

锌阳极泥还原浸出液净化制备电池级硫酸锰

世仙果 赵天平 李云 张泽林 尹吉洪 李晓均
(云锡文山锌铜冶炼有限公司, 云南 文山 663700)

[摘要] 以湿法炼锌阳极泥还原浸出液为对象,采用铁矾法除钾钠、中和水解沉铁、氟化锰除钙镁、硫化氢除重金属、蒸发浓缩结晶方法制备电池级硫酸锰(合格品),并进行单因素实验,考察了分步净化除杂工艺条件的影响。结果表明,在铁与钾+钠物质的量比为5、中和水解沉铁 pH=4.0、氟化锰过量系数1.4、硫化氢用量0.2 mol、温度60~97℃条件下,溶液中钾、钠、钙、镁浓度均低于60 mg/L,铁离子浓度小于1 mg/L,重金属铅、锌等离子浓度均小于5 mg/L;该溶液经水浴搅拌4~6 h后蒸发结晶,所得结晶产物在105℃下烘烤12 h,即可得到一水硫酸锰产品,其化学成分达到标准要求,其XRD和SEM-EDS结果表明一水硫酸锰纯度高,颗粒分布较为集中,表面粗糙但无絮状物。

[关键词] 还原浸出液;净化除杂;硫酸锰

[中图分类号] TF803.25

[文献标志码] A

[文章编号] 2097-2423(2024)04-0039-07

DOI:10.19610/j.cnki.cn10-1873/tf.2024.04.007

0 前言

随着传统资源储量逐渐降低,新能源已成为推动人类可持续发展的重要能源^[1],尤其以锰系产品作为正极材料的锂离子电池是当下最重要的新型能源之一^[2-3]。高纯硫酸锰是制备电池正极材料的重要原料和基础原料^[4-5],因此从含锰资源中回收利用并制备高纯硫酸锰极具重要意义^[6]。

我国锌冶炼以湿法炼锌为主,其主要工艺过程为焙烧-浸出-净化-电积。为确保硫化锌精矿中的锌尽可能完全浸出,通常向精矿中加入适量的二氧化锰,导致锌电解废液中锰离子浓度较高,该部分锰离子在阳极附近被氧化为二氧化锰,脱落沉淀在锌阳极泥中;另外,铅-银阳极板也会发生反应而剥落,导致锌电解阳极泥中还含有铅和银。

大部分湿法炼锌厂将锌电解阳极泥返回浸出过程利用,但存在有价金属回收率低、系统溶液中锰离子含量偏高影响电解过程等问题。国内研究者通常利用浮选-重选或磁选的物理方法回收锌阳极泥中的锰、铅和银^[7],或利用二氧化锰的强氧化性,将其与还原剂反应后进行酸浸,得到硫酸锰浸出液和浸出渣^[8-11],浸出渣可通过火法熔炼回收铅和银,浸出液则经净化除杂后制备一水硫酸锰。

目前,硫酸锰生产方法按原料不同可分为菱锰矿法、软锰矿法和副产品回收法^[2],但本质均是采用硫酸浸出得到硫酸锰溶液。粗硫酸锰溶液中一般含有 K^+ 、 Na^+ 、 Fe^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Zn^{2+} 等杂质,而高纯硫酸锰溶液对杂质含量有明确限值要求,其中 Fe^{2+} 、 Zn^{2+} 质量分数需小于 1×10^{-5} , K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 质量分数需小于 5×10^{-5} ^[6]。硫酸锰溶液深度除杂方法主要有硫化法、结晶析出法、离子交换法、化学吸附法、高温结晶法和萃取法等^[12-14]。何雨林等^[15]利用硫酸盐溶解度差异,在温度180℃、保温8 h条件下,将工业级硫酸锰进行3次结晶纯化后得到电池级硫酸锰。谭力铭等^[16]用Versatic10萃取剂从分析纯硫酸锰浸出液中选择性萃取锰,锰萃取率为85.34%,反萃率为99.94%,反萃后液经活性炭吸附、浓缩结晶并干燥后,获得了电池级高纯硫酸锰产品。刘晗辉等^[17]在室温下对硫酸锰溶液进行氟化除杂后,控制结晶终点浆料浓度在1.514~1.563 g/mL,采用一次结晶法制得电池

[收稿日期] 2024-01-05

[作者简介] 世仙果(1995—),男,硕士,主要研究方向为湿法冶金。

[引用格式] 世仙果,赵天平,李云,等. 锌阳极泥还原浸出液净化制备电池级硫酸锰[J]. 绿色矿冶,2024,40(4): 39-45.

