

工业硫酸锰高温结晶纯化制备电池级硫酸锰的研究^①

何雨林¹, 李富杰¹, 罗志虹¹, 罗 颢^{1,2}

(1.桂林理工大学 材料科学与工程学院, 广西 桂林 541004; 2.常州大学 材料科学与工程学院, 江苏 常州 213164)

摘要: 基于硫酸锰与杂质离子硫酸盐在较高温度下溶解度的差异, 采用结晶纯化法制备电池级硫酸锰。研究了结晶次数、结晶温度、保温时间对杂质含量和硫酸锰回收率的影响。在结晶温度 180 °C、保温时间 8 h 的优化条件下, 工业级硫酸锰经过 3 次结晶纯化, 杂质金属离子和氯离子含量均达到电池级硫酸锰的要求, 硫酸锰回收率为 79.9%。

关键词: 硫酸锰; 工业硫酸锰; 电池级硫酸锰; 高温结晶

中图分类号: X759

文献标识码: A

doi: 10.3969/j.issn.0253-6099.2019.03.021

文章编号: 0253-6099(2019)03-0085-04

Preparation of Battery-Grade Manganese Sulfate by Purification of Industrial-Grade Manganese Sulfate with High-Temperature Crystallization Method

HE Yu-lin¹, LI Fu-jie¹, LUO Zhi-hong¹, LUO Kun^{1,2}

(1. College of Materials Science and Engineering, Guilin University of Technology, Guilin 541004, Guangxi, China; 2. School of Materials Science and Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, Jiangsu, China)

Abstract: Based on the different solubility between manganese sulfate and other sulfate impurities at higher temperature, industrial-grade manganese sulfate was successfully purified to be battery-grade by high-temperature crystallization. The influences of crystallization time, crystallization temperature and holding time on the impurity content and recovery rate of manganese sulfate were investigated. It was found that the industrial-grade manganese sulfate was subjected to three times of crystallization at the temperature of 180 °C with holding time of 8 hours, resulting in the content of impurities of metallic ions and chloride ions up to the requirement for battery-grade manganese sulfate, with the recovery rate of manganese sulfate reaching 79.9%.

Key words: manganese sulfate; industrial-grade manganese sulfate; battery-grade manganese sulfate; high-temperature crystallization

近年来,随着新能源汽车的快速发展,锰系锂离子电池正极材料对硫酸锰提供了新的需求^[1-3]。由于硫酸锰中某些杂质会影响电池正极材料的形貌和电池的循环性能^[4],为此电池级硫酸锰的行业标准(HG/T 4823—2015)对各种杂质含量提出更高的要求。目前,电池级硫酸锰的生产方法主要有化学沉淀法、电解法、高温高压结晶法等^[5-8]。其中高温高压结晶法是利用硫酸锰溶解度在高于 27 °C 时会随温度升高而逐渐降低、而其他杂质硫酸盐的溶解度随温度升高而增大的特点,进行硫酸锰提纯^[9]。此法操作简单,化学试剂消耗少,能耗小,环境友好,符合国家环保要求。以往的研究中多采用一次高温结晶处理,杂质离子(特别是氯离子等)脱除不够彻底,影响了工艺的应用。本

文采用 3 次高温高压结晶法,对工业硫酸锰溶液进行深度净化,讨论了温度和保温时间等条件对结晶回收率的影响。

1 实 验

1.1 实验原料及仪器

主要原料:硝酸(分析纯);去离子水;工业硫酸锰(天津市鼎盛鑫化工有限公司产)。

实验仪器:水热反应釜;精密鼓风干燥箱 BAO-80A;电感耦合等离子体原子发射光谱仪(ICP-Optima 8000);氯离子选择性电极(PCI-1-01 型);氟离子选择性电极(PF-2-01 型);饱和甘汞电极;离子计(PXS-270 型);离心机(H1850)。

① 收稿日期: 2018-12-22

基金项目: 广西自然科学基金(2015GXNSFBA139220;2016GXNSFAA380107)

作者简介: 何雨林(1993-),男,四川巴中人,硕士研究生,主要研究方向为新能源储能材料。

通讯作者: 罗 颢(1966-),男,辽宁沈阳人,教授,博士研究生导师,主要从事新能源储能材料研究。

1.2 实验方法

精确称取 410 g 工业硫酸锰,加入 1 000 mL 去离子水,搅拌充分溶解,离心分离(4 000 r/min)后取上清液待用并分析其成分。取一定量的上清液,装入水热反应釜密封后,再将水热反应釜放入精密鼓风干燥箱中,升温至 150~180 ℃ 保温一段时间,然后将液体与结晶物在反应釜内实施分离,冷却至室温后打开反应釜,取出结晶物干燥并称重,计算一次结晶纯化的回收率:

$$W = \frac{m_1}{m} \times 100\% \quad (1)$$

式中 W 为回收率; m_1 为结晶硫酸锰质量,g; m 为加入水热反应釜的硫酸锰质量,g。将结晶样品按照前述方法再溶解、结晶、称重,计算 2 次结晶纯化的回收率;再次重复该操作,计算 3 次结晶纯化的回收率。

