

# 富锰渣制备硫酸锰过程中除杂方法新探

贾云<sup>1</sup>, 原金海<sup>1</sup>, 谭世语<sup>2</sup>

(1. 重庆科技学院化学与生物工程学院, 重庆 400050; 2. 重庆大学化学化工学院)

**摘要:**研究了以富锰渣为原料, 经硫酸浸出制备硫酸锰的工艺过程中除杂方法。分别探讨了以  $MnO_2$ 、 $H_2O_2$ 、空气为氧化剂, 以  $NH_3 \cdot H_2O$ 、 $Ca(OH)_2$ 、富锰渣等为中和除杂剂, 控制 pH 在 5~6, 中和除杂温度为 50~60℃, 保温时间 1~1.5 h 情况下, 采用不同的除杂剂及除杂条件, 取得了不同的除杂效果。

**关键词:** 富锰渣; 酸浸; 硫酸锰

中图分类号: TQ137.1 文献标识码: A 文章编号: 1006-4990(2006)02-0045-03

## Removal of impurity in the production of $MnSO_4 \cdot H_2O$ from rich-manganese slag

Jia Yun<sup>1</sup>, Yuan Jinhai<sup>1</sup>, Tan Shiyu<sup>2</sup>

(1. The Department of Chemistry & Biology, Chongqing University of Science & Technology, Chongqing 400050, China

2. The College of Chemistry and Chemical Engineering of Chongqing University)

**Abstract:** The methods for the removal of impurity in the production of  $MnSO_4 \cdot H_2O$  from rich-Mn slag by  $H_2O_2$  leaching are studied. Taking  $MnO_2$ ,  $H_2O_2$  and air as oxidant respectively and  $NH_3 \cdot H_2O$ ,  $Ca(OH)_2$  and rich-Mn slag as neutralization agent, the impurity removal test is carried out under the following conditions: controlling pH 5~6, temperature 50~60℃, and heat keeping 1~1.5 h. The results show that using different neutralization agent and under different conditions, the impurity-removal efficiency is different.

**Key words:** rich-manganese slag; acid leaching; manganese sulfate

富锰渣历来是作为冶炼锰铁的原料<sup>[1]</sup>, 随着中国富锰渣生产的规模化发展, 其年产量已逼近 100 万 t 大关, 而当前钢铁行业不景气导致富锰渣销售受到一定限制。改变富锰渣用途单一、产品附加值相对较低的状况, 开发以富锰渣为原料的新产品, 提高富锰渣的资源利用率, 创造较高的经济效益已成为企业界的共同呼声。硫酸锰用途较广, 产品价值较高, 市场前景看好。但硫酸锰制备工艺过程中的除杂方法却没有得到较好的解决, 开展除杂质的方法研究具有重要意义。

## 1 实验原理

南方某厂的富锰渣成分见表 1。

制备硫酸锰的工艺过程是将该富锰渣中的锰用硫酸浸出, 浸出液中除含锰外还含有大量的铁、钙、硅、铝等杂质。采用沉淀法除铁等杂质前, 先加氧化剂将  $Fe^{2+}$  氧化成  $Fe^{3+}$ , 然后分别以  $NH_3 \cdot H_2O$ 、 $Ca(OH)_2$ 、富锰渣为中和除杂剂, 控制一定的 pH 及中和除杂温度、时间, 将铁、钙、硅、铝等杂质除去。

表 1 富锰渣成分表

成分	Mn	Fe	P	$SiO_2$	$Al_2O_3$	CaO	MgO	S
w/%	37.27	2.59	0.015	22.01	13.24	3.18	2.01	0.61

在浸取液的杂质中, 铁、铝的含量较高。因为铁、铝的氢氧化物的溶度积常数都较小, 所以主要考虑调节溶液的 pH, 使铝离子和铁离子水解生成沉淀分离除去。其氢氧化物沉淀的 pH 范围见表 2。由于  $Fe(OH)_3$  的溶度积常数比  $Fe(OH)_2$  的要小得多, 需将  $Fe^{2+}$  氧化成  $Fe^{3+}$  再进行沉淀。

表 2 铁、铝、锰的氢氧化物沉淀的 pH 范围<sup>[2]</sup>

氢氧化物	pH			
	开始沉淀	离子初始浓度 1 mol/L	沉淀完全离子浓度 $10^{-5}$ mol/L	沉淀开始溶解 完全
$Al(OH)_3$	3.3	4.0	5.2	7.8 10.8
$Fe(OH)_2$	6.5	7.5	9.7	13.5 -
$Fe(OH)_3$	1.5	2.3	4.1	14 -
$Mn(OH)_2$	7.8	8.8	10.4	14 -