SHI Xianguo, ZHAO Tianping, LI Yun, et al. Preparation of battery grade manganese sulfate by purification of zinc anode slime reduction leaching solution [J]. Sustainable Mining and Metallurgy, 2024, 40(4): 39-45.

级硫酸锰晶体产品。王岳俊等^[18]采用不同形态 MnS 对工业级硫酸锰中的重金属净化除杂,净化后的溶液达到电池级硫酸锰的产品质量标准。上述研究方法均能得到电池级硫酸锰产品,但还存在高温结晶法能耗和成本高,萃取法尚处于理论阶段,同时仅对部分杂质的脱除进行研究等问题。

以工业级硫酸锰或锰电解液为原料制备高纯电池级硫酸锰已有专利报道,但有关湿法炼锌阳极泥还原浸出液净化除杂制备高纯硫酸锰的工艺流程却鲜见报道。因此,本文利用二氧化硫和水还原浸出

锌电解阳极泥,得到还原浸出液(粗硫酸锰溶液),然后采用分步沉淀的方法净化除去还原浸出液中的多种杂质,最终制备得到合格的电池级一水硫酸锰,同时为含锰溶液的净化除杂和高纯硫酸锰的工业制备提供依据。

1 实验部分

1.1 实验原料

锌电解阳极泥经 SO₂ 还原浸出后溶液的主要化学成分见表 1。

表 1 硫酸锰溶液主要化学成分

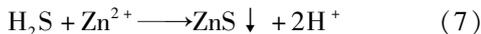
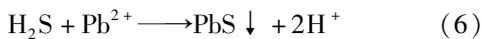
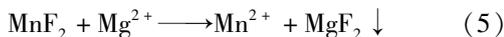
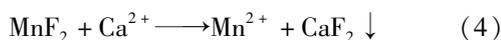
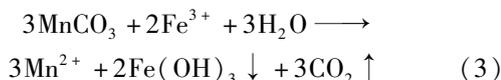
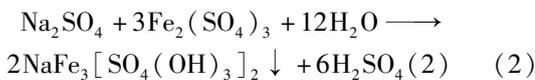
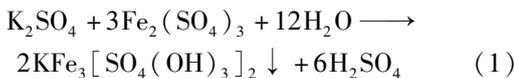
g/L

成分	H ₂ SO ₄	Fe	Zn	Ca	Mg	Mn	K	Na	Pb	Cd	Cu	As	Cl
含量	3.56	0.097	0.41	0.92	0.14	140.45	4.55	1.25	0.011	0.0003	0.0012	0.0046	0.025

由表 1 可知,锌电解阳极泥经 SO₂ 还原浸出后,溶液中含有 K⁺、Na⁺、Fe²⁺、Ca²⁺、Mg²⁺、Zn²⁺ 等,其中以 K⁺、Na⁺、Ca²⁺ 三种杂质离子的含量最高。

1.2 实验原理及方法

实验净化步骤为:铁矾法除钾钠、中和水解沉铁、氟化锰除钙镁和硫化氢除重金属。主要化学反应见式(1)~(7)。



实验方法:量取固定体积还原浸出液(粗硫酸锰溶液)放置于数显恒温水浴锅(HH-1,国华仪器制造有限公司)中,加入碳酸锰(AR,纯度 > 99.95%)中和余酸。当溶液温度升至预设温度时加入硫酸铁(AR, Fe > 21%)除钾、钠,用真空泵(2XZ-4,上海力辰邦西仪器科技有限公司)趁热过滤后加入碳酸锰,调节溶液 pH 值中和沉铁,生成的 Fe(OH)₃ 可吸附残留的钾、钠离子,固液分离后取滤液加热至预设温度,并加入氟化锰脱除钙、镁,待反应完全后通入硫化氢气体脱除重金属,固液分离后滤液经水浴加热搅拌 4~6 h 再蒸发结晶得一水硫

