



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 114212828 A

(43) 申请公布日 2022. 03. 22

(21) 申请号 202111677616.9

(22) 申请日 2021.12.31

(71) 申请人 湖南烯富环保科技有限公司
地址 413414 湖南省益阳市桃江县灰山港工业集中区创业大道

(72) 发明人 郝江楠 黄琳 黄远平 周向清

(74) 专利代理机构 长沙市融智专利事务所(普通合伙) 43114

代理人 盛武生

(51) Int. Cl.

C01G 45/10 (2006.01)

权利要求书2页 说明书12页 附图1页

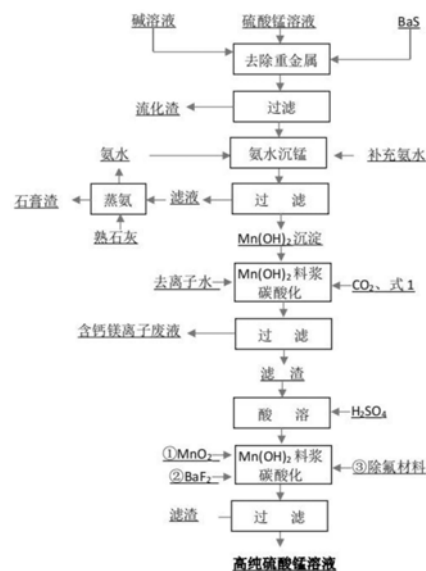
(54) 发明名称

一种硫酸锰溶液除杂方法

(57) 摘要

本发明属于冶金领域,具体涉及一种硫酸锰溶液除杂工艺,例如,将硫酸锰溶液用BaS除重金属,随后沉淀处理得到氢氧化锰沉淀,再往氢氧化锰料浆中加入 $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}(\text{R})-\text{COOM}$ 并通入二氧化碳协同

深度去除其中的钙和/或镁,制得高质量的锰产品。本发明不仅可以得到高纯的硫酸锰溶液,而且由于创新性采用了廉价易行的碳酸化钙、镁分离方式,避免了传统方法需要加入大量氟离子除钙镁、后续又需要去除溶液中氟离子而产生大量含氟渣的问题,也是的本发明的环保行、经济性与社会效益显著。



1. 一种硫酸锰溶液的除杂方法,其特征在于,采用BaS对硫酸锰溶进行第一段除杂反应,脱除其中的杂质a,得到处理后的硫酸锰溶液;

所述的杂质a为重金属杂质。

2. 如权利要求1所述的硫酸锰溶液的除杂方法,其特征在于,所述的杂质a为Pb、Co、Ni、Cd、As、Cu与Zn中的至少一种;

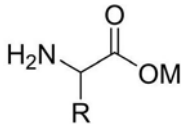
优选地,第一段除杂反应的起始溶液的pH为5.5-6;

优选地,硫化钡加入量为溶液中重金属离子总质量的15-20倍。

3. 如权利要求1或2所述的硫酸锰溶液的除杂方法,其特征在于,还包括对处理后的硫酸锰溶液进行第二段除杂处理的步骤,脱除其中的杂质b、或者杂质b和杂质c的混合杂质;所述的杂质b为钙离子、镁离子中的至少一种,所述的杂质c为Na、K、铵根离子中的至少一种;

第二段除杂步骤为:将处理后的硫酸锰溶液进行沉淀处理,得到氢氧化锰沉淀;

将包含氢氧化锰沉淀、式1化合物液相混合,得到浆液,向浆料中通入二氧化碳,进行第二段除杂处理,随后经固液分离,得到除杂后的氢氧化锰;



式 1

所述的R为H、烷基、羧基或取代的烷基;或R与所述的氨基环合成五元或六元环基;

所述的M为 H^+ 、 Na^+ 、 K^+ 或 NH_4^+ 。

4. 如权利要求3所述的硫酸锰溶液的除杂方法,其特征在于,沉淀反应的碱为氢氧化钠、氢氧化钾、氨水中的至少一种;

优选地,沉淀反应的终点10-11.5。

5. 如权利要求3所述的硫酸锰溶液的除杂方法,其特征在于,所述的烷基为C1~C10的直链或直链烷基;

优选地,所述的取代的烷基为含有1~3个取代基的C1~C10的直链或直链烷基;所述的取代基为羟基、C1~C4的烷氧基、氨酰基、酰胺基、羧基、巯基、C1~C4的烷巯基、苯基、取代苯基、五元杂环芳基、苯并五元杂环芳基、苯并六元杂环芳基或咪基;

优选地,所述的R为H、C1~C4的烷基、羟基取代的C1~C4的烷基或苯基取代的C1~C4的烷基。

6. 如权利要求3所述的硫酸锰溶液的除杂方法,其特征在于,式1化合物不低于理论反应量,优选为理论反应摩尔量的1~2倍;

优选地,所述的浆料中的溶剂为水,或者水和有机溶剂的混合溶剂,所述的有机溶剂例如可以是C1~C4的醇;

优选地,浆料中,溶剂和待处理氢氧化锰的重量比为1~10:1;

优选地,第二段除杂过程中,维持二氧化碳的气压为0.2-0.5MPa;

优选地,第二段除杂处理的时间为1-3h。

7. 如权利要求3~6任一项硫酸锰溶液的除杂方法,其特征在于,还包括对除杂后的氢

氧化锰进行第三段除杂步骤,脱除其中的杂质d;所述的杂质d为铁、铝、氟中的至少一种杂质;

第三段除杂步骤为:

将得到的除杂后的氢氧化锰用硫酸溶解,预先加入 MnO_2 ,随后加入 BaF_2 ,最后加入除氟剂,反应后经固液分离得到净化的硫酸锰溶液。

8.如权利要求7所述的硫酸锰溶液的除杂方法,其特征在于,硫酸的浓度为50-70%;

优选地, MnO_2 的加入量为纯化后的氢氧化锰的残留的铁的摩尔量的1.2~2.0倍;

优选地, MnO_2 处理阶段的终点pH为5.5-6。

9.如权利要求8所述的硫酸锰溶液的除杂方法,其特征在于, BaF_2 处理阶段的温度为70-95°C;

优选地, BaF_2 处理阶段, BaF_2 的添加浓度为0.1-0.5g/L;

优选地,除氟剂处理阶段,除氟剂的施用量为1~5g/L。

10.一种所述的硫酸锰溶液的处理方法,其特征在于,所述的硫酸锰溶液中包含重金属杂质,还包含钙、镁中的至少一种杂质离子;铁、铝中的至少一种杂质离子和氟离子杂质,其处理过程包括以下步骤:

步骤一:

将待处理的硫酸锰溶液pH值调整至5.5-6,然后加入硫化钡,搅拌反应后静置,使重金属元素以硫化物形式沉淀下来,过滤得到硫酸锰溶液A,硫化钡加入量为硫酸锰溶液中重金属离子总量的15-20倍;

步骤二:

