

(21)申请号 201611258083.X

审查员 何云龙

(22)申请日 2016.12.30

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 106673067 A

(43)申请公布日 2017.05.17

(73)专利权人 钦州学院

地址 535011 广西壮族自治区钦州市滨海
新城滨海大道12号

(72)发明人 廖日权 于汉玉 张艳军 尹艳镇

杨斌 焦淑菲 林美芳 黄海方

(74)专利代理机构 桂林市持衡专利商标事务所

有限公司 45107

代理人 李瑛

(51)Int.Cl.

C01G 45/10(2006.01)

权利要求书1页 说明书5页

(54)发明名称

利用烷基化废硫酸生产电池级硫酸锰的方法

(57)摘要

本发明公开了一种利用烷基化废硫酸生产电池级硫酸锰的方法,包括以下步骤:1)将烷基化废硫酸纯化;2)将锰矿粉碎,加入硫酸浸出,得到浸出液;3)调节浸出液pH值,静置过滤,取滤液A备用;4)向滤液A中加入氟化锰,静置过滤,取滤液B备用;5)向滤液B中加入硫化钠,静置过滤,取滤液C备用;6)向滤液C中加入碳酸钠,静置沉淀,取滤渣水洗,干燥,即得碳酸锰粉末;7)将碳酸锰粉末溶于硫酸中,加入乙醇,在315~400nm、0.5~0.8w/m²下紫外线辐射10~30min,过滤,将滤渣洗涤,干燥,得到电池级硫酸锰晶体。本发明生产的硫酸锰纯度高,既降低了生产成本,又减小了对环境的污染。

1. 利用烷基化废硫酸生产电池级硫酸锰的方法,其特征在于:包括以下步骤:

1) 将烷基化废硫酸稀释,静置分层,取下层溶液过填充有D315和AB-8两种型号树脂的大孔树脂柱,收集流出液,即为硫酸溶液;

2) 将锰矿粉碎,加入步骤1)的硫酸溶液浸出,得到浸出液;

3) 调节浸出液pH值至5.5~6.0,静置过滤,取滤液A备用;

4) 向滤液A中加入氟化锰,静置过滤,取滤液B备用;

5) 向滤液B中加入硫化钠,静置过滤,取滤液C备用;

6) 向滤液C中加入碳酸钠,静置沉淀,取滤渣水洗,干燥,即得碳酸锰粉末;

7) 将碳酸锰粉末溶于步骤1)的硫酸溶液中,待全部溶解后,加入乙醇,碳酸锰粉末与乙醇的固液比为1g:0.5~1ml,在315~400nm、0.5~0.8w/m²下紫外线辐射10~30min,过滤,将滤渣洗涤,干燥,得到电池级硫酸锰晶体。

2. 根据权利要求1所述的利用烷基化废硫酸生产电池级硫酸锰的方法,其特征在于:步骤1)中,D315和AB-8树脂的质量比为3~6:1。

3. 根据权利要求2所述的利用烷基化废硫酸生产电池级硫酸锰的方法,其特征在于:D315和AB-8树脂的质量比为4:1。

4. 根据权利要求1所述的利用烷基化废硫酸生产电池级硫酸锰的方法,其特征在于:步骤1)中,将废硫酸加水稀释至体积浓度为20~30%。

5. 根据权利要求1所述的利用烷基化废硫酸生产电池级硫酸锰的方法,其特征在于:步骤2)中,锰矿与浓硫酸的料液比为1:5~10g/ml,浸出时间为180~240min,加热温度为75~85℃,搅拌速率为300~400r/min。

6. 根据权利要求1所述的利用烷基化废硫酸生产电池级硫酸锰的方法,其特征在于:步骤3)中,加入碳酸锰调节pH值。

7. 根据权利要求1所述的利用烷基化废硫酸生产电池级硫酸锰的方法,其特征在于:步骤4)中,向滤液A中加入氟化锰,然后pH值为5.8~6.2时,反应温度90~95℃时,搅拌速率为350~450r/min,氟化时间为80~100min,静置过滤,取滤液B备用。