1.3 成分分析

采用电感耦合等离子体原子发射光谱仪(ICP-Optima 8000),对纯化处理前后硫酸锰晶体中金属离子含量进行定量分析。经分析,工业硫酸锰上清液浓度为 371 g/L。

纯化处理前后,样品中氯离子和氟离子的含量采用氯离子选择性电极^[10]和氟离子选择性电极^[11]进行分析。氯离子和氟离子选择性电极测试范围分别为 $5 \times 10^{-5} \sim 10^{-1}$ mol/L 和 $10^{-5} \sim 10^{-1}$ mol/L。离子选择性电极为工作电极,饱和甘汞电极作为参比电极,插入溶液中形成工作电池,与离子计连接,测量的电池电动势与相应离子活度的对数成线性关系,即符合能斯特方程:

$$E = E^\theta - \frac{2.303RT}{nF} \lg \alpha \quad (2)$$

式中 E 为电池电动势,mV; E^θ 为电池标准电动势,mV; R 为气体常数; T 为绝对温度,K; n 为电极反应中传递的电子数; F 为法拉第常数; α 为离子活度。极稀溶液中,离子浓度和活度近似相等,本实验样品中的氯离子和氟离子含量均较低,故可用浓度代替活度。

根据 GB/T 601—2016 标准配制出 0.000 1,0.001,0.01 和 0.1 mol/L 的氯离子标准溶液,和 0.01,0.001,0.000 1 和 0.000 01 mol/L 的氟离子标准溶液,测定已知浓度标准液的电势,绘制出标准曲线如图 1 所示。可以看出,氯离子和氟离子标准工作曲线均呈现很好的线性关系,表明电位值分别与氯离子、氟离子摩尔浓度负对数具有良好的相关性,因此可以按照绘制的标准曲线进行定量分析。实验中测出待测溶液电势,再根据标准曲线确定待测液未知离子浓度。

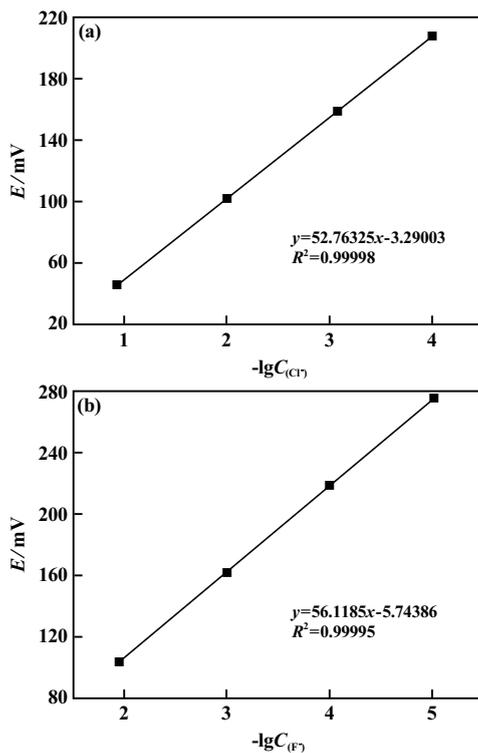


图 1 溶液标准工作曲线

(a) 氯离子; (b) 氟离子

2 实验结果及讨论

2.1 结晶次数对杂质元素含量的影响

2.1.1 结晶处理对杂质金属离子含量的影响

采用电感耦合等离子体原子发射光谱仪,对工业硫酸锰及 1 次、2 次和 3 次高温结晶纯化处理后的高纯硫酸锰成分进行分析,结果见表 1。不同结晶次数后硫酸锰及杂质离子含量变化见图 2。