在搅拌情况下,往硫酸锰溶液A中加入碱液,当溶液pH值达到10-11.5后停止碱液加入,过滤即得到氢氧化锰沉淀;

步骤三:

将氢氧化锰沉淀、式1化合物和水混合得浆液,然后往体系中通入二氧化碳1-3h、并维持体系压力0.2-0.5MPa,使氢氧化锰沉淀中的钙、镁以离子形态稳定进入溶液,从而实现氢氧化锰中钙镁的去除;

步骤四:

第1步:

将步骤(3)得到的氢氧化锰与 MnO_2 加入50-70%浓度的硫酸溶液中,控制终点pH值5.5-6,然后升温到70-95°C;

第2步:

往上述溶液中加入0.1-0.5g/L的 BaF_2 ,搅拌1-2h,使溶液中残留的钙镁以氟化物形式进入沉淀;

第3步:

即往上述溶液中加入3-5g/L的硫酸铝或者1-2g/L的商用除氟剂,搅拌1-2h,静置1-2小时;

最后过滤,即得到高纯硫酸锰溶液。

一种硫酸锰溶液除杂方法

技术领域

[0001] 本发明属于湿法冶金技术领域,特别是涉及一种硫酸锰溶液的除杂方法。

背景技术

[0002] 电池级硫酸锰是制备锂离子电池三元正极材料的主要原料之一,通常要求其中的K、Na、Ca、Mg含量不高于50ppm,Fe、Cu、Zn、Pb含量不高于10ppm,Cd含量不高于5ppm,As含量小于1ppm,F含量低于700ppm;另外,随着电动车补贴的退坡,也在迫使电池材料制造企业不断降成本。采用工业级硫酸锰制备电池级原料是一个低成本方案,但因为K、Na、Ca、Mg、Fe、Cu、Zn、Pb等元素在锰矿石中不可避免存在,特别是Ca、Mg是锰矿中的主要伴生元素,其理化性质与锰相似,因此,工业级硫酸锰中杂质含量高。

[0003] 为了去除硫酸锰溶液中的杂质,人们开发了很多方法。专利200910161306.4提供了一种硫酸锰与碳酸锰的循环提纯方法,但根据专利实施例可知,要获得50ppm以下硫酸锰必须经过多次循环,产生的废水量大;专利201010243859.7采用了四步除杂,由于用到了氟化锰,所以可以获得低钙镁产品;但从文献(苏莎,楚广,吴洲华,陈海清.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)研究可知,氟化锰必须达到一定倍数才可达到高的钙镁去除效果,他们研究发现,氟化锰加入倍数要在理论值的5倍才可以获得90%以上的钙镁去除效率,但这样势必会使得溶液中残留大量氟离子,如果除氟势必产生大量除氟渣。专利200910161306.4与2011010137708.3通过采用包括转化、沉淀、洗涤、溶解与精滤等工序的工艺得到了杂质含量达到电池级标准的硫酸锰产品,但同样由于没有专门工序除钙镁,导致这些工艺产品难以满足电池行业生产高品质正极材料的要求。专利201710552066.5提供了两级萃取-硫酸反萃制备电池级硫酸锰的方案,尽管工艺较简单,但存在萃取废水大等问题。论文“何银晖,张海静,熊珊.MnSO₄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”提供了一种硫酸锰溶液的净化工艺,主要包括黄钾铁矾法除K与Na、氧化法除铁、氟化锰除Ca与Mg以及硫化物除重金属等工序,尽管K、Na、Ca、Mg、Fe、Cu、Zn、Pb等杂质达到了很低,但溶液中氟离子没有去除,另外,流程长,过程复杂。专利201810016993.X提供了一种重结晶法去除硫酸锰中钙的方法,但重结晶法要使产品中钙镁达到高端电池材料标准难度较大;何雨林等(何雨林,李富杰,罗志虹,罗鲲.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)通过3次结晶纯化使硫酸锰中杂质含量达到了电池级标准,但多次结晶不仅能耗较大,而且严重影响硫酸锰的回收效率。分析前人已经开发的硫酸锰除杂技术可知,现有技术所存在的问题主要表现在要么工艺复杂、要么萃取废水与循环废水的排放量大、要么除杂后溶液中有毒元素氟含量高导致蒸发结晶设备易腐蚀并产生大量除氟渣、要么由于没有专门除钙镁工序导致产品难以应用于高端电池材料制造等问题。

发明内容

[0004] 本发明目的在于,提供一种硫酸锰溶液的深度除杂方法,旨在有效脱除硫酸锰中

的重金属、钙、镁、铁等杂质,获得高纯度硫酸锰溶液。

[0005] 本发明提供的一种硫酸锰溶液的除杂方法(实施方案A),采用BaS对硫酸锰溶进行第一段除杂反应,脱除其中的杂质a,得到处理后的硫酸锰溶液;所述的杂质a为重金属杂质。

[0006] 本发明中,利用BaS作为重金属除杂剂,其能够实现重金属以及除杂剂的协同沉淀,改善除杂效果,改善锰和重金属的选择性分离效果,另外,其不会引入杂质离子。

[0007] 所述的所述的杂质a为重金属元素的离子态杂质,所述的重金属杂质元素为Pb、Co、Ni、Cd、As、Cu与Zn中的至少一种;

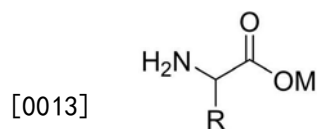
[0008] 优选地,第一段除杂反应的起始溶液的pH为5.5-6;

[0009] 优选地,硫化钡加入量为溶液中重金属离子总质量的15-20倍。

[0010] 方案A中,第一段除杂反应后,进行固液分离,使杂质a进入渣中,得到脱除有杂质a的处理后的硫酸锰溶液。需要说明的是,本发明所述的杂质脱除,指处理后的体系相较于处理前体系,其杂质含量得到下降。

[0011] 作为同一除杂构思,当所述的第一段处理后的硫酸锰溶液中还含有其他的杂质,可选择性地进一步进行后续除杂工艺,例如,本发明另一实施方案(实施方案B),还包括对第一段除杂处理后的硫酸锰溶液进行第二段除杂处理的步骤,脱除其中的杂质b、或者杂质b和杂质c的混合杂质;所述的杂质b为钙离子、镁离子中的至少一种,所述的杂质c为Na、K、铵根离子中的至少一种。所述的杂质b以及杂质c可以是起始的硫酸锰溶液引入,或者第一段除杂过程中引入。

[0012] 第二段除杂处理的步骤为:将第一除杂处理后的硫酸锰溶液进行沉淀处理,得到氢氧化锰沉淀;将氢氧化锰沉淀、式1化合物液相混合,得到浆液,向浆料中通入二氧化碳,进行第二段除杂处理,随后经固液分离,得到除杂后的氢氧化锰;



式 1

[0014] 所述的R为H、烷基、羧基或取代的烷基;或R与所述的氨基环合成五元或六元环基;

