

碳化法去除硫酸锰浸出液中钴、镍的研究

陈晓亮^{1,2}, 王海峰^{*1,2,3}, 王家伟^{1,2,3}, 赵平源^{1,2,3}

1. 贵州大学 材料与冶金学院, 贵州 贵阳 550025;
2. 贵州省冶金工程与过程节能重点实验室, 贵州 贵阳 550025;
3. 贵州省电池用锰材料工程技术研究中心, 贵州 铜仁 554300

中图分类号: TF803.2⁺5 文献标识码: A 文章编号: 1001-0076(2020)04-0103-05
DOI: 10.13779/j.cnki.issn1001-0076.2020.07.002

摘要 采用碳化法去除硫酸锰溶液中的钴、镍离子。以CO₂为碳化剂, NaOH为pH调节剂, 将硫酸锰溶液中的Mn²⁺以碳酸锰沉淀的形式从原溶液中分离出来, 然后用硫酸将沉淀物溶解, 从而达到除杂的目的。考察CO₂流量、反应温度、pH值及反应时间对钴、镍离子去除效果的影响。结果表明, 反应温度25℃, 溶液pH值为7.5, 二氧化碳流量为0.9 L/min, 反应时间为60 min时最为适宜, 此时碳酸锰产品中钴、镍元素含量比硫酸锰一次结晶产物分别降低了0.031 29%和0.088 5%, 其含量分别为0.003%和0.005%, 符合高纯碳酸锰GB10503-89 I型品的标准。

关键词 碳化法; 硫酸锰溶液; 钴镍; 深度除杂

硫酸锰为锰系锂电池正极中最基础、最重要的锰源材料^[1]。若硫酸锰材料中钴、镍重金属杂质的含量过高, 将直接降低电池的比容量以及充放电次数等关键性能^[2], 因此在获取高纯硫酸锰溶液时, 除杂是其中的重要工艺。

基于我国锰矿贫矿多、富矿多, 矿石中的杂质含量高特点, 在净化硫酸锰溶液时普遍存在钴、镍等重金属杂质含量过高、除杂工艺复杂、溶液很难达标等问题。目前除Co、Ni的方法主要有共沉淀法、物理吸附法、硫化物沉淀法等^[3,4], 共沉淀法是利用Fe(OH)₃或Al(OH)₃胶体的吸附性能实现对Co、Ni的去除, 但此方法在生产过程中存在, Fe、Al离子超标的风险; 物理吸附法利用活性炭吸附能力虽强, 但存在价格高、用量大等问题, 因此只能用作辅助手段除杂^[5]; 硫化物沉淀法^[6]可以利用溶度积的差异实现Ni、Co等重金属与Mn的分离, 但此方法存在投量大、废渣产率大、锰损失高等缺点, 且会引入S杂质及产生H₂S等有毒气体。因此, 需寻求一种简单、经济、高效的方法去除硫酸锰体系中钴、镍的方法。

本文以纯度为99.995%的CO₂为碳化剂, 采用碳

化沉锰, 反溶净化溶液的方法去除钴、镍杂质, 此方法较传统的共沉淀法、物理吸附法、硫化物沉淀法等相比, 不会引入新的杂质, 除杂更彻底, 且安全无污染。

1 实验

1.1 实验原料

实验原料为贵州铜仁某电解锰企业经初级净化除杂后的硫酸锰溶液, 利用ICP-MS测定溶液成分, 结果见表1。

表1 样品元素分析结果 / (mg · L⁻¹)
Table 1 Elemental analysis results of manganese sulfate leaching solution

Element	Content	Element	Content	Element	Content
Mn	5.04 × 10 ⁴	As	1.05	Cd	1.15
Co	12.2	Cr	0.35	Mo	51.3
Ni	30.3	V	0	Sb	0
Mg	628.4	Al	5.6	Ti	0.15
Ca	750	Fe	2.75	Na	93.5
Cu	2	K	32.95		

收稿日期: 2020-03-25

基金项目: 国家自然科学基金(51764006、51864012); 贵州省科学合作计划项目([2019]1411、[2017]5788、[2018]5781、[2016]5302、[2019]2841)