酸锰,接着在 105 ℃ 恒温干燥箱(DHG-9030A,上海一恒科学仪器有限公司)内烘烤 12 h,最后制样送分析化验中心。

1.3 工艺流程

实验所用工艺流程如图 1 所示。

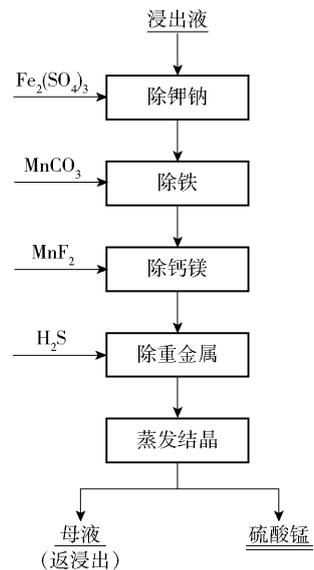


图 1 浸出液净化除杂流程

1.4 分析检测方法

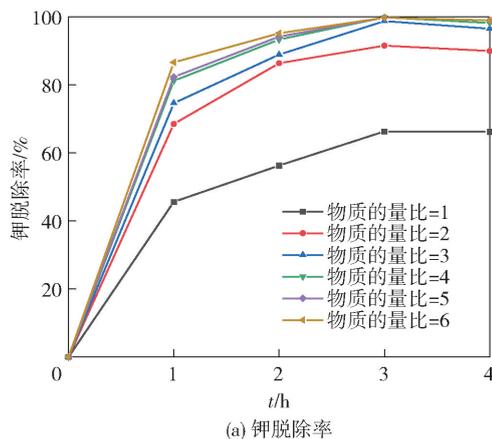
利用电感耦合等离子体发射光谱仪(型号: ICP-OES 7000)分析溶液及硫酸锰产品化学成分,利用 X 射线衍射仪(XRD)(型号: D/max-2200)和扫描电子显微镜(SEM-EDS)(型号: TESCAN MIRA4)表征一水硫酸锰结晶中元素分布、形貌特征。

2 结果与讨论

2.1 钾、钠的脱除

2.1.1 铁与钾 + 钠的物质的量比对钾、钠脱除效果的影响

在反应温度 95 ℃、溶液 pH 值 2.0、搅拌速度



200 r/min 条件下,考察铁与钾 + 钠的物质的量的比对钾、钠脱除率的影响,结果如图 2 所示。

由图 2 可知,随着物质的量的比的增大和反应时间的延长,钾、钠脱除率均呈现逐渐升高趋势。随着硫酸铁添加量增大,溶液中 Fe^{3+} 浓度升高,钾、钠脱除效率明显上升,且由于溶液中钾离子的初始含

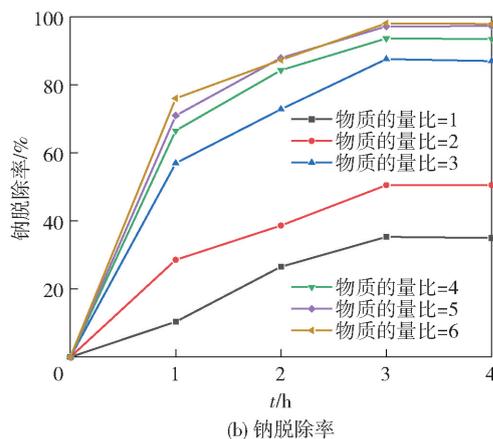


图 2 铁与钾 + 钠物质的量的比对钾、钠脱除率的影响

量更大,有利于反应(1)向右进行,因此黄钾铁矾沉淀速率明显大于黄钠铁矾沉淀速率。当物质的量的比由 1 增至 3、反应时间 3 h 时,钾脱除率为 98.81%,钠脱除率为 87.63%;继续增大铁与钾 + 钠的物质的量的比,钾、钠脱除率曲线均趋于平缓,但当物质的量的比增至 5 时,钠脱除率基本达到最大值 97.32%。同时,当反应时间延长至 4 h 时,钾、钠脱除率保持恒定且略微下降,可能是生成少量的氢氧化铁胶体吸附于铁矾晶体表面,抑制其生长^[19-20]。由于除钾、钠过程中采用碳酸锰调节溶液 pH 至 2.0,溶液中锰离子浓度增加 2 g/L 左右。综合考虑,取铁与钾 + 钠的物质的量的比为 5。

2.1.2 温度对钾、钠脱除效果的影响

在铁与钾 + 钠的物质的量的比 5、溶液 pH 值 2.0、搅拌速度 200 r/min、反应时间 3 h 的条件下,考察反应温度对钾、钠脱除率的影响,结果如图 3 所示。