[0015] 所述的M为H⁺、Na⁺、K⁺或NH₄⁺。

[0016] 本发明中,钙和/或镁的杂质和锰会伴随沉淀,且杂质和氢氧化锰的物相性质类似,处理难度大。针对氢氧化锰和钙和/或镁杂质的选择性分离问题,本发明研究发现,在式1以及二氧化碳的辅助下,能够实现Mn和杂质如钙、镁的高选择性分离,有助于改善处理后的氢氧化锰的纯度,改善回收率。

[0017] 本发明所述的方案B中,所述的硫酸锰溶液还允许含有钠离子、钾离子、铵根离子中的至少一种杂质(可溶性杂质)。本发明中,针对该含有可溶性离子-非溶性杂质离子(钙离子和/或镁离子)类型的硫酸锰溶液,通过碱沉淀方式,可以实现锰离子、镁离子以及钙离子的同步沉淀,从而实现可溶性离子的除杂。所述的氢氧化锰沉淀中,杂质为杂质元素的氢氧化物物相,但不排除存在其他盐物相的情形。本发明中,创新地将含有钙、镁杂质的氢氧化锰沉淀进行式1辅助下的二氧化碳处理,如此能够选择性地溶出其中的钙、镁杂质,获得

高质量的氢氧化锰。

[0018] 本发明中,沉淀反应阶段的条件没有特别要求。例如,所采用的碱可以为氨水、氢氧化钠、氢氧化钾中的至少一种。沉淀反应的终点pH可以为10-11.5。

[0019] 沉淀反应后,通过本发明所述的式1化合物和二氧化碳辅助下进行除钙和/或镁工艺,获得高质量的氢氧化锰。

[0020] 本发明中,可将待处理的氢氧化锰和式1化合物用水进行分散,获得浆液,随后再向浆液体系中鼓入二氧化碳气体。

[0021] 所述的浆料中的溶剂为水,或者水和有机溶剂的混合溶剂,所述的有机溶剂例如可以是C1~C4的醇。

[0022] 本发明中,浆料中,待处理氢氧化锰与溶剂的比例没有特殊要求,只要所配浆料的流动性较好,便于搅拌和输送即可。考虑到处理效率,溶剂:氢氧化锰的比例可为1:1~10:1之间。

[0023] 本发明中,所述的式1的 α -氨基-羧酸结构和二氧化碳气体联合是改善氢氧化锰和杂质选择性分离的关键。

[0024] 本发明中,所述的式1中,所述的烷基为C1~C10的直链或直链烷基,进一步优选为C1~C4的烷基;

[0025] 优选地,所述的取代的烷基为含有1~3个取代基的C1~C10的直链或直链烷基;所述的取代基为羟基、C1~C4的烷氧基、氨酰基、酰胺基、羧基、巯基、C1~C4的烷巯基、苯基、取代苯基、五元杂环芳基、苯并五元杂环芳基、苯并六元杂环芳基或咪基。

[0026] 优选地,所述的取代的烷基为 R_1R_2-CH- ,其中,所述的R1为H、C1~C4的烷基;所述的R2为羟基、C1~C4的烷氧基、氨酰基、酰胺基、羧基、巯基、C1~C4的烷巯基、苯基、取代苯基、五元杂环芳基、苯并五元杂环芳基、苯并六元杂环芳基或咪基。

[0027] 优选地,所述的R为H、C1~C4的烷基、羟基取代的C1~C4的烷基或苯基取代的C1~C4的烷基;

[0028] 本发明中,所述的式1化合物的用量可根据杂质含量需求进行调整,例如,式1化合物不低于理论反应量;出于处理成本考量,式1化合物优选为理论反应摩尔量的1~2倍。所述的理论反应量指将待处理的氢氧化锰(指氢氧化锰沉淀)中的钙和/或镁杂质总量完全转化的理论摩尔量。优选地,式1化合物加入量为氢氧化锰中钙镁总质量的10-15倍。

[0029] 本发明中,在所述的式1基础上,进一步配合二氧化碳化学作用,有助于协同改善氢氧化锰和杂质物相的选择性分离。

[0030] 作为优选,维持二氧化碳的气压为0.2-0.5MPa;

[0031] 优选地,除杂处理的时间为1-3h。

[0032] 作为同一除杂构思,当所述的处理后的氢氧化锰中还含有其他的杂质,可选择性地进一步进行后续除杂工艺,例如,本发明领域实施方案(实施方案C),还包括对除杂后的氢氧化锰进行第三段除杂步骤,脱除其中的杂质d;所述的杂质d为铁、铝、氟中的至少一种杂质;

[0033] 步骤为:

[0034] 将得到的除杂后的氢氧化锰用硫酸溶解,预先加入 MnO_2 ,随后加入 BaF_2 ,最后加入除氟剂,反应后经固液分离得到净化的硫酸锰溶液。

[0035] 方案C中,所述的杂质可以是起始的硫酸锰溶液中引入,或者在处理过程中引入至处理后的氢氧化锰中。

[0036] 方案C中,硫酸的浓度为50-70%;

[0037] 优选地,方案C中, MnO_2 的加入量为纯化后的氢氧化锰的残留的铁的摩尔量的1.2~2.0倍;

[0038] 优选地,方案C中, MnO_2 处理阶段的终点pH为5.5-6;

[0039] 优选地,方案C中, BaF_2 处理阶段的温度为70-95℃;

[0040] 优选地,方案C中, BaF_2 处理阶段, BaF_2 的添加浓度为0.1-0.5g/L;

[0041] 优选地,方案C中,除氟剂处理阶段,除氟剂的施用量为1~5g/L。

[0042] 本发明更具体的硫酸锰溶液的深度除杂方法,所述的硫酸锰溶液中包含杂质a、b、c、d,其处理过程包括以下步骤:

[0043] 步骤(1):

[0044] 将待处理的硫酸锰溶液pH值调整至5.5-6,然后加入硫化钡,搅拌反应后静置,使重金属元素以硫化物形式沉淀下来,过滤得到硫酸锰溶液A,硫化钡加入量为硫酸锰溶液中重金属离子总量的15-20倍;

[0045] 步骤(2):

[0046] 在搅拌情况下,往硫酸锰溶液A中加入碱液,当溶液pH值达到10-11.5后停止碱液加入,过滤即得到氢氧化锰沉淀;

[0047] 步骤(3):

[0048] 将氢氧化锰沉淀、式1化合物和水混合得浆液,然后往体系中通入二氧化碳1-3h、并维持体系压力0.2-0.5MPa,使氢氧化锰沉淀中的钙、镁以离子形态稳定进入溶液,从而实现氢氧化锰中钙镁的去除;

[0049] 步骤(4):

[0050] 第1步:

[0051] 将步骤(3)得到的氢氧化锰与 MnO_2 加入50-70%浓度的硫酸溶液中,控制终点pH值5.5-6,然后升温到70-95℃;

[0052] 第2步:

[0053] 往上述溶液中加入0.1-0.5g/L的 BaF_2 ,搅拌1-2h,使溶液中残留的钙镁以氟化物形式进入沉淀;

[0054] 第3步:

[0055] 即往上述溶液中加入3-5g/L的硫酸铝或者1-2g/L的商用除氟剂,搅拌1-2h,静置1-2小时;

[0056] 最后过滤,即得到高纯硫酸锰溶液。

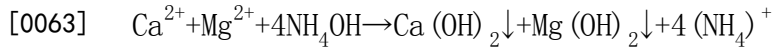
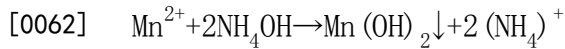
[0057] 本发明更优选的硫酸锰溶液的深度除杂方法,具体为:

[0058] 步骤(1):所述重金属去除:

[0059] 首先用碱将硫酸锰溶液pH值调整至5.5-6,然后加入硫化钡,搅拌反应1-2h、静置1-2h,使Pb、Co、Ni、Cd、As、Cu与Zn等重金属元素(以Me表达)以硫化物形式沉淀下来,过滤所得滤液进入加碱沉锰工序,硫化钡加入量为溶液中重金属离子总量的15-20倍。该步骤发生的反应是: $BaS+Me^{2+}+SO_4^{2-}\rightarrow MeS\downarrow+BASO_4\downarrow$ 。

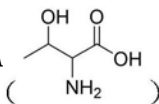
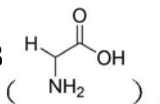
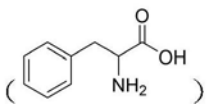
[0060] 步骤(2):所述加碱沉锰:

[0061] 在搅拌情况下,往步骤(1)处理后的硫酸锰溶液中加入浓度为6-10mol/L的碱液,当溶液pH值达到10-11.5后停止碱液加入,过滤即得到氢氧化锰沉淀。该步骤的主要反应例

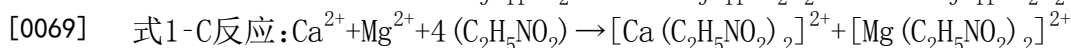
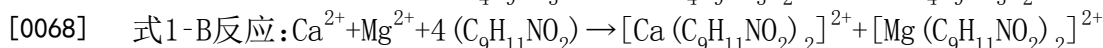
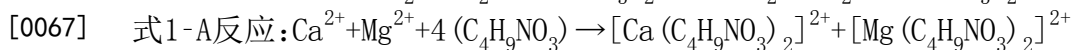
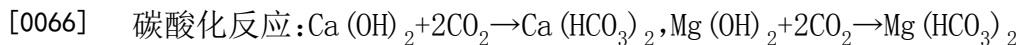


[0064] 步骤(3):所述氢氧化锰沉淀打浆碳酸化:

[0065] 将氢氧化锰沉淀与式1加入去离子水中,然后往体系中通入二氧化碳1-3h、并维持体系压力0.2-0.5MPa,使氢氧化锰沉淀中的钙、镁以离子形态稳定进入溶液,从而实现氢氧化锰

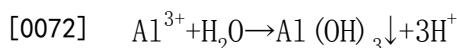
中钙镁的去除。所述式1化合物为式1-A 、式1-B 、式1-C 

中的一种,加入量为溶液中钙镁总质量的10-15倍。反应为:



[0070] 步骤(4):所述酸溶以及酸溶液的深度净化包括下述步骤:

[0071] ①将去除钙镁后氢氧化锰与需除杂溶液中铁离子摩尔量1.2~2.0倍的 MnO_2 加入50-70%浓度的硫酸溶液中,控制终点pH值5.5-6,然后升温到70-95℃,使溶液中的铁离子与铝离子成为沉淀,其主要反应有: $2Fe^{2+} + MnO_2 + 4H^+ \rightarrow 2Fe^{3+} + Mn^{2+} + 2H_2O$, $Fe^{3+} + H_2O \rightarrow Fe(OH)_3 \downarrow + 3H^+$



[0073] ②往上述溶液中加入0.1-0.5g/L的 BaF_2 ,搅拌1-2h,使溶液中残留的钙镁以氟化物形式进入沉淀,其主要反应有: $2BaF_2 + Ca^{2+} + Mg^{2+} + 2SO_4^{2-} \rightarrow 2BaSO_4 \downarrow + BaF_2 \downarrow + MgF_2 \downarrow$

[0074] ③往上述溶液中加入3-5g/L的硫酸铝或者1-2g/L的商用除氟剂,搅拌1-2h、静置1-2h,以去除溶液中残留氟离子,其主要反应: $3F^- + Al^{3+} \rightarrow AlF_3 \downarrow$, $Al^{3+} + H_2O \rightarrow Al(OH)_3 \downarrow + 3H^+$

[0075] 最后精密过滤过滤,即得到高纯硫酸锰溶液。

[0076] 有益效果

[0077] (1) 利用 BaS 来去除硫酸锰溶液中的重金属离子,不会导致杂质阳离子进入溶液,其原因是硫化钡在硫酸锰溶液中会水解成 H_2S 与 $Ba(OH)_2$,硫离子与Pb、Co、Ni、Cd、As、Cu与Zn等重金属元素形成硫化物沉淀的 PK_{sp} 均非常大,另外 $BaSO_4$ 的 PK_{sp} 也达到了9.96;

[0078] (2):加碱沉锰可实现氢氧化锰沉淀与溶液中K、Na、铵的分离;进一步在式1以及二氧化碳的辅助下,能够实现Mn和其中的杂质如钙、镁的高选择性分离,有助于改善处理后的氢氧化锰的纯度,改善回收率。如此不仅可以降低钙镁需要加大量氟化物去除、后续又要除氟这个工艺带来的烦恼,而且该方法没有环境污染,钙镁去除成本低。

[0079] (3) 结合氟化钡的微溶性 BaF_2 (BaF_2 的 1.84×10^{-7})与 $BaSO_4$ 的溶度积 1.08×10^{-10} (25℃)较氟化钡大的特点,在实现Cu、Pb、Zn、Ni、Co等重金属以及Ca、Mg深度去除的同时,还不会引入其他阳离子杂质(唯一引入的阳离子 Ba^{2+} 会以硫酸钡的形式沉淀),是本发明与其他

公知技术相比的一大优势。

[0080] (4) 利用Al与氟离子可形成难溶氟化铝,以及铝离子会在在pH5左右水解沉淀来对酸溶液进行深度去除游离的少量氟,使本发明拥有了克服了传统工艺会产生大量除氟渣的缺点。

附图说明

[0081] 图1本发明实施例的流程图

[0082] 下面结合附图对本发明的实施作进一步说明,但本发明并不受此限制。

具体实施方式

[0083] 参见图1。

[0084] 本发明提供一种硫酸锰溶液的深度除杂方法,主要包括硫酸锰溶液中的重金属去除、加碱沉锰、氢氧化锰沉淀料浆碳酸化、酸溶以及酸溶液的深度净化等步骤。

[0085] 所述重金属去除,指的是首先用碱将硫酸锰溶液pH值调整至5.5-6,然后加入硫化钡,搅拌反应1-2h、静置1-2h,使Pb、Co、Ni、Cd、As、Cu与Zn等重金属元素(以Me表达)以硫化物形式沉淀下来,过滤所得滤液进入加碱沉锰工序,硫化钡加入量为溶液中重金属离子总量的15-20倍。

