



以海底多金属锰结核制备三元正极材料 前驱体 $\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}(\text{OH})_2$

钟志杰, 徐 徽, 杨喜云, 王小弟, 伍玲龙, 陈志鑫

(中南大学 冶金与环境学院, 长沙 410083)

摘 要: 以海底多金属结核资源为原料, 采用硫酸浸出-净化除杂-配合沉淀的工艺制备三元正极材料前驱体 $\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}(\text{OH})_2$ 。在硫酸浸出过程中, 考察温度、液固比、硫酸浓度、浸出时间对镍、钴、锰浸出率的影响, 探究镍、钴、锰元素浸出动力学。结果表明: 在温度 200 °C、液固比 6:1、硫酸浓度 350 g/L、浸出时间 90 min 条件下, 镍、钴浸出率达到 95% 以上, 锰浸出率仅为 6.43%, 实现镍、钴与少部分锰的浸出。当温度在 120~200 °C 之间时, 锰浸出过程受扩散控制, 表观活化能为 10.64 kJ/mol; 镍、钴浸出过程受混合控制, 表观活化能分别为 27.60 和 38.16 kJ/mol。浸出液经黄钠铁矾法除铁、硫化锰除铜、碳酸氢铵水解沉淀除铝、P204 萃取除钙后, 采用 P204 萃取镍、钴、锰, 得到硫酸镍、硫酸钴和硫酸锰的混合液, 经调节镍钴锰比例后, 用氨水-氢氧化钠配合共沉淀法制备得到球形的 $\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}(\text{OH})_2$, 可用于制备三元正极材料。

关键词: 三元前驱体; 正极材料; 海底多金属锰结核; 浸出; 除杂

文章编号: 1004-0609(2020)-11-2605-11

中图分类号: P744.3

文献标志码: A

海底多金属结核富含铁、锰, 同时还含有铜、镍、钴以及钛、稀土等有色金属元素。随着陆地矿的日益匮乏, 海底多金属结核逐渐受到重视。结核的组成特点是锰和铁含量高, 锰主要以 MnO_2 的形式存在; 铁主要以针铁矿和水针铁矿的形式存在, 其中铜、镍、钴以分散态离子形式被海底多金属锰结核吸附而赋存于 MnO_2 之中^[1-4]。为了使铜、镍、钴得到充分利用, 科技工作者采用还原焙烧-氨浸和还原酸浸的办法破坏 MnO_2 矿物晶格^[5-8], 使镍、钴、铜等金属与 MnO_2 矿物分离, 经浸出全部进入溶液, 然后经多级分离得到各种金属盐^[9-12]。由于海底多金属结核中镍、钴含量很低, 镍、钴在多级分离过程中极易损失, 综合回收率很低, 而镍、钴、锰的分离需要经过 20~30 级逆流萃取, 操作复杂。因此有必要探寻新的思路, 解决海底多金属结核金属资源的综合利用问题。目前, 已报道的方法有锰结核矿制备钾离子筛^[13]、软磁铁氧材料^[14]、纳米级隐钾锰矿^[15]、介孔玻璃^[16]及防锈涂料^[17]等, 但均存在镍、钴等有色金属利用不充分、产品附加值低等弊端, 随着新能源汽车的兴起, 镍钴锰三元正极材料的需求日益增多^[18], 由锰结核矿直接制备三

元正极材料前驱体的方法鲜有报道。

本文提出以硫酸为浸出剂, 根据三元锂离子电池正极材料镍钴锰的组成特点, 选择性浸出镍、钴以及少部分锰, 从动力学分析了浸出速率的控制步骤。硫酸浸出液经净化除杂后, 将镍、钴及锰采用 P204 萃取、硫酸反萃, 得到 NiSO_4 、 CoSO_4 和 MnSO_4 的混合溶液, 经调整比例后, 以氨水为配合剂, NaOH 为沉淀剂进行共沉淀合成三元正极材料前驱体。此工艺采用全湿法流程由海底多金属结核直接制取三元正极材料前驱体, 镍钴锰无需彻底分离, 解决了镍、钴、锰分离过程中操作复杂, 金属回收率低的问题。

1 实验

1.1 实验材料

实验所使用的海底多金属结核来自于库克群岛, 主要金属元素含量如表 1 所列, 锰元素的化学物相如表 2 所列。由表 1 和表 2 可知, 原矿中锰和铁元素含量高, 分别为 16.04% 和 14.7%。锰元素的主要物相为

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51574286)

收稿日期: 2020-01-10; **修订日期:** 2020-06-10

通信作者: 杨喜云, 教授, 博士; 电话: 15973120538; E-mail: yxy7412@csu.edu.cn

表 1 海底多金属锰结核主要金属元素含量

Table 1 Main metal elements of ocean manganese nodules (mass fraction, %)

Mn	Fe	Al	Ca	Ni	Co	Cu
16.04	14.70	2.43	1.44	0.37	0.45	0.26

表 2 海底多金属海底多金属锰结核中锰主要物相组成

Table 2 Main phase and composition of manganese in Marine manganese nodules

Component	Content of manganese/%	Mass fraction/%
Manganese dioxide	14.73	91.83
Silicate manganese	0.03	0.19
Ferromanganese	0.76	4.74
Manganese hydroxide	0.52	3.24
Mn _T	16.04	100