由图 3 可知,随着温度升高,钾、钠脱除率逐渐增大;当温度为 97 ℃时,钾脱除率为 98.33%,钠脱除率为 95.32%。从化学热力学和动力学角度分析,温度升高,物质反应活性增强,化学反应速率增大,从而加快形成黄钾铁矾和黄钠铁矾,且黄钾铁矾热力学趋势和动力学速率较黄钠铁矾更大^[21],则在相同实验条件下钾脱除率更高。继续升高温度,反应曲线基本保持恒定,即钾、钠脱除率基本达到最大

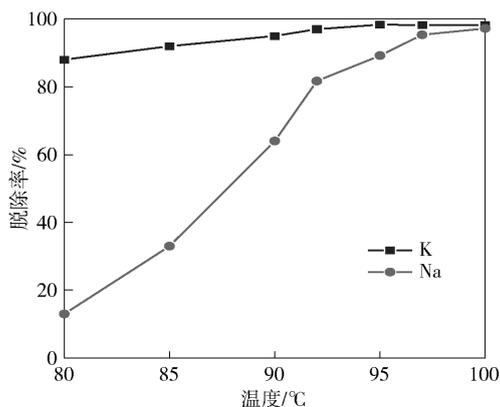


图 3 温度对钾、钠脱除率的影响

值,因此反应温度选择为 97 ℃。

2.2 中和沉铁

2.2.1 溶液初始 pH 值对铁沉淀的影响

在反应温度 90 ℃、搅拌速度 200 r/min、反应时间 3 h 的条件下,考察溶液初始 pH 值对铁沉淀率的影响,结果如图 4 所示。

由图 4 可知,沉铁率随溶液初始 pH 值增大而逐渐升高。当 pH 值为 1.5 时,沉铁率为 1.58%,三价铁基本不水解,这是因为酸性环境下溶液中氢离子浓度较氢氧根离子浓度更大,难以促进三价铁水解;当 pH 值为 2.0 时,铁离子开始水解,沉铁率为 33.23%;继续增大 pH 值至 3.0,溶液中氢

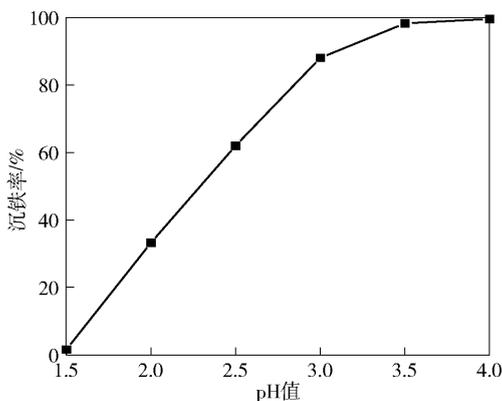


图4 初始 pH 值对铁沉淀的影响

氧根离子浓度增加,铁离子水解速度加快,沉铁率上升;当溶液初始 pH 值为 3.5 时,铁离子水解速度达到最大,为 98.23%,同时由于氢氧化铁的吸附作用,溶液中残留的钾、钠离子浓度进一步降低。本过程采用碳酸锰调节溶液 pH 值至 4.0,溶液中锰离子浓度增加 7~8 g/L。综合考虑,确定初始 pH 值为 4.0。

2.3 氟化锰除钙、镁

2.3.1 氟化锰过量系数对钙、镁沉淀效果的影响

在溶液温度 85 ℃、搅拌速度 200 r/min、溶液 pH 为 4.0、反应时间 2 h 的条件下,考察氟化锰过量系数对钙、镁沉淀效果的影响,结果如图 5 所示。

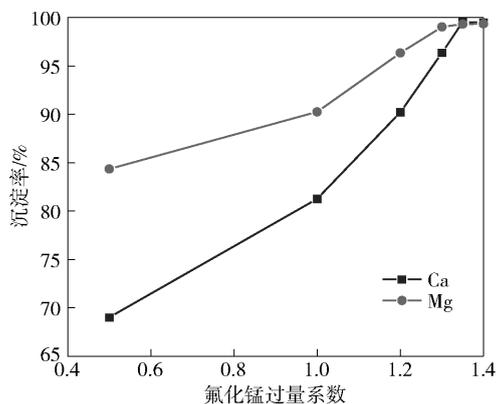


图5 氟化锰过量系数对钙、镁沉淀的影响

由图 5 可得,随着氟化锰过量系数不断增大,钙、镁沉淀效率逐渐提升;当氟化锰过量系数为 1.35 时,钙、镁沉淀率分别为 99.56%、99.33%;当氟化锰过量系数增至 1.4 时,钙、镁沉淀率分别为 99.56%、99.33%;继续增大氟化锰过量系数,钙、镁沉淀率基本恒定,同时可能造成溶液中氟离子过多的问题,且生产成本增高。综合考虑,选择氟化锰过量系数为 1.4。

