(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104528831 B
(45)授权公告日 2017.02.22

(21)申请号 201410833303.1

(22)申请日 2014.12.27

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 104528831 A

(43)申请公布日 2015.04.22

(73)专利权人 西安交通大学
地址 710049 陕西省西安市咸宁西路28号

(72)发明人 冯江涛 刘建伟 徐浩 延卫

(74)专利代理机构 西安通大专利代理有限责任公司 61200
代理人 陆万寿

(51)Int.Cl.
C01G 45/10(2006.01)

审查员 李召

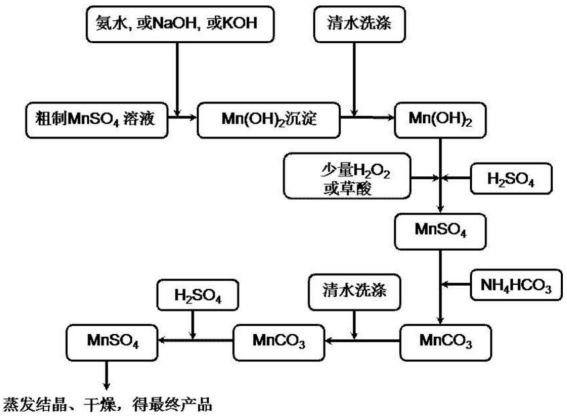
权利要求书1页 说明书4页 附图1页

(54)发明名称

一种采用双重洗涤法制备高纯度一水合硫酸锰的方法

(57)摘要

本发明公开了一种采用双重洗涤法制备高纯度一水合硫酸锰的方法，属于电化学技术领域。包括以下步骤：1)按按Mn^{2+}:OH^-＝1:2的摩尔比，将硫酸锰溶液与碱溶液进行反应，制得氢氧化锰沉淀；2)用水对氢氧化锰沉淀进行洗涤，然后按等摩尔比，将氢氧化锰与硫酸进行反应，生成硫酸锰；3)将硫酸锰与碳酸氢铵反应生成碳酸锰沉淀，用水对碳酸锰沉淀洗涤后，与硫酸进行反应，再经过滤、蒸发、浓缩干燥，制得高纯度一水合硫酸锰。本发明利用不同金属离子盐的溶解度不同，使用多次沉淀和洗涤处理实现不同离子的分离和硫酸锰的净化。



CN 104528831 B

1.一种采用双重洗涤法制备高纯度一水合硫酸锰的方法，其特征在于，包括以下步骤：

1)按Mn^{2+}:OH^-＝1:2的摩尔比，将含有杂质离子的硫酸锰溶液在30～80℃条件下，与碱溶液进行反应，生成氢氧化锰沉淀，监测反应完全后，反应体系持续搅拌均匀，过滤，收集沉淀；

2)将步骤1)制得的氢氧化锰沉淀用水进行洗涤，在50～60℃下，充分搅拌洗涤后过滤，将滤饼加水打浆，然后按等摩尔比，加入硫酸中进行反应，制得硫酸锰溶液；

3)将硫酸锰溶液与碳酸氢铵按1:2的摩尔比，在30～80℃下进行反应，生成碳酸锰沉淀，监测反应完全后，反应体系持续搅拌均匀，然后过滤，收集碳酸锰沉淀，将碳酸锰沉淀用水进行清洗，在50～60℃下，充分搅拌洗涤后过滤，将滤饼加水打浆，然后加入硫酸中进行反应，调节反应体系pH值为5～6，在50～60℃下充分搅拌均匀后过滤，滤液经蒸发、浓缩干燥，得到高纯度一水合硫酸锰；