[0086] 所述加碱沉锰是指,在搅拌情况下,往硫酸锰溶液中加入浓度为6-10mol/L的碱液,当溶液pH值达到10-11.5后停止碱液加入,过滤即得到氢氧化锰沉淀。

[0087] 所述氢氧化锰沉淀打浆碳酸化指的是将氢氧化锰沉淀与式1按(3-5):1的液固比(mL/g)一道加入去离子水中,然后往体系中通入二氧化碳1-3h、并维持体系压力0.2-0.5MPa,使氢氧化锰沉淀中的钙、镁以离子形态稳定进入溶液,从而实现氢氧化锰中钙镁的去除。所述式1加入量为溶液中钙镁总量的10-15倍。

[0088] 所述酸溶以及酸溶液的深度净化包括下述步骤:①将去除钙镁后氢氧化锰与需除杂溶液中铁离子摩尔量1.2~2.0倍的MnO₂加入50-70%浓度的硫酸溶液中,控制终点pH值5.5-6,然后升温到70-95℃,使溶液中的铁离子与铝离子成为沉淀;②往上述溶液中加入0.1-0.5g/L的BaF₂,搅拌1-2h,使溶液中残留的钙镁以氟化物形式进入沉淀;③往上述溶液中加入3-5g/L的硫酸铝或者1-2g/L的商用除氟剂,搅拌1-2h、静置1-2h,以去除溶液中残留氟离子。

[0089] 最后精密过滤过滤,即得到高纯硫酸锰溶液。

[0090] 本发明所述的碱指的是氨水、氢氧化钠或者氢氧化钾中的任意一种。

[0091] 实施例1,某企业软锰矿浸出工序的硫酸锰溶液深度除杂

[0092] 本实施例所采用的硫酸锰溶液来自某企业软锰矿浸出工序,其杂质含量见下表。

[0093] 表1实施例1所处理溶液中主要杂质含量(mg/L)

元素	Pb	Co	Ni	Cd	As	Cu	Zn
含量(mg/L)	0.011	53.3	96	5.7	1.8	6.4	27.5
元素	K	Na	Ca	Mg	Al	Fe	
含量(mg/L)	1830	483	575	376	13.2	4830	

[0095] 本实施例实验溶液为5000mL,其深度净化步骤如下:

[0096] 步骤(1):首先用氨水将硫酸锰溶液pH值调整至5.5-6,然后加入硫化钡20g(相当于溶液中Pb、Co、Ni、Cd、As、Cu与Zn等重金属重量之和的20倍),搅拌反应2h、静置2h后过滤,表2为步骤1所得溶液中杂质的情况,显然,硫化钡的加入可以使硫酸锰溶液中的重金属基本去除;并且,溶液中没有残留钡元素;铁离子降低了一半多,说明溶液中存在+3价的铁(+3铁离子在pH3.5~5时,几乎全部水解进入沉淀)

[0097] 表2步骤(1)处理后溶液中的主要杂质含量(mg/L)

[0098]	元素	Pb	Co	Ni	Cd	As	Cu	Zn	Ba
	含量(mg/L)	-	53.3	96	-	-	0.12	0.15	-
[0098]	元素	K	Na	Ca	Mg	Al	Fe		
	含量(mg/L)	1828	480	571	380	1.2	2155		

[0099] 步骤(2):在搅拌情况下,往硫酸锰溶液中加入浓度为6mol/L的氨水,当溶液pH值达到11-11.5后停止氨水加入,过滤即得到氢氧化锰沉淀;沉淀用热的去离子水洗涤,洗水与滤液合并,体积蒸发到5000mL,表3为步骤二处理后所得滤液中的杂质情况。显然,几乎全部K、Na均进入了滤液,而步骤(1)处理后液中的Ca、Mg及其它杂质几乎全进入了沉淀。

[0100] 表3步骤二处理后溶液中的主要杂质含量(mg/L)

[0101]	元素	Pb	Co	Ni	Cd	As	Cu	Zn	Ba
	含量(mg/L)	-	-	-	-	-	-	-	-
[0101]	元素	K	Na	Ca	Mg	Al	Fe		
	含量(mg/L)	1813	465	-	-	0.2	0.9		

[0102] 步骤(3),将步骤二所得氢氧化锰沉淀中加入去离子水中,去离子水中与氢氧化锰的液固比(mL/g)为3:1,然后加入式1-A(相当于溶液中钙镁总质量的11.6倍),然后往体系中通入二氧化碳、并维持体系压力0.4MPa,二氧化碳的通入2h后,立即过滤,并水洗滤饼;洗水与滤液合并,蒸发浓缩成5000mL。分析滤液可知,滤液中的Ca、Mg浓度分别为562mg/L与375mg/L,计算得到Ca、Mg的分离率分别为98.42%和98.68%。也就是说滤饼中还残留有微量的Ca、Mg,但大部分Ca、Mg均进入了溶液。该步骤不会损失Mn,Mn的回收率为100%。

[0103] 步骤(4),酸溶以及酸溶液的深度净化,具体包括下述步骤:①将去除钙镁后氢氧化锰与25g的MnO₂(相当于铁元素摩尔量的1.5倍)加入60%浓度的硫酸溶液中,控制终点pH值5.5-6,然后升温到70-95℃,溶液体积控制到5000mL;②往上述溶液中加入2.5g(相当于0.5g/L)的BaF₂,搅拌1.5h;③即往上述溶液中加入1g/L自制的除氟剂(制备方法见专利201810659493.8),搅拌1h,静置2小时;最后精密过滤过滤。表4为本发明处理后硫酸锰溶液中的杂质含量,显然,本发明所获得的硫酸锰溶液纯度相当高。

[0104] 表4实施例1处理所得溶液中主要杂质含量(mg/L)

[0105]	元素	Pb	Co	Ni	Cd	As	Cu	Zn
	含量(mg/L)	-	0.11	0.14	-	-	-	0.1
[0105]	元素	K	Na	Ca	Mg	Al	Fe	F
	含量(mg/L)	0.35	0.42	0.19	0.21	-	0.71	3.5

[0106] 实施例2,某企业软锰矿浸出工序的硫酸锰溶液深度除杂

[0107] 本实施例所采用的硫酸锰溶液来自某企业软锰矿浸出工序,与实施例1来自同一厂家,仅取样时间不同,其杂质含量见表5。

[0108] 表5实施例2所处理溶液中主要杂质含量(mg/L)

	元素	Pb	Co	Ni	Cd	As	Cu	Zn
[0109]	含量(mg/L)	0.008	61.2	89.7	6.9	0.9	7.9	24.3
	元素	K	Na	Ca	Mg	Al	Fe	
	含量(mg/L)	2134	571	631	234	11.0	6320	