2.3.2 反应温度对钙、镁沉淀效果的影响

在氟化锰过量系数 1.4、搅拌速度 200 r/min、溶液 pH 为 4.0、反应时间 2 h 的条件下,考察反应温度对钙、镁沉淀效果的影响,结果如图 6 所示。

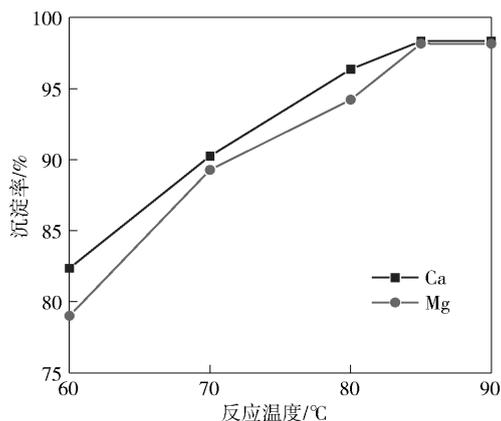


图6 反应温度对钙、镁沉淀的影响

由图 6 可得,钙、镁沉淀率随反应温度升高而逐渐增大,可能是温度升高使体系内的活化分子增加,提高分子间有效碰撞,使其相互集聚形成大颗粒沉淀,有效吸附溶液中的钙、镁离子,从而促进沉淀物的析出^[22-23]。当反应温度大于 85 ℃时,钙、镁沉淀率基本保持不变,分别为 98.34%、98.16%。综合考虑,选择反应温度为 85 ℃。

2.4 硫化氢除重属

2.4.1 硫化氢用量对铅、锌脱除的影响

在反应温度 55 ℃、搅拌速度 150 r/min、反应时间 1 h 的条件下,考察硫化氢用量对铅、锌脱除率的影响,结果如图 7 所示。

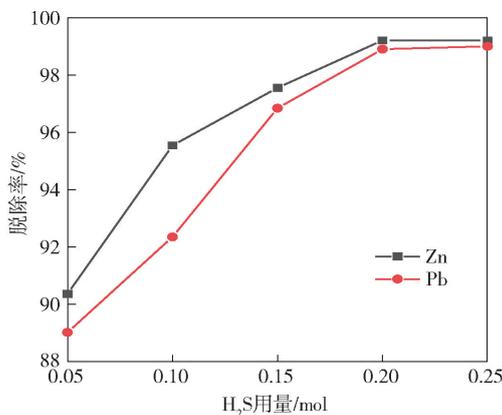


图7 硫化氢用量对铅、锌脱除率的影响

由图 7 可知,当硫化氢用量为 0.05 mol 时,铅、锌的脱除率分别为 89.02%、90.36%;随着 H₂S 用量逐渐增大,铅脱除速率基本保持匀速上升趋势,锌

脱除速率呈先急剧上升后缓慢增大趋势,两者脱除率在 H_2S 用量为0.2 mol时分别达到最大值,为98.91%、99.22%。继续增大硫化氢用量,铅、锌脱除率不变,即反应(6)和(7)达到动态平衡。综合考虑硫化氢的危险性,确定其最佳用量为0.2 mol。

2.4.2 温度对铅、锌脱除效果的影响

在硫化氢用量0.2 mol、搅拌速度150 r/min、反应时间1 h的条件下,考察温度对铅、锌脱除效果的影响,结果如图8所示。

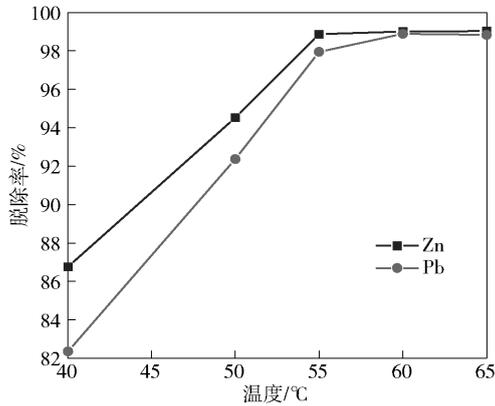


图8 温度对铅、锌脱除的影响

由图8可知,温度对铅、锌脱除率有显著影响,温度越高,铅、锌脱除率越大。当温度为40 °C时,铅、锌脱除率分别为82.36%、86.76%;当温度由40 °C增至55 °C时,铅、锌脱除速率均保持匀速上升趋势;当温度超过55 °C后,铅、锌脱除率达到最大值,分别为98.89%、99.01%。综合考虑,选择最佳温度为60 °C。