作者简介: 陈晓亮(1995-), 男, 山东潍坊人, 硕士研究生, 从事冶金与环保研究, E-mail: 1143242530@qq.com。

通信作者: 王海峰(1973-), 男, 贵州金沙, 副教授, 硕士研究生, 从事冶金工程及环保的教学与研究, E-mail: mm.hfwang@163.com。

表 1 结果表明,溶液主要成分为硫酸锰,其中 Co、Ni 等重金属含量较高,分别为 12.2 mg/L、30.3 mg/L。

表 2 硫酸锰结晶杂质 ICP 成分分析

Table 2 ICP analysis of manganese sulfate crystal impurity

Element	Fe	Co	Ni	Mg	Ca	Na	Cu	K	Al	Ti	Cd
Content / (mg · kg ⁻¹)	7.5	342.9	935	7379	1263	1021	7.2	75.6	44	1.2	0.9
Quality score / %	0.000 75	0.034 29	0.093 50	0.700 00	379.000 00	0.102 10	0.000 72	0.007 56	0.004 40	0.000 12	0.000 09

由表 2 结果表明,此硫酸锰溶液在一次结晶之后的产品中,Co、Ni、Ca、Mg、Na 含量较高,分别为 342.9 mg/kg、935 mg/kg、1 263 mg/kg、7 379 mg/kg、1 021 mg/kg,其中 Co、Ni 含量分别为 0.034 2% 和 0.093 5%。

1.2 实验原理

碳化过程中 Mn^{2+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 存在的行为:

$$Mn^{2+} + CO_3^{2-} = MnCO_3 \downarrow \tag{1}$$
$$Co^{2+} + CO_3^{2-} = CoCO_3 \tag{2}$$
$$Ni^{2+} + CO_3^{2-} = NiCO_3 \tag{3}$$

$MnCO_3$ 、 $CoCO_3$ 、 $NiCO_3$ 在硫酸锰溶液中 25 ℃ 时的理论沉淀 pH 如表 3 所示^[7-8]。

表 3 25 ℃ 理论沉淀 pH

Table 3 Theoretical precipitate pH at 35 ℃

Precipitation	MnCO ₃	Mn(OH) ₂	CoCO ₃	NiCO ₃
pH Start	3.7	8.6	7.6	7.7
pH End	6.9	10.1	9.2	9.1

由式(1)、(2)、(3)可知,在碳化反应的过程中, Mn^{2+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 会生成 $MnCO_3$ 、 $CoCO_3$ 、 $NiCO_3$ 。经查阅文献^[9]可知, $CoCO_3$ 、 $NiCO_3$ 在酸性条件下具有较好的可溶解性。由表 3 可知,开始生成碳酸钴和碳酸镍沉淀是的 pH 在 7.6 以上,而碳酸锰在 pH 为 6.9 时就会完全沉淀。因此在碳化沉锰的过程中,通过合理控制 pH,使 $CoCO_3$ 、 $NiCO_3$ 继续留在溶液中,仅使碳酸锰从原溶液中沉淀出来,再将沉淀产品进行反溶,从而达到除杂的目的。

1.3 实验方法

CO₂ 碳化实验装置主要包括 CO₂ 气瓶、恒温水浴锅、释放器、温度计和 pH 计。实验过程:取定量的样品注入反应器中,打开高纯 CO₂ 气瓶阀门,向其中通入一定流量的 CO₂ 气体,由于气流具有搅拌的作用,故只通

粗除杂后的硫酸锰结晶产品,经 ICP 分析结果如表 2 所示。

过恒温水浴锅控制温度。同时为控制 pH 保持恒定,向反应器中缓慢滴加 pH 调节剂 A。搅拌反应一段时间后,停止加入调节剂 A 并停止通入 CO₂,随后继续搅拌一段时间。反应后的溶液经过滤和多次洗涤后,将获得的碳酸锰沉淀用硫酸返溶得到硫酸锰溶液。实验装置如图 1 所示。