在对步骤1)制得的氢氧化锰沉淀用水进行洗涤时，还包括向体系中加入用于防止Mn^{2+}转化Mn^{4+}的双氧水或草酸；

步骤2)和步骤3)所述用水清洗沉淀时，沉淀与水的质量比为1:5～8。

2.根据权利要求1所述的一种采用双重洗涤法制备高纯度一水合硫酸锰的方法，其特征在于，所述的碱溶液为氢氧化钠或氢氧化钾中的一种或两种。

3.根据权利要求1所述的一种采用双重洗涤法制备高纯度一水合硫酸锰的方法，其特征在于，所述的碱溶液的浓度为8～14mol/L。

4.根据权利要求1所述的一种采用双重洗涤法制备高纯度一水合硫酸锰的方法，其特征在于，所述的硫酸的浓度为6～15mol/L。

5.根据权利要求1所述的一种采用双重洗涤法制备高纯度一水合硫酸锰的方法，其特征在于，步骤1)和步骤3)所述的反应体系持续搅拌均匀的搅拌时间为40～80min。

一种采用双重洗涤法制备高纯度一水合硫酸锰的方法

技术领域

[0001] 本发明属于电化学技术领域，涉及一种高纯度一水合硫酸锰的制备方法，具体涉及一种采用双重洗涤法制备高纯度一水合硫酸锰的方法。

背景技术

[0002] 高纯硫酸锰(电池级硫酸锰)主要应用于镍钴锰酸锂三元正极材料以及锰酸锂正极材料的合成，是近几年国内锰行业研究的热点。虽然我国锰资源非常丰富，但我国的硫酸锰产品目前以低纯度的为主，一般纯度为98％左右。目前的主要用途包括：1)用于基肥、浸种、拌肥、追肥以及叶面的喷洒，以促进作物的生产增加产量；2)在畜牧业和饲料行业中用作饲料添加剂，可使得禽畜发育良好，并有催肥效果；3)用于加工油漆，做油墨催干剂；4)在工业上用作电镀材料。

[0003] 目前，高纯硫酸锰(电池级硫酸锰)产品在我国锰产品中所占比例较低，究其原因主要是因为电子行业的应用，特别是作为锰酸锂正极材料的时候，对其品质要求非常高，其中钾、钠、钙、镁含量不超过50ppm，铁及其他重金属杂质含量则要求更高。然而，一般锰矿中，各种杂质离子含量都比较高，如钾、钠、钙、镁含量可以达到1000ppm甚至更高，而重金属离子杂质也常常能到达几百个ppm。需要特别关注的是钙离子和镁离子，它们是锰矿中锰盐的主要伴生离子，其物理化学性质与锰非常相似，常规去除方法无法使得硫酸锰产品纯度满足电池行业的要求。例如，通过高温结晶法只能得到含量为98-99％的硫酸锰产品(CN1803633A)，这一纯度并不能满足电子产品的要求。

[0004] 近年来，国内越来越多的科研院所和工业企业致力于提高硫酸锰的纯度，以得到性能优异的产品来满足蓬勃发展的电子行业的需求。湖南汇通科技有限公司通过对工业级硫酸锰分别以硫酸铁、吸附剂、氟化锰和硫化钡为除杂剂，通过四步除杂法得到了高纯度的硫酸锰，钾、钠、钙、镁含量低于50ppm，其他杂质含量均小于10ppm(CN 101875507B)；贵州红星发展股份有限公司对氧化锰通过转化-沉淀-洗涤-溶解-精滤等过程也得到了纯度很高的硫酸锰产品(CN 101704555A；CN 101838017B)，各杂质离子的浓度都达到了电池级硫酸锰的要求。但上述提纯方法过程繁琐、复杂，不易操作，且中间加入了氟化剂，不适合大规模工业化生产。

发明内容

[0005] 本发明的目的在于提供一种采用双重洗涤法制备高纯度一水合硫酸锰的方法，该方法利用不同金属离子形成的盐的溶解度差异，通过多次沉淀和洗涤过程，最大限度地去除钙镁等杂质离子，实现硫酸锰的纯化，该方法简单易操作，环境友好，适合工业化大规模生产。