2.5 蒸发结晶

经过上述步骤处理后的硫酸锰溶液成分见表2。将其进行水浴加热搅拌4~6 h,直至溶液中基本无任何气味后再蒸发结晶,当蒸发量达到70%时停止,趁热抽滤,得到的固体在105 °C下烘干12 h,得到的一水硫酸锰产品化学成分及指标见表3。

由表3可知,经本实验方法得到的一水硫酸锰产品化学成分满足电池级合格品标准《电池用硫酸锰》(HG/T 4823—2015)要求。

2.6 硫酸锰产品表征

采用XRD和SEM-EDS对上述实验得到的一水硫酸锰产品进行表征,结果分别如图9和图10所示。

表2 除杂后硫酸锰溶液化学成分

元素	Mn	K	Na	Ca	Mg	Fe	Pb	Zn	Cu	Cd	As	Hg	F	Cl
含量	150.2	0.013	0.029	0.005	0.0009	0.0002	0.0012	0.003	0.0001	0.0001	0.00019	0.0001	0.42	0.025

表3 一水硫酸锰产品及质量指标

元素	Mn	K	Na	Ca	Mg	Fe	Pb	Zn	Cu
电池级(标准)	31.80	0.01	0.01	0.02	0.02	0.002	0.0015	0.002	0.002
产品	31.85	0.01	0.009	0.01	0.02	0.0012	0.0012	0.0018	0.002
元素	Cd	Hg	As	F	Co	Ni	水不溶物	pH	Si
电池级(标准)	0.001	—	0.0001	0.10	0.005	0.005	0.1	4.5~6.5	—
产品	0.001	—	—	0.12	—	—	—	5.2	—

由图9可知,一水硫酸锰呈浅粉红色;与标准图谱进行比对可知,样品中主要物相是硫酸锰,基本没有杂质相;图谱衍射峰较为尖锐,表明生成物的晶型良好。

由图10可知,硫酸锰颗粒分布集中,少部分凝聚在一起成为团聚体,颗粒表面粗糙但无絮状物。图中选取的(1)(2)(3)三个样点中仅有氧、硫和锰元素的高强度衍射峰,并无其他杂质的特征衍射峰。

结合XRD和SEM-EDS检测结果可知,锌电解阳极泥还原浸出液经过分步净化除杂,可得到纯度高、品质合格的电池级一水硫酸锰产品。

3 结论

锌电解阳极泥二氧化硫还原浸出溶液采用分步净化除杂,得到较为纯净的硫酸锰溶液,对此溶液水浴加热搅拌后再蒸发浓缩结晶,可产出一水硫酸锰产品,质量符合《电池用硫酸锰》(HG/T 4823—2015)合格品要求。溶液中的钾、钠离子通过铁矾法脱除,三价铁离子通过加入碳酸锰和水解沉淀脱除,钙、镁离子通过氟化锰沉淀脱除,重金属铅、锌等离子通过硫化氢沉淀脱除,结晶母液与还原浸出液混合后进行除杂,整个除杂过程未引入阳离子杂质,