8. 根据权利要求1所述的利用烷基化废硫酸生产电池级硫酸锰的方法,其特征在于:步骤5)中,向滤液B中加入硫化钠,调节pH值为5.5~5.8时,温度80~90℃时,搅拌速率为400~450r/min,硫化时间120~150min,静置过滤,取滤液C备用。

9. 根据权利要求1所述的利用烷基化废硫酸生产电池级硫酸锰的方法,其特征在于:步骤6)中,碳化和水洗温度为30~35℃。

利用烷基化废硫酸生产电池级硫酸锰的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及硫酸锰的制备方法,具体涉及一种利用烷基化废硫酸生产电池级硫酸锰的方法。

背景技术

[0002] 烷基化汽油是一种不含烯烃、芳烃,低硫、高辛烷值、蒸汽压较低、带支链的烷烃混合物,也是理想的汽油调合组分。目前规模化生产烷基化汽油主要有硫酸法和氢氟酸法。硫酸法生产烷基化汽油用98%浓硫酸作为烷基化催化剂,每生产1T轻烃化油要产生约0.1T的废硫酸。在反应过程中,当酸浓度降至80%~85%左右催化剂就作为废酸排放,酸中含有5%~15%的有机物。有机物主要为高分子烯烃、二烯烃、烷基磺酸,硫酸酯以及硫化物等。烷基化废酸呈黑色黏稠状,腐蚀性强,性质不稳定且具有特殊的刺激性臭味,严重污染厂区周边的生态环境。国内现在每年产生烷基化废硫酸约65万吨。

[0003] 由于烷基化废硫酸主要成分是硫酸,因此解决烷基化废硫酸的循环使用难题在强酸环境中除去废硫酸中的有机物,达到祛除刺激性味道,提高硫酸的使用纯度。目前,国内外对硫酸烷基化废酸的处理大致有如下利用:1)把废酸处理后用来生产硫酸铵、磷肥等,此法工艺路线简单成熟,但用废酸生产的硫酸铵、磷肥等颜色深,有较强的刺激性气味,特别是废酸中含有部分有机物通过肥料进入食物链,而影响人的健康,故各地环保部门对此持反对态度;2)用废酸再生工业硫酸,国外大型炼油厂均采用此法,是一种裂解法,工艺技术成熟,处理能力随硫酸生产能力的高低而变化,但此法存在投资大、成本极高。

[0004] 电池级硫酸锰是锂电池的正极材料,具有良好的循环性能、高比容量、安全性能,其可大规模的应用于电动汽车和太阳能、风能等清洁电能的储存装置,具有广阔的发展空间和发展前景。电池级硫酸锰对各种杂质含量的要求极其严格,其中铁、铜、铅、锌和铬含量均需小于 5×10^{-6} g/g,钙、镁、钠和钾含量均需小于 50×10^{-6} g/g。为了实现烷基化废硫酸的废物再利用,我们可将烷基化废硫酸经纯化后,用其浸取锰矿,可生成硫酸锰。但硫酸锰溶液中仍然含有Fe、Al、Ca、Pb、As等杂质杂质离子。目前,硫酸锰除杂的方法主要有:1)常压蒸汽浓缩法,通过加热溶液使溶剂不断蒸发来达到浓缩结晶硫酸锰,但该方法在常压下进行,需要蒸出大量的水,消耗大量能量;2)浓硫酸盐析法,在硫酸存在时,硫酸锰的溶解度显著下降,主要是由于 SO_4^{2-} 的同离子效应,导致固相中会有硫酸锰晶体析出,但该方法的缺点主要在于消耗大量的硫酸,而且对设备的腐蚀较大。

发明内容

[0005] 本发明要解决的技术问题是提供一种利用烷基化废硫酸生产电池级硫酸锰的方法,该方法可以对设备要求低,且无需消耗大量能源。

[0006] 本发明提供的技术方案是提供一种利用烷基化废硫酸生产电池级硫酸锰的方法,包括以下步骤:

[0007] 1)将烷基化废硫酸稀释,静置分层,取下层溶液过填充有D315和AB-8两种型号树

脂的大孔树脂柱,收集流出液,即为硫酸溶液;

[0008] 2) 将锰矿粉碎,加入步骤1)的硫酸溶液浸出,得到浸出液;

[0009] 3) 调节浸出液pH值至5.5~6.0,静置过滤,取滤液A备用;

[0010] 4) 向滤液A中加入氟化锰,静置过滤,取滤液B备用;

[0011] 5) 向滤液B中加入硫化钠,静置过滤,取滤液C备用;

[0012] 6) 向滤液C中加入碳酸钠,静置沉淀,取滤渣水洗,干燥,即得碳酸锰粉末;

[0013] 7) 将碳酸锰粉末溶于步骤1)的硫酸溶液中,待全部溶解后,加入乙醇,碳酸锰粉末与乙醇的固液比为1g:0.5~1ml,在315~400nm、0.5~0.8w/m²下紫外线辐射10~30min,过滤,将滤渣洗涤,干燥,得到电池级硫酸锰晶体。

[0014] 步骤1)中,将烷基化废酸加水稀释至体积浓度为20~30%,静置分层,取下层烷基化废酸待用,本步骤目的是使得部分有机高分子物质与硫酸分离;

[0015] 取下层溶液上由D315和AB-8两种型号树脂混合组成的树脂柱,可吸附烷基化废酸中的有机物,使得废硫酸纯化完全,纯化后的硫酸溶液可作为生产电池级硫酸锰原材料。上柱流速为1~2BV/h。

[0016] D315和AB-8树脂的质量比为3~6:1纯化效果较好,D315和AB-8树脂的质量比为4:1纯化效果最好。

[0017] 步骤2)中,锰矿中含有Mn、Fe、Si、Ca、Mg、Al、Ni、Cu等元素,锰矿的粒度为100~200目。锰矿与硫酸溶液的固液比为1:5~10g/ml,浸出时间为180~240min,加热温度为75~85℃,搅拌速率为300~400r/min。Mn的浸出率可达97%以上,Fe的浸出率为95%以上。

[0018] 步骤3)中,调节浸出液pH值至5.5~6.0,溶液中铁、铝、硅离子的氢氧化物溶解度远小于与锰离子的氢氧化物,可以将铁、铝、硅沉淀除去。

[0019] 步骤4)中,氟化锰,在pH值为5.8~6.2时,温度90~95℃时,搅拌速率为350~450r/min,搅拌时间为80~100min,溶液中钙、镁离子沉淀除去。

[0020] 步骤5)中,在pH值为5.5~5.8时,温度80~90℃时,搅拌速率为400~450r/min,硫化时间120~150min,硫化钠加入,可将溶液中砷、铅、汞等重金属离子沉淀。

[0021] 步骤6)中,加入碳酸钠,与锰离子反应生成碳酸锰沉淀。碳化温度为30~35℃,避免碳酸锰晶体中夹带钠钾离子。水洗温度为30~35℃,此时对钠钾离子的吸附力最大,可尽可能的洗脱钠钾离子。

[0022] 步骤7)中,波长315~400nm、0.5~0.8w/m²下紫外线辐射10~30min,紫外线辐射可使得硫酸锰分子相互靠拢,使得硫酸锰分子团聚形成团簇,紫外线辐射还可以提高硫酸锰分子的活化能,团簇会进一步结合硫酸锰分子会被吸附到团簇表面从而促进团簇尺寸长大,当长大到一定尺寸时,就形成椭圆形的笼状多面体结构的晶核。乙醇的-OH上的氢在紫外线辐射的条件下能与笼状多面体中的氧原子形成氢键作用,氢键的形成促使乙醇分子稳定的固定在笼中,进一步提高晶核的活化能,使得硫酸锰晶核在非过饱和条件下不断长大,直至全部析出。而且该氢键键能较小,在后续干燥时,氢键断裂,乙醇分子逸出。