二氧化锰, 含量为 14.73%, 还含有少量的锰铁异象物、氢氧化锰以及硅酸锰, 含量分别为 0.76%、0.52%和 0.03%。

1.2 主要实验设备

X 射线衍射仪(Rigaku-TTR III); 数显电动搅拌器(TAS-990); 集热式磁力加热搅拌器(DF-101S); 数显 pH 酸度计(PHS-3C); 高压反应釜(WDF); 电热鼓风干燥箱(GZX-9070E); 扫描电子显微镜(JSM-6360LV); 电子天平(ME204E); 电感耦合等离子体原子发射光谱仪(PS-6 真空型)

1.3 实验方法

1) 浸出方法

将海底多金属锰结核破碎并细磨至粒度为 50 μm 以下, 然后均匀分样。称取 30 g 分好样的锰矿, 与硫酸按照一定的液固比混合后加入聚四氟乙烯高压釜中, 加温, 在预定温度下反应一段时间, 当反应完成后, 过滤, 得滤液和滤渣。分别改变以下条件探究各因素对金属浸出率的影响, H₂SO₄ 浓度(200~400 g/L)、温度(120~220 ℃)、反应时间(60~150 min)、液固比(4:1~10:1 mL/g)。滤液用 ICP 分析, 滤渣经洗涤干燥后, 采用 XRD、SEM 及 EDS 表征。在不同温度进行硫酸高压浸出实验, 探究镍、钴、锰元素浸出率随时间的变化, 并以不同的浸出动力学模型分析浸出过程的控制因素。

2) 浸出液净化除杂方法

除铁: 取 200 mL 浸出液于三口烧瓶中, 并加热

至 90~95 ℃, 向溶液中加入少量黄钠铁矾晶种, 通过蠕动泵缓慢滴入 2 mol/L 的 NaOH 溶液调节溶液终点 pH 至 2.0~3.5, 反应 2h, 使铁形成黄钠铁矾从浸出液中除去。

除铜: 取 200 mL 除铁后液于三口烧瓶中, 称取不同质量 MnS 固体加入溶液中, 反应 2 h, 探究 MnS 用量对除铜效果影响, 将沉淀过滤、洗涤后测量溶液中各离子含量。

除铝: 取 200 mL 除铜后液于三口烧瓶中, 加热至 90 ℃, 将质量分数为 10%的 NH₄HCO₃ 溶液逐滴缓慢加入溶液中调节溶液终点 pH 值至 4.0~4.5, 探究沉淀终点 pH 值对除铝效果影响, 将沉淀过滤、洗涤后测量溶液中各离子含量。

除钙: 以 P204 为萃取剂、磺化煤油为稀释剂、异辛醇为分相剂, 在平衡 pH 值为 1.8、P204 体积分数为 15%、相比 O/A 为 1.5:1、皂化率为 60%的条件下对除铝后的溶液进行多级逆流萃取除钙。

镍钴锰协同共萃: 在平衡 pH 值 4.5、P204 体积分数 15%、相比 O/A 为 1:1、皂化率为 60%的条件下^[19~21], 将除钙后浸出液中镍、钴、锰一同萃取至有机相, 并使用 2 mol/L 硫酸, 保持反萃相比 O/A 为 20:1 的条件下进行反萃, 完成浸出液深度除杂和镍、钴、锰的浓缩。

3) 前驱体 Ni_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}(OH)₂ 制备方法

向浸出液加入适量的 NiSO₄、MnSO₄ 调整镍、钴、锰摩尔比至 5:2:3, 以 1.6 mol/L 氨水为配合剂、4mol/L 氢氧化钠为沉淀剂^[22~25]在氮气气氛下以共沉淀法合成 Ni_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}(OH)₂, 并进行 SEM 及 XRD 表征。

2 结果与讨论

2.1 浸出条件实验

2.1.1 温度对镍、钴、锰浸出率的影响

在硫酸浓度 350 g/L、液固比为 6:1、浸出时间 150 min, 浸出温度分别为 120、140、160、200、220 ℃条件下进行浸出实验, 镍、钴、锰的浸出率如图 1 所示。由图 1 可知: 随着温度升高, 镍和钴浸出率持续增加, 当温度达到 200 ℃时, 镍、钴浸出率分别达到 96.69%、95.36%; 锰浸出率随温度的变化不明显, 200 ℃时锰浸出率仅为 6.43%。继续升高温度至 220 ℃, 镍、钴、锰浸出率基本保持不变。高温高压有利于硫酸对 MnO₂ 的浸润与渗透, 加速镍、钴、铜与酸的接触, 并溶解进入溶液, 温度超过 200 ℃后, 无明显的促进作用。高温下锰铁异象物中部分 Fe³⁺会