[0110] 本实施例实验溶液为5000mL,其深度净化步骤如下:

[0111] 步骤(1),首先用氨水将硫酸锰溶液pH值调整至5.5-6,然后加入硫化钡20g(相当于溶液中Pb、Co、Ni、Cd、As、Cu与Zn等重金属重量之和的20倍),搅拌反应2h、静置2h后过滤,表6为步骤1所得溶液中杂质的情况,显然,硫化钡的加入可以使硫酸锰溶液中的重金属基本去除;并且,溶液中没有残留钡元素;铁离子降低了一半多,说明溶液中存在+3价的铁(+3铁离子在pH3.5~5时,几乎全部水解进入沉淀)

[0112] 表6步骤(1)处理后溶液中的主要杂质含量(mg/L)

	元素	Pb	Co	Ni	Cd	As	Cu	Zn	Ba
[0113]	含量(mg/L)	-	61.1	89.5	-	-	0.11	0.18	-
	元素	K	Na	Ca	Mg	Al	Fe		
	含量(mg/L)	2133	561	629	231	1.6	3160		

[0114] 步骤(2),在搅拌情况下,往硫酸锰溶液中加入浓度为6mol/L的氨水,当溶液pH值达到11-11.5后停止氨水加入,过滤即得到氢氧化锰沉淀;沉淀用热的去离子水洗涤,洗水与滤液合并,体积蒸发到5000mL,表3为步骤二处理后所得滤液中的杂质情况。显然,几乎全部K、Na均进入了滤液,而步骤(1)处理后液中的Ca、Mg及其它杂质几乎全进入了沉淀。

[0115] 表7步骤二处理后溶液中的主要杂质含量(mg/L)

	元素	Pb	Co	Ni	Cd	As	Cu	Zn	Ba
[0116]	含量(mg/L)	-	-	-	-	-	-	-	-
	元素	K	Na	Ca	Mg	Al	Fe		
	含量(mg/L)	2132	561	-	-	0.18	0.92		

[0117] 步骤(3),将步骤二所得氢氧化锰沉淀中加入去离子水中,去离子水中与氢氧化锰的液固比(mL/g)为3:1,然后加入式1-B(相当于溶液中钙镁总质量的14倍),然后往体系中通入二氧化碳、并维持体系压力0.4MPa,二氧化碳的通入2h后,立即过滤,并水洗滤饼;洗水与滤液合并,蒸发浓缩成5000mL。分析滤液可知,滤液中的Ca、Mg浓度分别为625mg/L与227mg/L,计算得到Ca、Mg的分离率分别为99.36%和98.27%。也就是说滤饼中还残留有微量的Ca、Mg,但大部分Ca、Mg均进入了溶液。该步骤不会损失Mn,Mn的回收率为100%。

[0118] 步骤(4),酸溶以及酸溶液的深度净化,具体包括下述步骤:①将去除钙镁后氢氧化锰与40g的MnO₂(相当于铁元素摩尔量的1.6倍)加入60%浓度的硫酸溶液中,控制终点pH值5.5-6,然后升温到70-95℃,溶液体积控制到5000mL;②往上述溶液中加入2.5g(相当于0.5g/L)的BaF₂,搅拌1.5h;③即往上述溶液中加入1g/L自制的除氟剂(制备方法见专利201810659493.8),搅拌1h,静置2小时;最后精密过滤过滤。表4为本发明处理后硫酸锰溶液中的杂质含量,显然,本发明所获得的硫酸锰溶液纯度相当高。

[0119] 表8实施例2处理所得溶液中主要杂质含量(mg/L)

[0120]	元素	Pb	Co	Ni	Cd	As	Cu	Zn
	含量(mg/L)	-	0.09	0.07	-	-	-	0.08
	元素	K	Na	Ca	Mg	Al	Fe	F
	含量(mg/L)	0.22	0.39	0.22	0.15	-	0.63	4.1

[0121] 实施例3,某企业软锰矿浸出工序的硫酸锰溶液深度除杂

[0122] 本实施例所采用的硫酸锰溶液来自某企业软锰矿浸出工序,来自与实施例1、2不同厂家,K、Na、Ca、Mg含量较实施例1、2更高,其杂质含量见表9。

[0123] 表9实施例3所处理溶液中主要杂质含量(mg/L)

[0124]	元素	Pb	Co	Ni	Cd	As	Cu	Zn
	含量(mg/L)	0.03	31.6	36.8	4.3	0.92	7.95	9.8
	元素	K	Na	Ca	Mg	Al	Fe	
	含量(mg/L)	3618	3657	3240	2134	0.9	2110	

[0125] 本实施例实验溶液为5000mL,其深度净化步骤如下:

[0126] 步骤(1),首先用氨水将硫酸锰溶液pH值调整至5.5-6,然后加入硫化钡9g(相当于溶液中Pb、Co、Ni、Cd、As、Cu与Zn等重金属重量之和的19.7倍),搅拌反应2h、静置2h后过滤,表10为步骤1所得溶液中杂质的情况,显然,硫化钡的加入可以使硫酸锰溶液中的重金属基本去除;并且,溶液中没有残留钡元素;铁离子降低了一半多,说明溶液中存在+3价的铁(+3铁离子在pH3.5~5时,几乎全部水解进入沉淀)

[0127] 表10步骤(1)处理后溶液中的主要杂质含量(mg/L)

[0128]	元素	Pb	Co	Ni	Cd	As	Cu	Zn	Ba
	含量(mg/L)	-	21.1	29.9	-	-	0.08	0.21	-
	元素	K	Na	Ca	Mg	Al	Fe		
	含量(mg/L)	3615	3654	3237	2130	0.8	965		

[0129] 步骤(2),在搅拌情况下,往硫酸锰溶液中加入浓度为6mol/L的氨水,当溶液pH值达到11-11.5后停止氨水加入,过滤即得到氢氧化锰沉淀;沉淀用热的去离子水洗涤,洗水与滤液合并,体积蒸发到5000mL,表3为步骤二处理后所得滤液中的杂质情况。显然,几乎全部K、Na均进入了滤液,而步骤(1)处理后液中的Ca、Mg及其它杂质几乎全进入了沉淀。

[0130] 表11步骤(2)处理后溶液中的主要杂质含量(mg/L)

[0131]	元素	Pb	Co	Ni	Cd	As	Cu	Zn	Ba
	含量(mg/L)	-	-	-	-	-	-	-	-
	元素	K	Na	Ca	Mg	Al	Fe		
	含量(mg/L)	3613	3653	-	-	0.21	0.8		

[0132] 步骤(3),将步骤二所得氢氧化锰沉淀中加入去离子水中,去离子水中与氢氧化锰的液固比(mL/g)为3:1,然后加入式1-A(相当于溶液中钙镁总质量的11倍),然后往体系中通入二氧化碳、并维持体系压力0.4MPa,二氧化碳的通入2h后,立即过滤,并水洗滤饼;洗水与滤液合并,蒸发浓缩成5000mL。分析滤液可知,滤液中的Ca、Mg浓度分别为3230mg/L与2127mg/L,计算得到Ca、Mg的分离率分别为99.78%和99.85%。也就是说滤饼中还残留有微量的Ca、Mg,但大部分Ca、Mg均进入了溶液。该步骤不会损失Mn,Mn的回收率为100%。