[0023] 与现有技术相比,本发明生产的硫酸锰纯度高,既降低了生产成本,又减小了对环境的污染。

具体实施方式

[0024] 以下具体实施例对本发明作进一步阐述,但不作为对本发明的限定。

[0025] 实施例1

[0026] 1) 将烷基化废硫酸加水稀释至体积浓度为20%,静置分层,取下层溶液过填充有D315和AB-8两种型号树脂的大孔树脂柱,上柱流速为1BV/h,收集流出液,即为硫酸溶液;D315和AB-8树脂的质量比为3:1。

[0027] 2) 将锰矿粉碎至100目,加入步骤1)的硫酸溶液浸出,锰矿与硫酸溶液的固液比为1:5g/ml,浸出时间为180min,加热温度为75℃,搅拌速率为300r/min,得到浸出液;

[0028] 3) 调节浸出液pH值至5.5,静置过滤,取滤液A备用;

[0029] 4) 向滤液A中加入氟化锰,调节pH值为5.8时,温度90℃时,搅拌速率为350r/min,氟化时间为80min,静置过滤,取滤液B备用;

[0030] 5) 向滤液B中加入硫化钠,调节pH值为5.5时,温度80℃时,搅拌速率为400r/min,硫化时间120min,静置过滤,取滤液C备用。

[0031] 6) 向滤液C中加入碳酸钠,在30℃进行碳化,静置沉淀,取滤渣在30℃下水洗,干燥,即得碳酸锰粉末;

[0032] 7) 将碳酸锰粉末溶于步骤1)的硫酸溶液中,待全部溶解后,加入乙醇,碳酸锰粉末与乙醇的固液比为1g:0.5ml,在315nm、0.5w/m²下紫外线辐射10min,过滤,将滤渣洗涤,干燥,得到电池级硫酸锰晶体。

[0033] 实施例2

[0034] 1) 将烷基化废硫酸加水稀释至体积浓度为30%,静置分层,取下层溶液过填充有D315和AB-8两种型号树脂的大孔树脂柱,上柱流速为2BV/h,收集流出液,即为硫酸溶液;D315和AB-8树脂的质量比为6:1。

[0035] 2) 将锰矿粉碎至200目,加入步骤1)的硫酸溶液浸出,锰矿与硫酸溶液的固液比为1:10g/ml,浸出时间为240min,加热温度为85℃,搅拌速率为400r/min,得到浸出液;

[0036] 3) 调节浸出液pH值至6.0,静置过滤,取滤液A备用;

[0037] 4) 向滤液A中加入氟化锰,调节pH值为6.2时,温度95℃时,搅拌速率为450r/min,氟化时间为100min,静置过滤,取滤液B备用;

[0038] 5) 向滤液B中加入硫化钠,调节pH值为5.8时,温度90℃时,搅拌速率为450r/min,硫化时间150min,静置过滤,取滤液C备用。

[0039] 6) 向滤液C中加入碳酸钠,在35℃进行碳化,静置沉淀,取滤渣在35℃下水洗,干燥,即得碳酸锰粉末;

[0040] 7) 将碳酸锰粉末溶于步骤1)的硫酸溶液中,待全部溶解后,加入乙醇,碳酸锰粉末与乙醇的固液比为1g:1ml,在400nm、0.8w/m²下紫外线辐射30min,过滤,将滤渣洗涤,干燥,得到电池级硫酸锰晶体。

[0041] 实施例3

[0042] 1) 将烷基化废硫酸加水稀释至体积浓度为25%,静置分层,取下层溶液过填充有D315和AB-8两种型号树脂的大孔树脂柱,上柱流速为1.5BV/h,收集流出液,即为硫酸溶液;D315和AB-8树脂的质量比为4:1。