[0006] 本发明是通过以下技术方案来实现：

[0007] 一种采用双重洗涤法制备高纯度一水合硫酸锰的方法，包括以下步骤：

[0008] 1)按Mn^{2+}：OH^-＝1:2的摩尔比，将含有杂质离子的硫酸锰溶液在30～80℃条件下，

与碱溶液进行反应，生成氢氧化锰沉淀，监测反应完全后，反应体系持续搅拌均匀，过滤，收集沉淀；

[0009] 2)将步骤1)制得的氢氧化锰沉淀用水进行洗涤，在50～60℃下，充分搅拌洗涤后过滤，将滤饼加水打浆，然后按等摩尔比，加入硫酸中进行反应，制得硫酸锰溶液；

[0010] 3)将硫酸锰溶液与碳酸氢铵按1:2的摩尔比，在30～80℃下进行反应，生成碳酸锰沉淀，监测反应完全后，反应体系持续搅拌均匀，然后过滤，收集碳酸锰沉淀，将碳酸锰沉淀用水进行清洗，在50～60℃下，充分搅拌洗涤后过滤，将滤饼加水打浆，然后加入硫酸中进行反应，调节反应体系pH值为5～6，在50～60℃下充分搅拌均匀后过滤，滤液经蒸发、浓缩干燥，得到高纯度一水合硫酸锰。

[0011] 在对步骤1)制得的氢氧化锰沉淀用水进行洗涤时，还包括向体系中加入用于防止Mn^{2+}转化Mn^{4+}的双氧水或草酸；

[0012] 步骤2)和步骤3)所述用水清洗沉淀时，沉淀与水的质量比为1:5～8。

[0013] 所述的碱溶液为氨水、氢氧化钠或氢氧化钾中的一种或几种。

[0014] 所述的碱溶液的浓度为8～14mol/L。

[0015] 所述的硫酸的浓度为6～15mol/L。

[0016] 步骤1)和步骤3)所述的反应体系持续搅拌均匀的搅拌时间为40～80min。

[0017] 与现有技术相比，本发明具有以下有益的技术效果：

[0018] 本发明采用双重洗涤法，以硫酸锰溶液为原料，首先将硫酸锰溶液与碱溶液进行反应，保证硫Mn^{2+}和OH^-按1:2的摩尔比进行反应，得到氢氧化锰沉淀。由于其他离子的氢氧化物的溶解度高于氢氧化锰，依据这一原理先除去部分杂质离子，特别是钙离子和镁离子。对得到的氢氧化锰沉淀以清水进行洗涤，除去夹带的硫酸铵和少部分杂质离子。然后，以硫酸与氢氧化锰沉淀反应生成硫酸锰。之后，以碳酸氢铵与之反应生成碳酸锰沉淀，再经清水洗涤后，与硫酸反应，经过滤、蒸发、浓缩干燥得到高纯度的硫酸锰产品。本发明利用不同金属离子盐的溶解度不同，使用多次沉淀和洗涤处理实现不同离子的分离和硫酸锰的净化。

附图说明

[0019] 图1为本发明的高纯度一水合硫酸锰合成工艺流程示意图。

具体实施方式

[0020] 下面结合具体的实施例对本发明做进一步的详细说明，所述是对本发明的解释而不是限定。

[0021] 本发明主要以菱锰矿制得的初级硫酸锰溶液为原料，利用不同金属离子盐的溶解度不同，使用多次沉淀和洗涤过程实现不同离子的分离和硫酸锰的净化。主要涉及的反应方程如下：

[0022] $MnSO_4+2NH_4OH \rightarrow Mn(OH)_2\downarrow+(NH_4)_2SO_4$

[0023] $Mn(OH)_2+H_2SO_4 \rightarrow MnSO_4+2H_2O$

[0024] $MnSO_4+2NH_4HCO_3 \rightarrow MnCO_3\downarrow+(NH_4)_2SO_4+H_2O+CO_2\uparrow$