要控制好 pH,使铁、铝水解生成沉淀,又不使锰损失,pH 应选定在 5~6。为破坏铁胶体,促进沉淀析出,需要保温一段时间,则 pH 可降到 4.5~5.5。

## 2 实验过程

### 2.1 将 $\text{Fe}^{2+}$ 氧化成 $\text{Fe}^{3+}$

将富锰渣酸浸液加热至 60 °C,分别用  $\text{MnO}_2$ 、 $\text{H}_2\text{O}_2$ 、空气为氧化剂将  $\text{Fe}^{2+}$  氧化成  $\text{Fe}^{3+}$ ,以酸性  $\alpha$ - $\alpha'$  联吡啶检测至无  $\text{Fe}^{2+}$ ,考察氧化剂的用量及反应情况。

酸浸滤液中,由于含有一定量的硅、铝,易形成凝胶影响过滤性能。因此,选择在 50 °C 下进行除杂,以避免凝胶的形成。

### 2.2 用氨水中沉淀除杂

实验所用中和剂为体积比 1:1 的氨水。取若干份相同滤液,分别在搅拌的情况下逐步加入不同量的氨水,溶液中出现大量沉淀,呈红褐色。

用精密 pH 试纸测定 pH。中和完毕,放入恒温槽中恒温静置,温度为 50~60 °C,时间 1~1.5 h。然后抽滤,滤饼用分离的滤液洗涤 2~3 次,用清水洗涤 1 次,洗涤温度控制在 50~60 °C。取样分析检测除杂效果。

### 2.3 用 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 中和沉淀剂除杂

取 200 mL 滤液若干份(500 g 富锰渣酸浸液为 3 300 mL),称取不同质量的  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,在 50~60 °C 下边搅拌边加入各份滤液中进行中和。中和完毕后保温静置 1~1.5 h,然后过滤,用分离的滤液洗涤滤饼 2~3 次,用清水洗涤 1 次,洗涤温度控制在 50~60 °C。取样分析检测除杂效果。

## 3 结果评价与讨论

### 3.1 氧化情况分析

#### 3.1.1 $\text{MnO}_2$ 为氧化剂

在加热到 50~60 °C 时反应仍比较慢,但  $\text{MnO}_2$  的用量要求不是很严格,加入过量也不会将  $\text{Mn}^{2+}$  氧化, $\text{MnO}_2$  可以用本工艺中的产品硫酸锰为原料来制备,这对降低成本无疑是有益的。

#### 3.1.2 $\text{H}_2\text{O}_2$ 为氧化剂

即使在常温下氧化速率也比较快,但也容易将  $\text{Mn}^{2+}$  氧化。且  $\text{H}_2\text{O}_2$  价格较高,故不宜采用。

#### 3.1.3 空气为氧化剂

适用于大规模生产,可以采用曝气的方式让酸浸液与空气充分接触,成本较低,但反应速率比较慢。

## 3.2 除杂情况分析

### 3.2.1 氨水除杂

当溶液 pH 控制在 5~6 时,对酸浸出来的杂质成分 Fe、Si、Al、Ca 等都有很好的去除效果。但是,氨水的加入使溶液中形成大量溶解度很高的硫酸铵,造成硫酸锰的后续结晶分离困难,使产品难以达标。从硫酸铵与硫酸锰的溶解度曲线(见图 1)也可以看出,在 40 °C 以上,硫酸锰与硫酸铵的分离效果要好些,40 °C 采用结晶法是难以分离的。又硫酸铵与硫酸锰的溶解度都比较高,且较接近,从其溶解度曲线可以推断氨水除杂是难以得到很高纯度的硫酸锰的,这与实验结论基本一致。

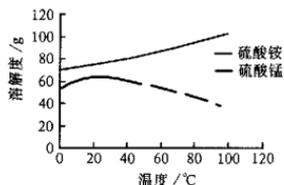


图 1 硫酸锰与硫酸铵溶解度曲线<sup>[7]</sup>

氨水除杂后的滤液在浓缩时析出大量无色针状晶体。该晶体不溶于冷水,加热后部分溶解。尽管氨水可以有效地去除富锰渣酸浸液带出的杂质,但其自身对体系的干扰使之难以与硫酸锰分离,因此,氨水不适合用于硫酸锰溶液的中和除杂。

### 3.2.2 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 除杂

$\text{Ca}(\text{OH})_2$  的加入量与除杂效果之间的关系见图 2、图 3。从图中可以看出  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  对硅、铝具有明显的去除效果,对铁的去杂比较彻底。 $\text{Ca}(\text{OH})_2$  加到 11 g 后,继续加入曲线基本走平,这是因为一方面杂质硅、铝已基本除净,再有就是  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  溶解度低,在溶液中饱和后继续加入的  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  没有起到作用。所以  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  的用量应当适当,否则既浪费又会产生大量的废物,也给有用组分的回收利用造成不利的影响。

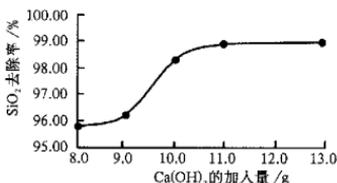


图 2  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  的加入量与  $\text{SiO}_2$  去除率的关系