表 1 不同结晶次数后硫酸锰中金属离子含量(质量分数)/%

成分	原料	结晶纯化后			电池级硫酸锰标准
		1 次	2 次	3 次	
Mn	29.45	32.10	32.34	32.41	≥31.8
MnSO ₄ ·H ₂ O	90.61	98.74	99.49	99.71	≥98.0
Fe	0.009 3	0	0	0	≤0.002
Cr	0.024 1	0.011 0	0.011 7	0.011 1	—
Ni	0.022 6	0.005 1	0.002 4	0.001 9	≤0.005
Mg	0.194 0	0.041 4	0.017 8	0.008 1	≤0.02
Cu	0.009 7	0	0	0	≤0.002
Zn	1.160 3	0.212 9	0.042 2	0.002 4	≤0.002
Sr	0.002 4	0.000 7	0.000 5	0.000 4	—
Co	0.133 7	0.038 0	0.024 0	0.015 1	≤0.005
Li	0.005 2	0.001 1	0.001 0	0.000 9	—
Pb	0.001 7	0.001 2	0.001 2	0.001 2	≤0.001 5
K	1.263 4	0.034 2	0.017 6	0.003 2	≤0.01
Ca	0.282 5	0.063 0	0.037 8	0.013 2	≤0.02
Na	0.146 3	0.006 9	0.004 2	0.002 2	≤0.01
Se	0.038 6	0.019 2	0.019 2	0.019 2	—

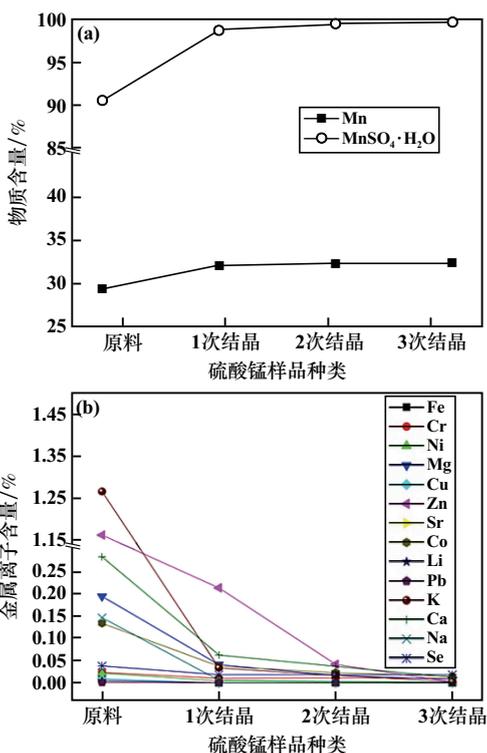


图 2 不同结晶次数后硫酸锰及杂质金属离子的含量变化
(a) MnSO₄·H₂O/Mn; (b) 杂质金属离子

由图 2 可知,经过 1 次结晶, MnSO₄·H₂O 含量由 90.6% 快速上升到 98.7%, 第 2 次、3 次结晶纯化后继续上升至 99.5% 和 99.7%, 说明结晶纯化可以有效提高硫酸锰的纯度。图 2(b) 显示, 1 次结晶除了锌含量下降较慢以外, 其他杂质元素均显著下降; 2 次结晶处理后锌含量大幅下降至 0.042 2%, 其他元素含量也均低于 0.05%; 3 次结晶处理后, 除镉、钴、钙、锶外其他金属杂质含量均低于 0.01%, 达到了电池级硫酸锰 HG/T 4823—2015 标准要求。标准里没有要求的铬、锑、锂、硒元素, 本实验中其含量均已低于 0.02%。以上结果表明, 多次结晶纯化可以有效除去工业硫酸锰中的金属杂质, 其中第 1 次结晶能够除去大部分的杂质, 再经过 2 次结晶, 杂质含量进一步降低, 最终可以达到或高于电池级硫酸锰的相关要求。

2.1.2 结晶处理对氯离子、氟离子含量的影响

表 2 为氯离子和氟离子含量随结晶处理次数的变化情况。由表 2 可知, 氯离子含量由工业硫酸锰的 0.55%, 变为 0.006 4% (1 次结晶)、0.002 1% (2 次结晶) 和 0.002 2% (3 次结晶), 说明通过 2 次结晶纯化硫酸

表 2 不同结晶次数后氯离子和氟离子含量(质量分数)/%

成分	原料	1 次结晶后	2 次结晶后	3 次结晶后
Cl ⁻	0.550 0	0.006 4	0.002 1	0.002 2
F ⁻	0.001 3	0.001 3	0.001 2	0.001 2