[0043] 2) 将锰矿粉碎至150目,加入步骤1)的硫酸溶液浸出,锰矿与硫酸溶液的固液比为1:8g/ml,浸出时间为200min,加热温度为80℃,搅拌速率为350r/min,得到浸出液;

- [0044] 3) 调节浸出液pH值至5.8,静置过滤,取滤液A备用;
- [0045] 4) 向滤液A中加入氟化锰,调节pH值为6.0时,温度92℃时,搅拌速率为400r/min,氟化时间为90min,静置过滤,取滤液B备用;
- [0046] 5) 向滤液B中加入硫化钠,调节pH值为5.6时,温度85℃时,搅拌速率为420r/min,硫化时间135min,静置过滤,取滤液C备用。
- [0047] 6) 向滤液C中加入碳酸钠,在32℃进行碳化,静置沉淀,取滤渣在32℃下水洗,干燥,即得碳酸锰粉末;
- [0048] 7) 将碳酸锰粉末溶于步骤1)的硫酸溶液中,待全部溶解后,加入乙醇,碳酸锰粉末与乙醇的固液比为1g:0.8ml,在380nm、0.6w/m²下紫外线辐射25min,过滤,将滤渣洗涤,干燥,得到电池级硫酸锰晶体。

[0049] 实施例4

- [0050] 1) 将烷基化废硫酸加水稀释至体积浓度为20%,静置分层,取下层溶液过填充有D315和AB-8两种型号树脂的大孔树脂柱,上柱流速为1BV/h,收集流出液,即为硫酸溶液;D315和AB-8树脂的质量比为6:1。
- [0051] 2) 将锰矿粉碎至100目,加入步骤1)的硫酸溶液浸出,锰矿与硫酸溶液的固液比为1:5g/ml,浸出时间为240min,加热温度为75℃,搅拌速率为400r/min,得到浸出液;
- [0052] 3) 调节浸出液pH值至5.5,静置过滤,取滤液A备用;
- [0053] 4) 向滤液A中加入氟化锰,调节pH值为6.2时,温度90℃时,搅拌速率为450r/min,氟化时间为80min,静置过滤,取滤液B备用;
- [0054] 5) 向滤液B中加入硫化钠,调节pH值为5.8时,温度80℃时,搅拌速率为450r/min,硫化时间120min,静置过滤,取滤液C备用。
- [0055] 6) 向滤液C中加入碳酸钠,在35℃进行碳化,静置沉淀,取滤渣在30℃下水洗,干燥,即得碳酸锰粉末;
- [0056] 7) 将碳酸锰粉末溶于步骤1)的硫酸溶液中,待全部溶解后,加入乙醇,碳酸锰粉末与乙醇的固液比为1g:0.5ml,在400nm、0.5w/m²下紫外线辐射30min,过滤,将滤渣洗涤,干燥,得到电池级硫酸锰晶体。

[0057]

	电池级硫酸 锰标准	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4
外观	白色、略带 粉红色的结 晶粉末	白色、略带 粉红色的结 晶粉末	白色、略带 粉红色的结 晶粉末	白色、略带 粉红色的 结晶粉末	白色、略带 粉红色的结 晶粉末
以 Mn 计 (%) \geq	35	36.6	36.5	36.6	36.4
As (%) \leq	0.0005	未检出	未检出	未检出	未检出
Fe (%) \leq	0.0005	0.0001	0.0001	0.000002	0.0001
Zn (%) \leq	0.0005	0.0001	0.0001	0.000005	0.0001
Cd (%) \leq	0.0005	未检出	未检出	未检出	未检出
Pd (%) \leq	0.0005	未检出	未检出	未检出	未检出
Cu (%) \leq	0.0005	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001
Na (%) \leq	0.005	0.001	0.001	0.001	0.001
K (%) \leq	0.005	0.001	0.001	0.001	0.001
Mg (%) \leq	0.005	0.001	0.001	0.001	0.001
Ca (%) \leq	0.005	0.001	0.001	0.001	0.001
水不溶 物含量 (%) \leq	0.04	0.02	0.02	0.01	0.02