用氢氧化钙作中和除杂剂时,产品质量可以达到要求,符合 GB8253—1987。但氢氧化钙、氧化钙、碳酸钙溶解度都不大,用其除杂时要达到规定的 pH,实际加入的碱量比计算量要多,相应产生的固体废物也多,成本升高。

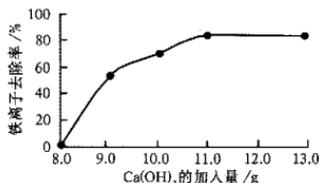


图3 Ca(OH)<sub>2</sub>的加入量与铁离子去除率的关系

实际工艺过程可以先采用一定量的富锰渣细粉(150 μm)作中和剂,调至 pH≈4,再采用 Ca(OH)<sub>2</sub>作中和除杂剂,则可以大大降低 Ca(OH)<sub>2</sub>的消耗,减少废渣的排放,降低成本。

通过实验由氨水和氢氧化钙除杂法制备的一水硫酸锰产品质量与标准比较见表3。

表3 由富锰渣制得的硫酸锰产品质量

项 目	w(MnSO <sub>4</sub> ·H <sub>2</sub> O)/w(Mn) %	w(As)/w(重金属) %	w(As)/w(重金属) % (以 Pb 计)/%物 w/%	水不溶 物 w/%	
标准(饲料级)	≥98.0	≥31.8	≤0.000 5	≤0.001 5	≤0.05
产品 I	60.3	20.1	-	-	-
产品 II	98.3	32.0	0.000 4	0.000 9	0.05

注:标准为 GB8253—1987; I 为氨水除杂, II 为氢氧化钙除杂。

### 3.2.3 CaCO<sub>3</sub>和 CaO 除杂

CaCO<sub>3</sub>、CaO 除杂及反应情况与 Ca(OH)<sub>2</sub>相近,均能得到合格的硫酸锰产品,这与文献[4]报道有些出入。

由 CaSO<sub>4</sub>的溶解度曲线(如图4)可以看出 CaSO<sub>4</sub>的溶解度是比较低的,在硫酸锰溶液浓缩到密度为 1.383 5 g/cm<sup>3</sup>时将晶体与母液分离,此时 CaSO<sub>4</sub>仍不会饱和析出,硫酸锰晶体中是不会夹带大量的 CaSO<sub>4</sub>的。

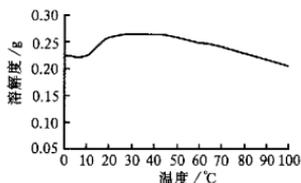


图4 硫酸钙(一水)的溶解度曲线<sup>[3]</sup>

### 3.2.4 MnCO<sub>3</sub>除杂

文献[4]介绍了采用 MnCO<sub>3</sub>为中和除杂剂,经实验表明除铁效果也不错,避免了杂质的引入,但 MnCO<sub>3</sub>用量大,生产成本高,若有企业能够内部生产自给,也是可以考虑的方法。

### 参考文献:

- [1] 于燕. 铁锰矿冶炼富锰渣实践[J]. 云南冶金, 1996, 5: 31—34.
- [2] 杭州大学化学系分析化学教研室. 分析化学手册(第二分册) 化学分析[M]. 北京: 化学工业出版社, 1982.
- [3] 实用化学手册编写组. 实用化学手册[M]. 北京: 科学出版社, 2000: 6.
- [4] 孟明权, 李春英, 梁兆昌, 等. MnSO<sub>4</sub>生产中除铁杂质方法探讨[J]. 河北化工, 1994(1): 23—24.

收稿日期: 2005—10—17

作者简介: 贾云(1957—), 男, 硕士, 副教授, 主要从事环境友好材料、高分子材料的研究。

联系方式: jiayunqc@163.com

## 三元体系阴极材料扩大生产

日本 Tanaka Chemical 公司将从事锂离子电池阴极材料的大量生产。随下一代阴极材料, 称之三元(钴、镍、锰)阴极材料产品的增加, 该公司于 2005 年 10 月完成扩产后, 生产能力将增加 2.6 倍。

该公司同时还成功开发了氢氧化钴(oxycobalt hydroxide)产品, 它的充填能力是普通钴系产品的 1.5 倍。因其制造过程简单, 并能满足电池装载设备节省空间增大能力的要求, 因此, 该公司决定将其工业化生产, 作为下一代产品。通

过扩大销售, 该公司希望能将其市场希望份额从目前的 20% 扩大到 30%, 并进一步增至 50%。

新的锂离子电池阴极材料, 2004 年销售量为 300 t, 公司希望扩大到 1 000 t/a 以上。加上传统产品, 公司的目标是使其销售量扩大一倍。从 2004 年的 2 370 t 增加到 2007 年的 5 000 t。

陶道敏译自 JCW, 2005, 46(2 325): 33