[0133] 步骤(4),酸溶以及酸溶液的深度净化,具体包括下述步骤:①将去除钙镁后氢氧

化锰与15g的MnO₂ (相当于铁元素摩尔量的2倍) 加入60%浓度的硫酸溶液中, 控制终点pH值5.5-6, 然后升温到70-95℃, 溶液体积控制到5000mL; ②往上述溶液中加入2.5g (相当于0.5g/L) 的BaF₂, 搅拌1.5h; ③即往上述溶液中加入1g/L自制的除氟剂 (制备方法见专利201810659493.8), 搅拌1h, 静置2小时; 最后精密过滤过滤。表12为本发明处理后硫酸锰溶液中的杂质含量, 显然, 本发明所获得的硫酸锰溶液纯度相当高。

[0134] 表12实施例3处理所得溶液中主要杂质含量 (mg/L)

[0135]

元素	Pb	Co	Ni	Cd	As	Cu	Zn
含量 (mg/L)	-	0.03	0.04	-	-	-	0.03
元素	K	Na	Ca	Mg	Al	Fe	F
含量 (mg/L)	0.12	0.12	0.19	0.14	-	0.53	2.1

[0136] 对比例1某企业软锰矿浸出工序的硫酸锰溶液的除杂

[0137] 本实施例所采用的硫酸锰溶液与实施例1相同, 具体成分见表1。

[0138] 步骤(1): 首先用氨水将硫酸锰溶液pH值调整至5.5-6, 然后加入九水合硫化钠 (与实施例1中BaS的摩尔量相同), 搅拌反应2h、静置2h后过滤, 表13为步骤(1) 所得溶液中杂质的情况, 显然, 此步骤中硫化钠的杂质去除效果与硫化钡相当; 但该步骤造成溶液中的含Na量进一步升高 (约升高1080mg/L), 而Na使用常规的处理方法很难去除, 这给硫酸锰溶液的深层除杂带来了巨大的困难。

[0139] 表13步骤(1) 处理后溶液中的主要杂质含量 (mg/L)

[0140]

元素	Pb	Co	Ni	Cd	As	Cu	Zn	Ba
含量(mg/L)	-	52.9	94.8	-	-	0.11	0.13	-
元素	K	Na	Ca	Mg	Al	Fe		
含量(mg/L)	1829	1560	570	381	1.22	2101		

[0141] 步骤(2): 在搅拌状态下, 向步骤(1) 所得硫酸锰溶液中缓缓加入70gMnF₂ (相当于Ca、Mg总摩尔量的5倍), 继续搅拌反应1h。此步骤极易形成胶体, 造成过滤过程非常困难。静置48h后, 过滤性能有所改善, 但也大大延长了总的工艺周期。同时, 该步骤引入了大量的F, 给进一步除杂带来了很大挑战。该步骤处理得到的溶液杂质含量见表14。

[0142] 表14步骤(2) 处理后溶液中的主要杂质含量 (mg/L)

[0143]

元素	Pb	Co	Ni	Cd	As	Cu	Zn	F
含量(mg/L)	-	52.8	94.8	-	-	0.10	0.14	4583
元素	K	Na	Ca	Mg	Al	Fe		
含量(mg/L)	1825	1558	65	51	0.2	2098		

[0144] 由此对比例可知, 传统处理方式难以得到杂质含量符合生产要求 (K、Na、Ca、Mg含量不高于50ppm, Fe、Cu、Zn、Pb含量不高于10ppm, Cd含量不高于5ppm, As含量小于1ppm, F含量低于700ppm) 的硫酸锰溶液; 且在传统工艺的除杂过程中往往会引入新杂质, 与此同时会产生固液分离困难的问题, 给实际生产应用带来了巨大的挑战。

[0145] 对比例2

[0146] 和实施例1相比, 区别仅在于, 步骤(3) 中, 未添加式1-A化合物, 步骤在于:

[0147] 本对比例所采用的硫酸锰溶液与实施例1相同, 具体成分见表1。

[0148] 步骤(1)与步骤(2):对比例2的步骤(1)与步骤(2)的操作方式与实施例(1)相同,得到的溶液杂质含量也与实施例1相同,具体含量见表3。

[0149] 步骤(3):将步骤(2)所得氢氧化锰沉淀中加入去离子水中,去离子水中与氢氧化锰的液固比(mL/g)为3:1,然后往体系中通入二氧化碳、并维持体系压力0.4MPa,二氧化碳的通入2h后,立即过滤,并水洗滤饼;洗水与滤液合并,蒸发浓缩成5000mL。分析滤液可知,滤液中的Ca、Mg浓度分别为157mg/L与106mg/L,计算得到Ca、Mg的分离率分别仅为27.50%和27.89%,不能实现钙镁与硫酸锰的良好分离。

[0150] 步骤(4),酸溶以及酸溶液的深度净化,具体包括下述步骤:①将去除钙镁后氢氧化锰与25g的MnO₂(相当于铁元素摩尔量的1.5倍)加入60%浓度的硫酸溶液中,控制终点pH值5.5-6,然后升温到70-95℃,溶液体积控制到5000mL;②往上述溶液中加入2.5g(相当于0.5g/L)的BaF₂,搅拌1.5h;③即往上述溶液中加入1g/L自制的除氟剂(制备方法见专利201810659493.8),搅拌1h,静置2小时;最后精密过滤过滤。表15为本发明处理后硫酸锰溶液中的杂质含量,显然,本发明所获得的硫酸锰溶液纯度不能够满足生产要求。

[0151] 表15对比例2处理所得溶液中主要杂质含量(mg/L)

[0152] 元素	Pb	Co	Ni	Cd	As	Cu	Zn
含量(mg/L)	-	0.13	0.15	-	-	-	0.12
元素	K	Na	Ca	Mg	Al	Fe	F
含量(mg/L)	0.33	0.37	319	271	-	0.75	7.23

[0153] 对比例3

[0154] 和实施例1相比,区别仅在于,步骤(3)中,未在二氧化碳辅助下进行,步骤为:

[0155] 本对比例所采用的硫酸锰溶液与实施例1相同,具体成分见表1。

[0156] 步骤(1)与步骤(2):对比例2的步骤(1)与步骤(2)的操作方式与实施例(1)相同,得到的溶液杂质含量也与实施例1相同,具体含量见表3。

[0157] 步骤(3):将步骤(2)所得氢氧化锰沉淀中加入去离子水中,去离子水中与氢氧化锰的液固比(mL/g)为3:1,然后加入式1-A(相当于溶液中钙镁总质量的11.6倍),搅拌反应2h后,立即过滤,并水洗滤饼;洗水与滤液合并,蒸发浓缩成5000mL。分析滤液可知,滤液中的Ca、Mg浓度分别为7mg/L与6mg/L,计算得到Ca、Mg的分离率分别仅为1.23%和1.57%,不能实现钙镁与硫酸锰的良好分离。