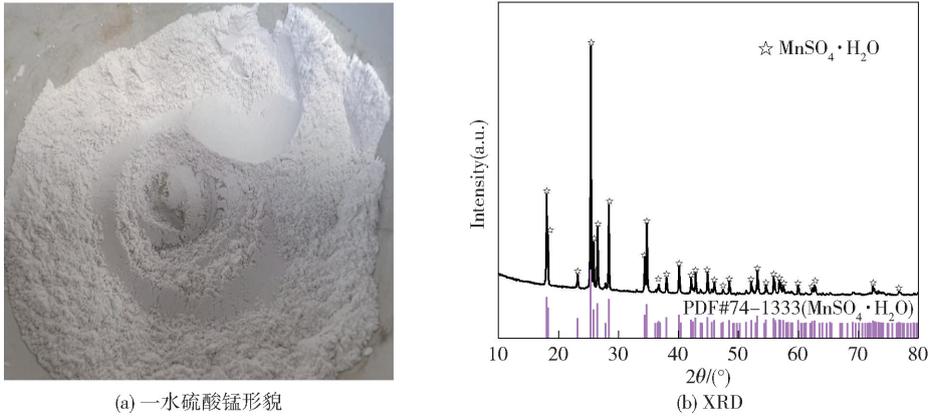


图9 产品的XRD图

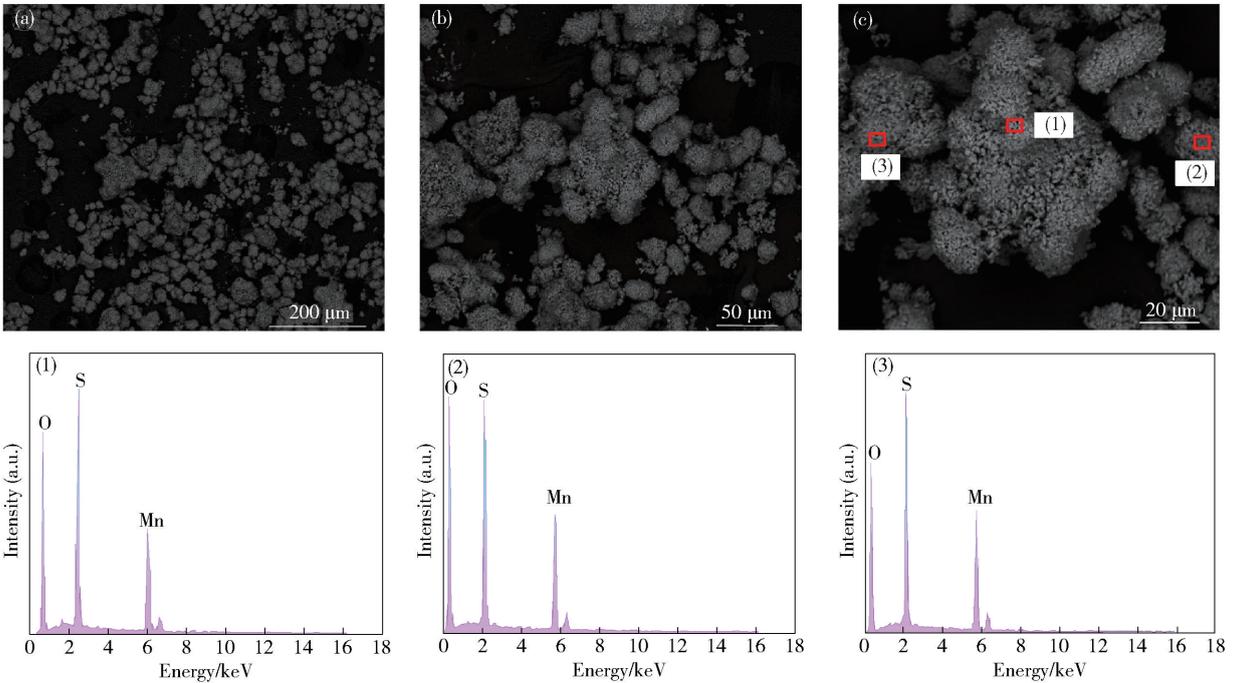


图10 硫酸锰的SEM-EDS图

无二次污染。

[参考文献]

[1] 严旺生. 中国锰矿资源与富锰渣产业的发展[J]. 中国锰业, 2008(1):7-11.

[2] 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.

[3] ZHANG W S, CHENG C Y. Manganese metallurgy review. Part I: Leaching of ores/secondary materials and recovery of electrolytic/chemical manganese dioxide[J]. Hydrometallurgy, 2007, 89(3-4):137-159.

[4] 廖兵,刘静,徐芬. 硫酸锰溶液电解制备二氧化锰技术研究进展[J]. 矿产综合利用, 2019(4):16-20,37.

[5] 梅晶. 用电解锌阳极泥制备电池级硫酸锰的工艺研究[D]. 长沙:中南大学, 2014.

[6] 何银晖,张海静,熊珊. $MnSO_4$ 溶液的净化及制备电池级高纯硫酸锰[J]. 湿法冶金, 2019, 38(5):380-384.

[7] 向平,冯其明,刘朗明,等. 物理方法从锌阳极泥中分离锰与铅银矿物工艺研究[J]. 矿冶工程, 2010, 30(4):54-57,64.

[8] 廖云军,梅光贵,刘荣义. 锌电解过程中减少锰离子贫化及对阳极泥返回利用的研究[J]. 中国锰业, 1999(1):33-36.