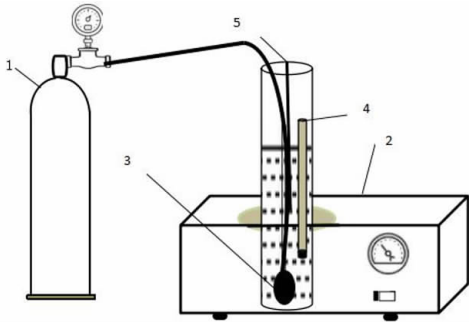


图 1 CO₂ 碳化硫酸锰溶液实验装置:1—CO₂ gas cylinder; 2—Constant temperature water bath; 3—Gas release part; 4—thermometer; 5—pH meter

Fig. 1 Experimental device of CO₂ carbonized manganese sulfate solution

1.4 分析方法

本次实验的实验原料和产物中 Mn、Co、Ni 的含量均采用 ICP - MS 质谱仪进行测定,ICP - MS 质谱仪可以针对无机元素进行定性分析、无机元素定量、半定量分析并具有智能摄谱功能,能较好地实现对实验原料和产物中 Mn、Co、Ni 含量的测定;碳化产物的物相组成采用 XRD 分析。

检测仪器如表 4 所示。

表 4 检测仪器

Table 4 Testing equipment

仪器名称	仪器型号	仪器生产商
ICP - MS 质谱仪	Optima - 8300	美国 PE 公司
XRD 衍射仪	X' Pert PRO MPD	荷兰帕纳科有限公司

2 结果和讨论

2.1 CO₂ 流量的影响

常温下取锰含量为 50 g/L 的硫酸锰溶液 1 L,控制反应温度 35 ℃,反应时间 35 min,pH = 7.0 不变,研究 CO₂ 流量对 MnSO₄ 中钴、镍净化效果及锰沉淀率的影响如图 2 所示。

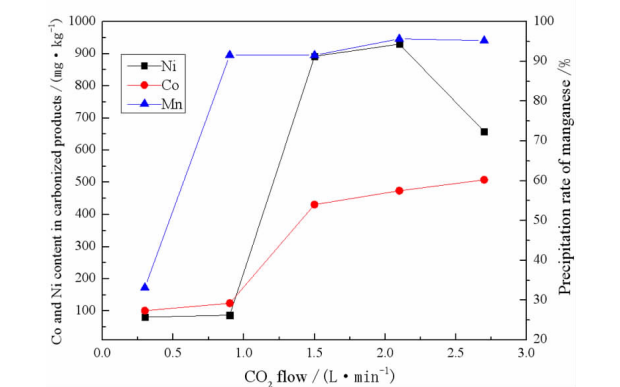


图 2 CO₂ 流量对去除效果及锰沉淀率的影响
Fig. 2 Effect of CO₂ flow rate on the removal effect and the manganese precipitation rate

由图 3 可知,随着二氧化碳流量的增加,锰的沉淀率一直升高,CO₂ 流量为 2.7 L/min 时锰的沉淀率达到最高为 95.21%。碳化产物中钴、镍杂质的含量随着二氧化碳流量的增加而增加,在 CO₂ 流量为 0.9 L/min 之后钴含量迅速增加,镍含量也增加较快,继续增加 CO₂ 流量,杂质含量会增多。综合锰的沉淀率和碳化产物中钴、镍杂质的含量考虑,取最适宜的 CO₂ 流量为 0.9 L/min。

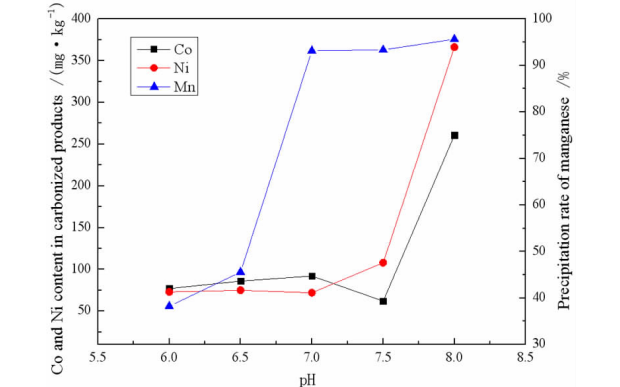


图 3 pH 对去除效果及锰沉淀率的影响
Fig. 3 Effect of pH on the removal effect and the precipitation rate of manganese