[0025] $MnCO_3+H_2SO_4 \rightarrow MnSO_4+H_2O+CO_2\uparrow$

[0026] 将硫酸锰溶液与氨水进行反应，保证硫酸锰和氨为1:2摩尔比例反应，控制反应时

间和温度，得到氢氧化锰沉淀。由于其他离子的氢氧化物的溶解度高于氢氧化锰，依据这一原理先除去部分杂质离子，特别是Ca和Mg。对得到的氢氧化锰沉淀以清水进行洗涤，除去夹带的$(NH_4)_2SO_4$和少部分杂质离子。然后，以硫酸与之反应生成硫酸锰。之后，以碳酸氢铵与之反应生成碳酸锰沉淀，再经清水洗涤后，与硫酸反应，经过滤、蒸发、浓缩干燥得到高纯度的硫酸锰产品。反应工艺路线参见图1。

[0027] 优选地，在将$MnSO_4$转化为$Mn(OH)_2$沉淀的过程中，所用的碱可以是氨水、氢氧化钠，氢氧化钾中的一种或几种。

[0028] 优选地，在将$MnSO_4$转化为$Mn(OH)_2$沉淀的过程中，氨水、氢氧化钠，氢氧化钾等的用量与$MnSO_4$溶液的锰的量需要保持1:2摩尔比例，以确保溶液中的锰离子能够完全沉淀出来，并且不会过多地沉出其它杂质离子。

[0029] 优选地，在将$Mn(OH)_2$转化为$MnSO_4$的时候需要计算H_2SO_4的量和$Mn(OH)_2$为等摩尔反应，以确保所有的锰都能被转化为$MnSO_4$。此处的H_2SO_4浓度一般从6mol/L到15mol/L，甚至可以是浓硫酸。

[0030] 由于在$Mn(OH)_2$洗涤的过程中会有少量的$Mn(OH)_2$被氧化成MnO_2，在将$Mn(OH)_2$转化为$MnSO_4$时，需要向系统中加入少量的双氧水或者草酸，将Mn^{4+}转化为Mn^{2+}，以提高锰的收率。

[0031] 具体过程如下：

[0032] 将制好的含有大量杂质离子的硫酸锰溶液在30-80℃条件下(一般为50-60℃)，与氨水或氢氧化钠或氢氧化钾按1:2摩尔比例进行反应，生成$Mn(OH)_2$沉淀。反应完全后，在此温度下再搅拌60min，过滤后的固体与清水混合($Mn(OH)_2$与清水质量比＝1:5)，在50-60℃条件下搅拌洗涤60min后过滤，滤饼加入少量水打浆后缓慢加入硫酸中，将之转化为$MnSO_4$。在这一过程中，如果需要，加入少量的双氧水或者草酸来还原被氧化的少量锰离子。所得硫酸锰溶液在30-80℃条件下(一般为50-60℃)，硫酸锰与碳酸氢铵按1:2摩尔比例反应生成$MnCO_3$沉淀，反应完全后，在此温度下再搅拌60min，过滤后的固体与清水混合($MnCO_3$与清水质量比＝1:5)，在50-60℃条件下搅拌洗涤60min后过滤，滤饼加入少量水打浆后缓慢加入到硫酸中，再将之转化为$MnSO_4$，以前面制得的$MnCO_3$调节溶液pH为5-6，50-60℃下搅拌60min后过滤，滤液蒸发、浓缩、干燥得到高纯度的硫酸锰产品。

[0033] 实施例1

[0034] 取以菱锰矿制得的硫酸锰溶液，以电感耦合等离子体发射光谱仪测定其中的Mg含量为8140mg·L^{-1}、Ca含量1700mg·L^{-1}、K含量835mg·L^{-1}、Na含量973mg·L^{-1}、Fe含量105mg·L^{-1}、Ni含量16mg·L^{-1}、Cu含量25mg·L^{-1}、Zn含量50mg·L^{-1}、Pb含量62mg·L^{-1}。同时测定其中Mn^{2+}的含量为35g·L^{-1}。