[9] 沈慧庭,覃华,黄晓毅,等. 某含锰冶金渣中锰和铅的综合回收研究[J]. 金属矿山, 2009(6):171-176.

[10] 向平,冯其明,钮因健,等. 硫化铅还原硫酸浸出锌

- 电解阳极泥中二氧化锰的试验研究[J]. 湖南有色金属, 2010, 26(1):19-23,66.
- [11] 向平, 冯其明, 刘伟祺, 等. SO_2 还原浸出锌电解阳极泥中 MnO_2 的试验研究[C]//第五届全国选矿年会论文集. 2010:168-170.
- [12] 宋瀚文, 张辉, 宋达, 等. 硫酸锰制备工艺研究进展[J]. 盐科学与化工, 2023, 52(2):10-12.
- [13] 孙静静, 丁桑岚, 吴敏. 硫酸锰溶液的净化除重金属研究[J]. 四川化工, 2013, 16(6):9-11.
- [14] 邢学永, 宁顺明. 硫酸锰溶液净化技术研究现状与分析[J]. 云南冶金, 2015, 44(6):22-26.
- [15] 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.
- [16] 谭力铭, 胡慧萍, 廖俊梅, 等. 溶剂萃取法制备电池级高纯硫酸锰[J]. 有色金属(冶炼部分), 2014(9):62-65.
- [17] 刘哈辉, 明宪权, 黄炳行, 等. 电池级硫酸锰制备的中试研究[J]. 中国锰业, 2020, 38(6):22-27.
- [18] 王岳俊, 王维娜, 刘易伦, 等. 硫酸锰溶液深度除重金属制备电池级硫酸锰[J]. 有色金属(冶炼部分), 2020(11):79-84.
- [19] 马菲菲, 展宗波. 湿法炼锌电解阳极泥综合利用及 Mn^{2+} 的控制[J]. 中国有色冶金, 2022, 51(3):112-116.
- [20] 耿萌, 胡文立, 陈梦琴, 等. 黄钾铁矾法去除溶液中 Fe^{3+} 的动力学[J]. 湿法冶金, 2016, 35(3):201-204.
- [21] 邹学功. 黄钾铁矾除铁理论分析[J]. 冶金丛刊, 1998(6):18-20,15.
- [22] 苏莎, 楚广, 吴洲华, 等. 硫酸锰溶液中去除钙镁杂质工艺研究[J]. 湖南有色金属, 2016, 32(2):57-61.
- [23] 孙丽娜. 新型锰渣浆液同时脱除 PH_3 和 H_2S 研究[D]. 昆明:昆明理工大学, 2019.

Preparation of Battery Grade Manganese Sulfate by Purification of Zinc Anode Slime Reduction Leaching Solution

SHI Xianguo, ZHAO Tianping, LI Yun, ZHANG Zelin, YIN Jihong, LI Xiaojun
(Yunxi Wenshan Zinc Indium Smelting Co., Ltd., Wenshan 663700)

Abstract: Aiming at the reduction leaching solution of zinc anode slime in wet zinc smelting, battery grade manganese sulfate (qualified product) was prepared by iron jarosite method to remove potassium and sodium, neutralization and hydrolysis to precipitate iron, manganese fluoride to remove calcium and magnesium, hydrogen sulfide to remove heavy metals, and evaporation-concentration-crystallization method. The single factor experiment was carried out to investigate the influence of step-by-step purification process conditions. The results showed that the concentration of potassium, sodium, calcium and magnesium in the solution was less than 60 mg/L, the concentration of iron ion was less than 1 mg/L, and the concentration of heavy metal lead and zinc was less than 5 mg/L under the conditions of the molar ratio of iron to potassium and sodium was 5, the pH of neutralization hydrolysis precipitation of iron was 4.0, the excess coefficient of manganese fluoride was 1.4, hydrogen sulfide dosage was 0.2 mol, and the temperature was 60-97 °C. The solution was stirred in a water bath for 4-6 h and then evaporated and crystallized. The obtained crystal product was baked at 105 °C for 12 h to obtain a manganese sulfate monohydrate product. Its chemical composition meets the standard requirements. The product was characterized by XRD and SEM-EDS. The results show that manganese sulfate monohydrate has high purity, concentrated particle distribution, rough surface but no floccules.

Key words: reduction leaching solution; purification and impurity removal; manganese sulfate