碳酸根离子浓度高,则溶液中碳酸根离子的过饱和度和越高,愈有利于碳化反应晶核的生成^[10],随着 CO₂ 流量的增加,碳酸根的浓度增高,碳酸锰沉淀过快,将 Co、Ni 离子包裹进沉淀中,使沉淀中的 Co、Ni 杂质含量升高。

2.2 pH 值的影响

常温下取锰含量为 50 g/L 的硫酸锰溶液 1 L,控制反应温度 25 ℃,反应时间 35 min,CO₂ 流量 0.9 L/min 不变,研究 pH 值对 MnSO₄ 中钴、镍净化效果及锰沉淀率的影响如图 3 所示。

由图 3 可知,随着 pH 值的不断提升,锰的沉淀率先迅速升高,在 pH 达到 6.9 时,锰的沉淀率趋于平缓。碳化产物中钴、镍杂质的含量在 pH6 ~ 7.5 之间变化平缓,在 pH 达到 7.5 之后,钴、镍杂质在碳化产物中的含量迅速上升。

由表 3 可知,碳酸锰在 pH 为 6.9 时达到沉淀平衡,继续增大 pH,锰的沉淀率几乎不再变化,因此锰的沉淀率在 pH 为 7 左右时才达到最佳值附近。当溶液的 pH 升高到 7.6、7.7 时,溶液碱性增强,CoCO₃、NiCO₃ 分别开始生成沉淀,随着 pH 的升高,CoCO₃、NiCO₃ 进入沉淀的量增多,因此杂质含量会迅速升高。

综合锰的沉淀率和碳化产物中钴、镍杂质的含量考虑,取最适宜的 pH 为 7.5。

2.3 反应温度的影响

常温下取锰含量为 50 g/L 的硫酸锰溶液 1 L,控制反应 pH = 7.5,反应时间 35 min,CO₂ 流量 0.9 L/min 不变,研究反应温度对 MnSO₄ 中钴、镍净化效果及锰沉淀率的影响如图 4 所示。

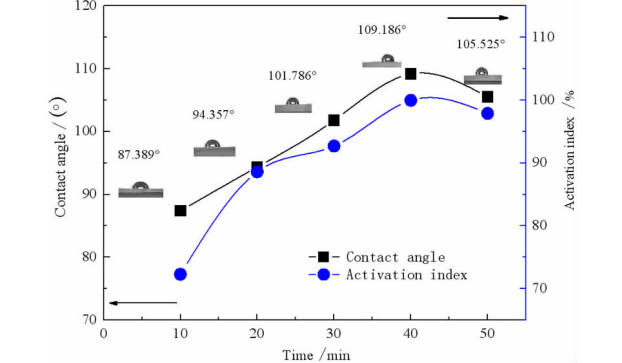


图 4 反应温度对净化效果的影响
Fig. 4 Effect of the reaction temperature on the purification effect

由图 4 可知,随着反应温度的升高,锰的回收率增加,当温度为 45 ℃ 时,锰的沉淀率最高达到 97.79%。

热力学角度分析可知,增加二氧化碳流量,溶液中

钴、镍杂质在碳化产物中的含量呈上升趋势。

从动力学角度分析,随着温度的升高,液体黏度减小,粒子布朗运动加快^[11],接触碰撞动能增加,晶体合并凝聚长大的趋势上升^[12], MnCO_3 、 CoCO_3 、 NiCO_3 的沉淀量均会增加,因此锰的沉淀率及沉淀中杂质的含量均会增加。在温度为 25 ℃ 时杂质的含量最低,综合考虑选择最适宜反应温度为 25 ℃。

2.4 反应时间的影响

常温下取锰含量为 50 g/L 的硫酸锰溶液 1 L,控制反应 pH=7.5,反应温度为 25 ℃,CO₂ 流量 0.9 L/min 不变,研究反应时间对 MnSO_4 中钴、镍净化效果及锰沉淀率的影响如图 5 所示。