[0035] 精确量取1500mL硫酸锰溶液并置于2000mL的容量瓶中，搅拌加热至60℃后，缓慢加入38.2g的NaOH，在此温度下搅拌60min。过滤分离，固体按1:6的料水比混合并在60℃条件下搅拌洗涤60min。过滤，滤饼以少量水打浆后，向其中缓慢加入12mol/L的硫酸，控制硫酸的用量使其pH为4，然后向其中加入0.2g草酸，60℃下搅拌反应60min后过滤。搅拌条件下，向滤液中缓慢加入100g NH_4HCO_3，碳酸氢铵加完后再在60℃下搅拌反应60min后过滤，固体与清水按1:4的量打浆并在60℃下搅拌洗涤60min后过滤。得到的碳酸锰固体加入少量水打浆，然后以12mol/L的硫酸与之反应至pH＝4后，再以$MnCO_3$调节pH＝5～6后，再在60℃下搅拌15min后过滤，滤饼丢弃，滤液经浓缩结晶后，所得固体在80℃下干燥24h即可得高纯度

的硫酸锰固体，记为1号样。

[0036] 实施例2

[0037] 精确量取实例1中相同的硫酸锰溶液1500mL置于2000mL的容量瓶中，搅拌加热至50℃后，缓慢加入质量百分数为25％～28％的氨水68mL(按14mol/L计算)，在此温度下搅拌60min。过滤分离，固体按1:6的料水比混合并在50℃条件下搅拌洗涤60min。过滤，滤饼以少量水打浆后，向其中缓慢加入6mol/L的硫酸，控制硫酸的用量使其pH为4，然后向其中加入0.3g草酸，50℃下搅拌反应60min后过滤。搅拌条件下，向滤液中缓慢加入100g NH_4HCO_3，碳酸氢铵加完后再在50℃下搅拌反应60min后过滤，固体与清水按1:4的量打浆并在50℃下搅拌洗涤60min后过滤。得到的碳酸锰固体加入少量水打浆，然后以6mol/L的硫酸与之反应至pH＝4后，再以$MnCO_3$调节pH＝5～6后，再在60℃下搅拌15min后过滤，滤饼丢弃，滤液经浓缩结晶后，所得固体在80℃下干燥24h即可得高纯度的硫酸锰固体，记为2号样。

[0038] 实施例3

[0039] 精确量取实例1中相同的硫酸锰溶液1500mL置于2000mL的容量瓶中，搅拌加热至80℃后，缓慢加入53.5g的KOH，在此温度下搅拌60min。过滤分离，固体按1:6的料水比混合并在80℃条件下搅拌洗涤60min。过滤，滤饼以少量水打浆后，向其中缓慢加入浓硫酸，控制硫酸的用量使其pH为4，然后向其中加入0.2g草酸，80℃下搅拌反应60min后过滤。搅拌条件下，向滤液中缓慢加入100g NH_4HCO_3，碳酸氢铵加完后再在80℃下搅拌反应60min后过滤，固体与清水按1:4的量打浆并在80℃下搅拌洗涤60min后过滤。得到的碳酸锰固体加入少量水打浆，然后以浓硫酸与之反应至pH＝4后，再以$MnCO_3$调节pH＝5～6后，再在60℃下搅拌15min后过滤，滤饼丢弃，滤液经浓缩结晶后，所得固体在80℃下干燥24h即可得高纯度的硫酸锰固体，记为3号样。

[0040] 制备得到的三种样品的Mn^{2+}的含量通过国家标准(GB/T 1506-2002)测定方法测定，以电感耦合等离子体发射法测定各产品中的杂质离子含量。具体测试数据见下表1：

[0041] 表1

[0042]