锰中的氯离子基本上能够去除。氟离子含量由原料的 0.001 3% 变为 3 次结晶后的 0.001 2%, 这主要与原料本身氟离子含量低有关。

2.2 结晶纯化处理对硫酸锰回收率的影响

2.2.1 结晶次数对回收率的影响

分别取 3 组工业硫酸锰上清液(含量 371 g/L), 每一组 3 份, 每份上清液体积 30 mL; 结晶纯化条件为 180 °C 保温 8 h, 分别进行 1 次结晶、2 次结晶和 3 次结晶处理, 结果如图 3 所示。由图 3 可知, 硫酸锰的回收率由一次结晶的 93.2%, 降至 2 次结晶的 85.0% 和 3 次结晶的 79.9%, 表明结晶次数的增加会带来硫酸锰回收量的降低。不过, 中间过程中的溶液可以返回, 作为下次提纯工业硫酸锰时的溶剂, 因此回收率的降低不会造成硫酸锰的大量损失。

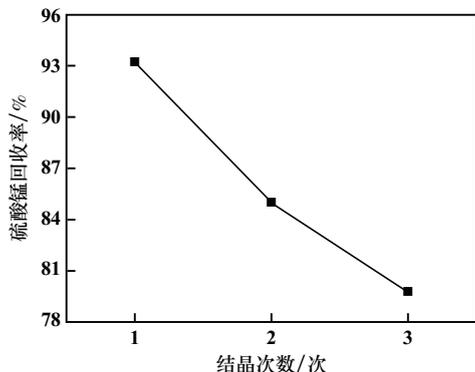


图 3 结晶次数对硫酸锰回收率的影响

2.2.2 结晶温度对单次回收率的影响

分别取 5 组工业硫酸锰上清液(含量 371 g/L), 每一组 3 份, 每份上清液体积 30 mL, 进行 1 次结晶纯化处理, 保温时间为 8 h, 5 个温度下经 1 次结晶处理后硫酸锰回收率如图 4 所示。由图 4 可知, 提高温度有利于提高硫酸锰的回收率。考虑到 180 °C 以后硫酸锰的回收率增量较小, 且能耗增加较多, 故选择结晶温度为 180 °C。

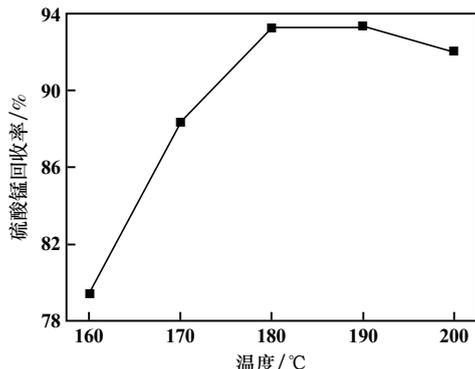


图 4 不同温度下经 1 次结晶处理后硫酸锰的回收率

2.2.3 保温时间对单次回收率的影响

分别取 5 组工业硫酸锰上清液(含量 371 g/L),

每一组3份,每份上清液体积30 mL,进行1次结晶纯化处理,温度180 ℃,保温时间对硫酸锰回收率的影响如图5所示。由图5可知,硫酸锰回收率随保温时间延长而提高,但是保温9 h较8 h提高很少,故选择结晶保温时间为8 h。

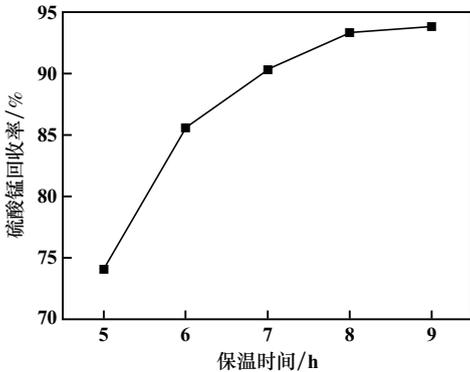


图5 不同保温时间下单次结晶处理后硫酸锰的回收率

3 结 论

经过3次高温结晶纯化处理(180 ℃保温8 h),可以有效除去工业硫酸锰溶液中主要杂质金属离子以及氯离子,达到电池级硫酸锰HG/T4823—2015标准要求,硫酸锰的回收率为79.9%。高温结晶纯化处理后,行业标准中没有规定的杂质如铬、锶、锂、硒的含量也有

(上接第84页)

观活化能为41.79 kJ/mol;赤泥浸钪的过程符合多相液固区域反应动力学特征,受扩散控制,钪的表观活化能为6.72 kJ/mol。

3) 在浸出反应的前期(前20 min),铁、钪浸出的反应速率存在极大差别,钪的反应速率大于铁的反应速率,可以利用这一差值初步进行铁、钪分离,同时通过增大硫酸浓度及液固比来增加钪的浸出率。

参考文献:

- [1] 黄蒙蒙,李宏熙,刘召波,等. 低铁拜耳法赤泥中回收铁的实验研究[J]. 矿冶工程, 2017,37(1):92-95.
- [2] 薛生国,李玉冰,郭颖. 氧化铝工业赤泥环境影响研究进展[J]. 中国科学院大学学报, 2017(4):401-412.
- [3] 闵小波,柴立元,柯勇,等. 我国有色冶炼固体废物处理相关技术及政策建议[J]. 环境保护, 2017(20):24-30.
- [4] 常军,邵延海,李硕,等. 赤泥中有价金属元素综合回收研究现状及进展[J]. 矿冶, 2017,26(3):59-63.
- [5] 刘召波. 高铁赤泥中钪钠选择性分离提取工艺基础研究[D]. 北京:北京科技大学冶金与生态工程学院, 2017.

效降低,说明多次高温结晶进行深度净化具有可行性。

参考文献:

- [1] 包新军,王志坚,刘吉波,等. 工业硫酸锰深度除钙、镁、铁的试验研究[J]. 矿冶工程, 2013,33(3):90-93.
- [2] 陈丽鹃,刘大为,彭天剑,等. 硫酸锰溶液净化工艺研究[J]. 企业技术开发, 2012,31(Z1):128-129.
- [3] 刘京,武佳,冯江涛,等. 硫酸锰制备及净化研究进展[J]. 中国锰业, 2017,35(5):114-118.
- [4] 张宏,赵凯,陈飞宇,等. 电池级高纯一水硫酸锰的发展与应用前景[J]. 中国锰业, 2014,32(2):6-8.
- [5] 余丽秀,张然,宋广毅,等. 生物质还原浸锰液净化制备硫酸锰工艺研究[J]. 矿冶工程, 2011,31(3):73-75.
- [6] 汪永斌,贺周初,刘艳,等. 工业硫酸锰中钙、镁深度除杂的工艺研究[J]. 精细化工中间体, 2014,44(3):54-57.
- [7] 陈飞宇,吴烽. 高纯硫酸锰制备中除重金属新工艺的研究[J]. 中国锰业, 2012,30(2):26-28.
- [8] 朱彦文,张添全,黄春艳,等. 一种超低钙镁杂质浓度的硫酸锰溶液的制备方法:中国, CN102849802A[P]. 2013.
- [9] 黎铨海,纪旦旦,粟海锋,等. 高温结晶法生产硫酸锰工艺研究[J]. 无机盐工业, 2010,42(12):16-19.
- [10] 李珊. 离子选择性电极定量测定双甘磷产品中氯离子含量[J]. 四川化工, 2014,17(1):33-36.
- [11] 袁丁. 碱熔-氟离子选择性电极测定土壤及水系沉积物中的氟[D]. 长春:吉林大学化学学院, 2013.

引用本文:何雨林,李富杰,罗志虹,等. 工业硫酸锰高温结晶纯化制备电池级硫酸锰的研究[J]. 矿冶工程, 2019,39(3):85-88.

- [6] 罗宇智,徐璐,史光大. 硫酸熟化浸出赤泥中钪的研究[J]. 有色金属(冶炼部分), 2017(4):45-47.
- [7] 邹琴,刘海燕,谢华磊. 电解渣碱浸提硅工艺及动力学研究[J]. 矿冶工程, 2018,38(2):83-87.
- [8] 李望,管学茂,朱晓波. 赤泥循环酸浸提钛实验及动力学研究[J]. 稀有金属与硬质合金, 2015,43(3):9-12.
- [9] 朱晓波,李望,李文中,等. 赤泥中钪浸出行为及动力学研究[J]. 硅酸盐通报, 2016,35(10):3367-3372.
- [10] 王琪,姜林. 硫酸浸出赤泥中铁、铝、钛的工艺研究[J]. 矿冶工程, 2011(4):90-94.
- [11] 陈毛毛,陈莉荣. 铝厂赤泥硫酸浸出动力学研究[J]. 材料导报, 2015,29(18):141-145.
- [12] 郭学益,李栋,田庆华,等. 硫酸熟化-焙烧法从镍红土矿中回收镍和钴动力学研究[J]. 中南大学学报(自然科学版), 2012,43(4):1222-1226.
- [13] 韩其勇. 冶金过程动力学[M]. 北京:冶金工业出版社, 1983.
- [14] 莫鼎成. 冶金动力学[M]. 长沙:中南工业大学出版社, 1988.

引用本文:宁凌峰,何德文,陈伟,等. 赤泥中硫酸选择性浸出铁、钪及动力学研究[J]. 矿冶工程, 2019,39(3):81-84.