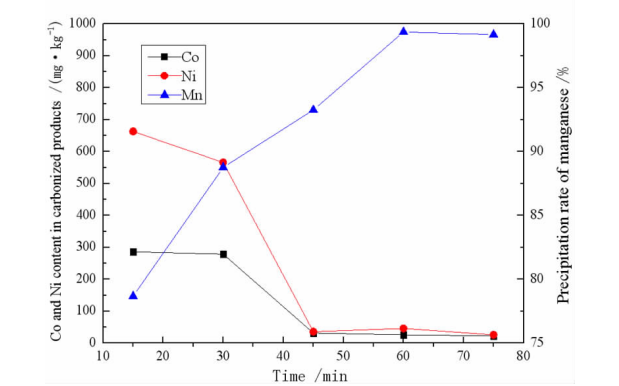


图5 反应时间对去除效果及锰沉淀率的影响
Fig. 5 Effect of reaction time on the removal effect and the manganese precipitation rate

由图 5 所知,随着反应时间的增加,锰的沉淀率升高,但在反应时间在 60 min 之后略微下降。碳化产物中钴、镍杂质的含量随着反应时间的增加呈现先下降的趋势,在 45 min 之后含量趋于平缓。且 60 min 时锰的沉淀率最高,故选择 60 min 为最适宜反应时间。

综合以上实验的最佳条件为应温度 25 ℃,溶液 pH 为 7.5,二氧化碳流量 0.9 L/min,反应时间 60 min,此条件下锰的回收率为 99.36%,碳化产物中 Co、Ni 的含量分别为 26 mg/kg 和 46 mg/kg。

3 碳化产物分析

在最适宜工艺条件下获得的碳化产物的 XRD 图如图 6 所示。

如图 6 所示,图中 MnCO_3 表现为强峰,说明产物中的 Mn 主要以 MnCO_3 的形式存在^[13],结晶度较好。还存在少量的 Ca、Mg 等杂质,且杂质主要以碳酸盐和硅酸铁钙的形式存在。

将碳化产物中的 Co、Ni、Ca、Mg 元素含量经 ICP 测定结果如表 5 所示。

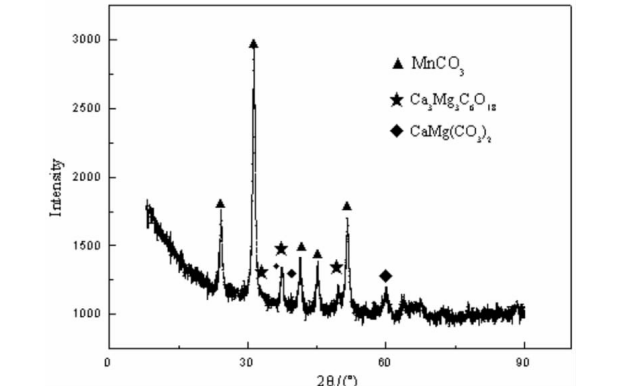


图6 碳化产物 XRD 图
Fig. 6 XRD pattern of carbonized products

表5 产物元素含量

Element	Ca	Mg	Co	Ni
Content/%	0.03	0.01	0.003	0.005

国家高纯碳酸锰 GB10503-89I 型标准中钴、镍含量的要求如表 6 所示。

表6 高纯碳酸锰质量指标

Element	GB10503-89 I	This method
Ca	≤0.03%	0.03%
Mg	≤0.02%	0.01%
Co	≤0.005%	0.003%
Ni	≤0.005%	0.005%

由表 5、表 6 可知,在最适宜的工艺条件下所得的碳化产品中,Co、Ni 含量仅为 0.003% 和 0.005%,比硫酸锰一次结晶产物分别降低了 0.031 29% 和 0.088 5%,符合高纯硫酸锰 GB10503-89 I 型品的标准。

4 结论

(1)实验确定了碳化法去除硫酸锰浸出液中 Co、Ni 的最适宜工艺条件为:反应温度 25 ℃,溶液 pH 为 7.5,二氧化碳流量 0.9 L/min,反应时间 60 min。

(2)碳酸锰完全沉淀时的理论 pH 值为 6.9,而 Co、Ni 杂质在 pH 大与 7.5 时会迅速增加,因此合理控制溶液反应的最终 pH 是此方法的关键。

(3)在最适宜的工艺条件下获得的产品中主要成分为碳酸锰,其中 Co、Ni 含量分别为 0.003% 和 0.005%,符合碳酸锰 GB10503-89 I 型品的标准,后续可将碳酸锰产品反溶成硫酸锰。较共沉淀法、物理吸附法、硫化物沉淀法等比,此方法获得的碳酸锰产品

中不会引入新的杂质,除杂更彻底、锰的沉淀率高且安全无污染。

参考文献:

[1] 郁先哲,李能学,宋金奎,等. 电解锰工业生产中硫酸锰的净化处理研究[J]. 无机盐工业,2017,49(6):50-52.