	1号样	2号样	3号样
$MnSO_4 \cdot H_2O$含量/％	99.23	99.47	99.34
Ca/ppm	25	23	19
Mg/ppm	14	17	23
Na/ppm	13	16	17
K/ppm	19	13	15
Fe/ppm	6	7	3
Ni/ppm	3	3	4
Cu/ppm	2	5	5
Zn/ppm	6	3	8
Pb/ppm	7	4	6

[0043] 从表1可以看出，经本发明的双重洗涤法制备得到的高纯度一水合硫酸锰的纯度非常高，均在99％以上。杂质离子的含量非常低，为ppm级。

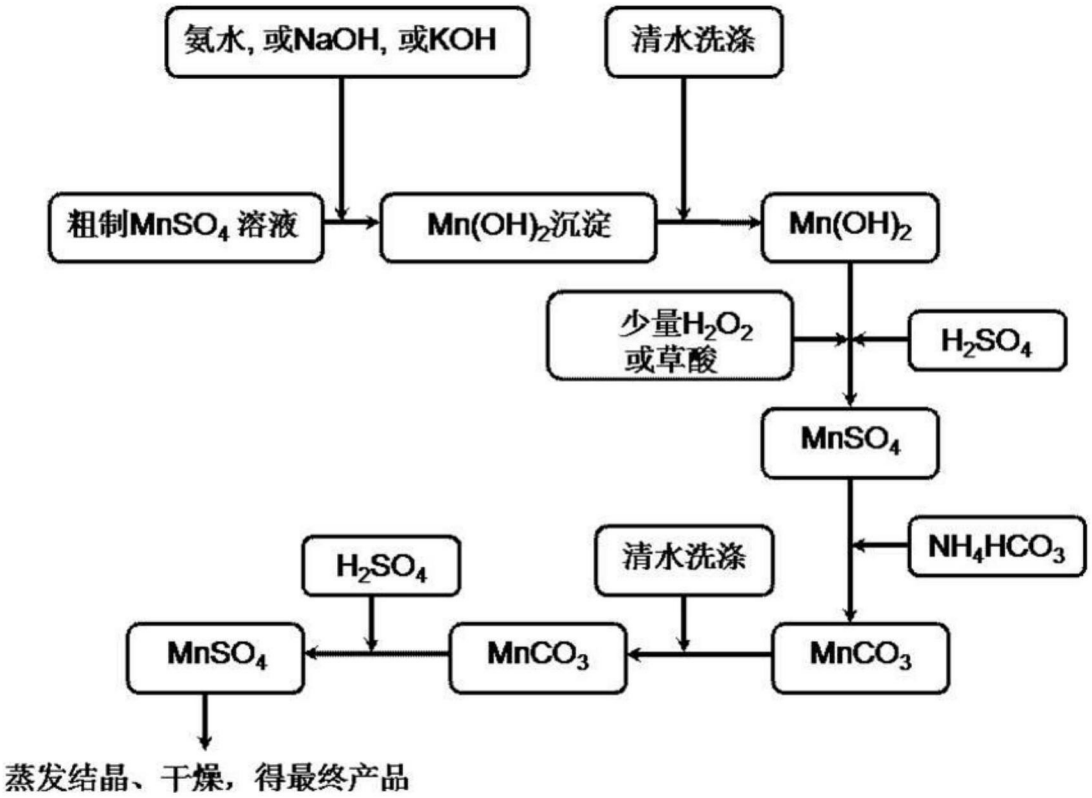

氨水, 或NaOH, 或KOH
清水洗涤
粗制$MnSO_4$溶液
$Mn(OH)_2$沉淀
$Mn(OH)_2$
少量H_2O_2或草酸
H_2SO_4
$MnSO_4$
NH_4HCO_3
H_2SO_4
清水洗涤
$MnSO_4$
$MnCO_3$
$MnCO_3$
蒸发结晶、干燥，得最终产品

图1