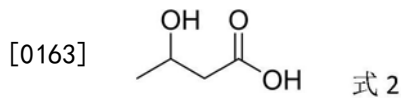
[0158] 步骤(4),酸溶以及酸溶液的深度净化,具体包括下述步骤:①将去除钙镁后氢氧化锰与25g的MnO₂(相当于铁元素摩尔量的1.5倍)加入60%浓度的硫酸溶液中,控制终点pH值5.5-6,然后升温到70-95℃,溶液体积控制到5000mL;②往上述溶液中加入2.5g(相当于0.5g/L)的BaF₂,搅拌1.5h;③即往上述溶液中加入1g/L自制的除氟剂(制备方法见专利201810659493.8),搅拌1h,静置2小时;最后精密过滤过滤。表16为本发明处理后硫酸锰溶液中的杂质含量,显然,本发明所获得的硫酸锰溶液纯度不能够满足生产要求。

[0159] 表16对比例2处理所得溶液中主要杂质含量(mg/L)

[0160] 元素	Pb	Co	Ni	Cd	As	Cu	Zn
含量(mg/L)	-	0.08	0.12	-	-	-	0.14
元素	K	Na	Ca	Mg	Al	Fe	F
含量(mg/L)	0.40	0.31	560	371	-	0.66	6.10

[0161] 对比例4

[0162] 和实施例1相比,区别仅在于,步骤(3)中,采用以下结构化合物替换式1-A。



[0164] 具体步骤为:

[0165] 本对比例所采用的硫酸锰溶液与实施例1相同,具体成分见表1。

[0166] 步骤(1)与步骤(2):对比例2的步骤(1)与步骤(2)的操作方式与实施例(1)相同,得到的溶液杂质含量也与实施例1相同,具体含量见表3。

[0167] 步骤(3):将步骤(2)所得氢氧化锰沉淀中加入去离子水中,去离子水中与氢氧化锰的液固比(mL/g)为3:1,然后加入式2所示物质(相当于溶液中钙镁总质量的11.6倍),然后往体系中通入二氧化碳、并维持体系压力0.4MPa,二氧化碳的通入2h后,立即过滤,并水洗滤饼;洗水与滤液合并,蒸发浓缩成5000mL。分析滤液可知,滤液中的Ca、Mg浓度分别为162mg/L与119mg/L,计算得到Ca、Mg的分离率分别仅为28.37%和31.32%,不能实现钙镁与硫酸锰的良好分离。

[0168] 步骤(4),酸溶以及酸溶液的深度净化,具体包括下述步骤:①将去除钙镁后氢氧化锰与25g的MnO₂(相当于铁元素摩尔量的1.5倍)加入60%浓度的硫酸溶液中,控制终点pH值5.5-6,然后升温到70-95℃,溶液体积控制到5000mL;②往上述溶液中加入2.5g(相当于0.5g/L)的BaF₂,搅拌1.5h;③即往上述溶液中加入1g/L自制的除氟剂(制备方法见专利201810659493.8),搅拌1h,静置2小时;最后精密过滤过滤。表17为本发明处理后硫酸锰溶液中的杂质含量,显然,本发明所获得的硫酸锰溶液纯度不能够满足生产要求。

[0169] 表17对比例3处理所得溶液中主要杂质含量(mg/L)

[0170]

元素	Pb	Co	Ni	Cd	As	Cu	Zn
含量(mg/L)	-	0.09	0.17	-	-	-	0.09
元素	K	Na	Ca	Mg	Al	Fe	F
含量(mg/L)	0.41	0.51	409	261	-	0.74	5.43

[0171] 综上,本发明中,在所述的式1化合物以及二氧化碳辅助下,能够意外地实现协同,能够带来更优的除钙和/镁的效果,另外,进一步配合其他步骤以及条件控制,有助于实现硫酸锰的深度除杂。

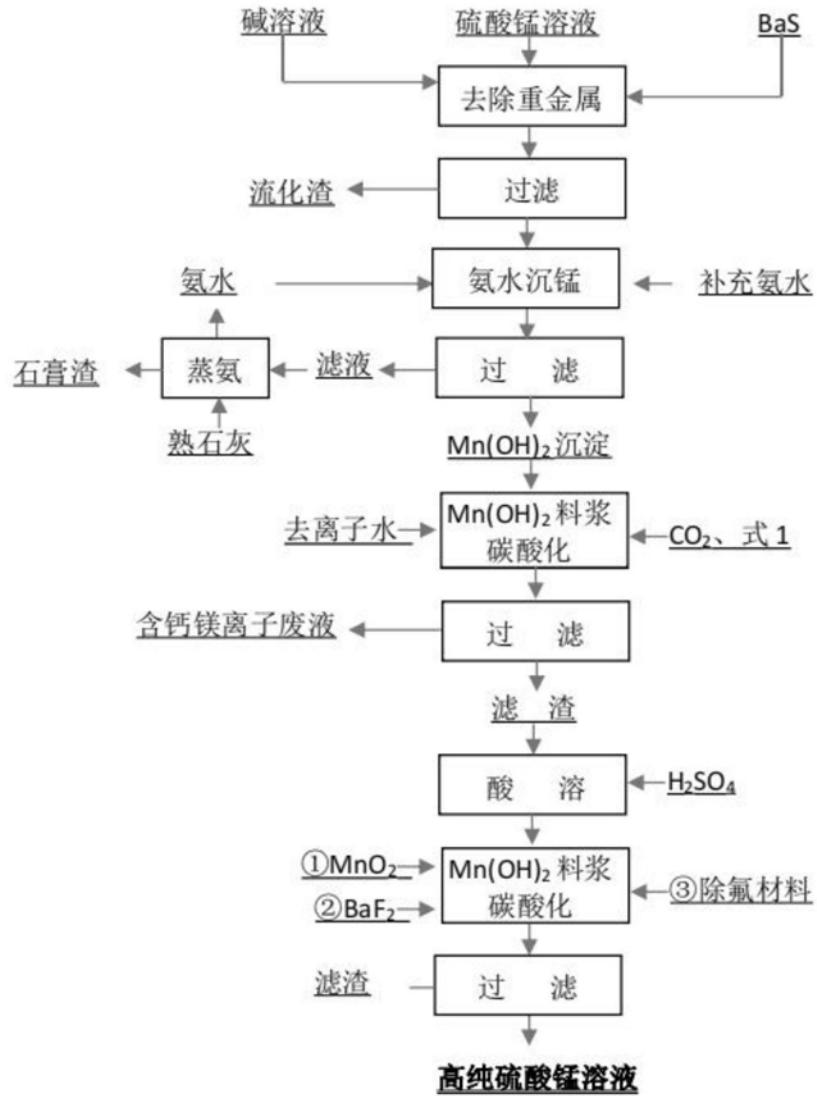


图1