[2] 黄学杰. 锂离子电池及相关材料进展[J]. 中国材料进展,2010,29(8):46-52,36.

[3] 岳林. 高磷菱锰矿焙烧特性及焙烧—氨浸工艺研究[D]. 重庆:重庆大学,2016.

[4] 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.

[5] 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.

[6] 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.

[7] 宋玄,李裕. 碳酸镍的生产方法[J]. 无机盐工业,2014,46(1):55.

[8] 张志华,赵海涛. 碳酸钠沉淀法合成高纯碱式碳酸镍的热力学分析[J]. 金属材料与冶金工程,2013,41(2):22-25.

[9] 韩笑,朱继俊,孟凡兵,刘玉珠. 一种含锰废液制取高纯硫酸锰的方法:CN104445424A[P]. 2015-03-25.

[10] 李昌新,李秋月,喻源,钟宏,王帅. 以高硫锰矿制备电池用硫酸锰的净化除杂工艺研究[J]. 无机盐工业,2018,50(7):27-32.

[11] ALLEN RW. An improved method of removing dissolved ferric iron from iron-bearing solution; Australian Patent424,095[P]. 1970-05-15.

[12] AHMAD B J, CHENG WH, LOW W M, et al. Study on the removal of iron and manganese in groundwater by granular activated carbon [J]. Desalination,2005, 182(1): 347-353.

[13] 高昭伟. 二氧化锰深度净化硫酸锰溶液中钼的行为及机理研究[D]. 贵阳:贵州大学,2019.

Study on Removal of Cobal and Nickel from Manganese Sulfate Leaching Solution by Carbonization Method

CHEN Xiaoliang^{1,2}, WANG Haifeng^{1,2,3}, WANG Jiawei^{1,2,3}, ZHAO Pingyuan^{1,2,3}

1. College of Materials and Metallurgy, Guizhou University, Guiyang, Guizhou 550025, China;
2. Guizhou Provincial Key Laboratory of Metallurgical Engineering and Energy Saving, Guiyang 550025, China;
3. Research Technology Center of Manganese Materials for Battery of Guizhou Province, Tongren 554300, China

Abstract: The carbonization method was used to remove cobalt and nickel ions from the manganese sulfate solution. Mn^{2+} in the manganese sulfate solution was separated from the original solution in the form of manganese carbonate precipitation with the carbonizing agent of CO_2 , pH adjuster of NaOH. Then the precipitate was dissolved with sulfuric acid to remove impurities. The effects of CO_2 flow rate, reaction temperature, pH value and reaction time on the removal of cobalt and nickel ions were investigated. The optimal experimental conditions with the reaction temperature of 25 $^{\circ}C$, the solution pH of 7.5, the carbon dioxide flow rate of 0.9 L/min, and the reaction time of 60 min were adopted. Under these conditions, the content of cobalt and nickel in the carbonized product was reduced by 0.03129% and 0.0885% compared with the primary crystallization product of manganese carbonate. The remaining amounts were 0.003% and 0.005%, respectively, which was in line with the standard of high-purity manganese carbonate GB 10503-89 type I product.

Key words: carbonized method; manganese sulfate solution; cobalt-nickel; deep impurity removal

引用格式:陈晓亮,王海峰,王家伟,赵平源. 碳化法去除硫酸锰浸出液中钴、镍的研究[J]. 矿产保护与利用,2020,40(4):103-107.
Chen XL, Wang HF, Wang JW and Zhao PY. Study on removal of cobal and nickel from manganese sulfate leaching solution by carbonization method[J]. Conservation and utilization of mineral resources, 2020, 40(4): 103-107.