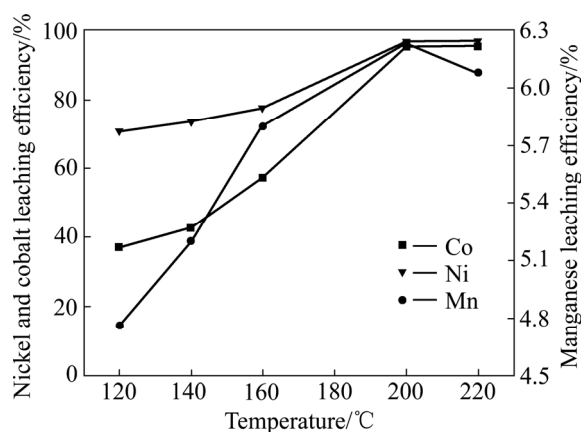


图1 温度对镍、钴、锰浸出率的影响

Fig. 1 Effect of temperature on nickel, cobalt and manganese leaching efficiency

以赤铁矿(Fe_2O_3)形式沉淀进入渣相,沉淀过程中会夹带少许锰元素,导致锰的浸出率却有略微下降,所以浸出温度选择 200 °C。

2.1.2 液固比对镍、钴、锰、铜浸出率的影响

在温度 200 °C、硫酸浓度 350 g/L、浸出时间 150 min、液固比分别为 4:1、6:1、8:1、10:1 的条件下进行实验,考察液固比对镍、钴、锰浸出率的影响,结果如图 2 所示。当液固比从 4:1 增大至 6:1,镍、钴、锰的浸出率稍有提升。液固比增大使海底多金属锰结核矿物与硫酸充分接触,加快硫酸溶液对矿物颗粒的浸润和分散,从而提升浸出速率。但继续增大液固比的同时硫酸浓度会下降,固液相之间传质动力减弱,矿物颗粒与硫酸溶液之间传质速度下降,导致镍、钴、锰的浸出率均有不同程度的下降,所以选择 6:1 为最合适的液固比。

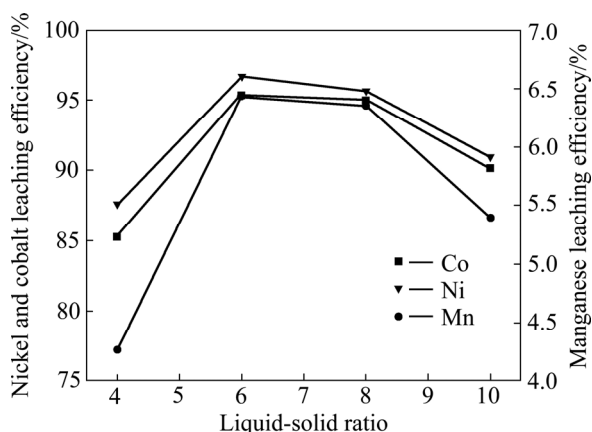


图2 液固比对镍、钴、锰浸出率的影响

Fig. 2 Effects of liquid-solid ratio on nickel, cobalt and manganese leaching efficiency

2.1.3 硫酸浓度对镍、钴、锰浸出率的影响

在温度 200 °C、液固比 6:1、浸出时间 150 min、硫酸浓度分别为 200、250、300、350、400 g/L 的条件下进行浸出实验,结果如图 3 所示。在浸出过程中,硫酸溶解镍、钴氧化物和低价锰氧化合物,抑制浸出过程中固体表面难溶产物的形成。由图 3 可知,当硫酸浓度从 200 g/L 增大至 350 g/L,镍、钴、锰浸出率分别从 84.20%、88.26%、3.99% 提升至 96.68%、95.35%、6.43%;继续增大硫酸浓度对镍、钴已无明显促进作用,故硫酸浓度选择 350 g/L 为宜。

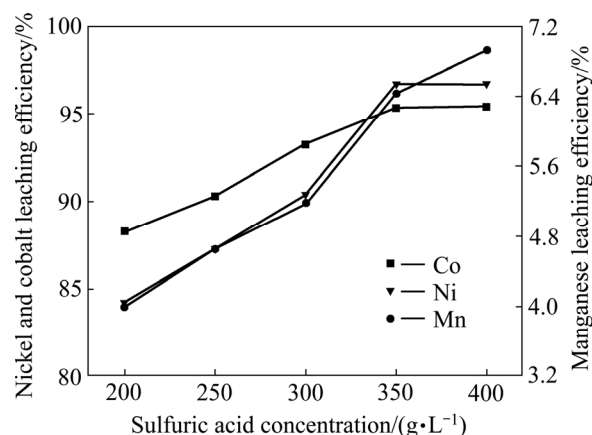


图3 硫酸浓度对镍、钴、锰浸出率的影响

Fig. 3 Effect of sulfuric acid concentration on nickel, cobalt and manganese leaching efficiency

2.1.4 浸出时间对镍、钴、锰浸出率的影响

在温度 200 °C、液固比 6:1、硫酸浓度 350 g/L、反应时间分别为 60、90、120、150 min 的条件下进行浸出实验,结果如图 4 所示。随着浸出时间的延长,矿物固体颗粒与硫酸反应更加充分,有价金属浸出溶

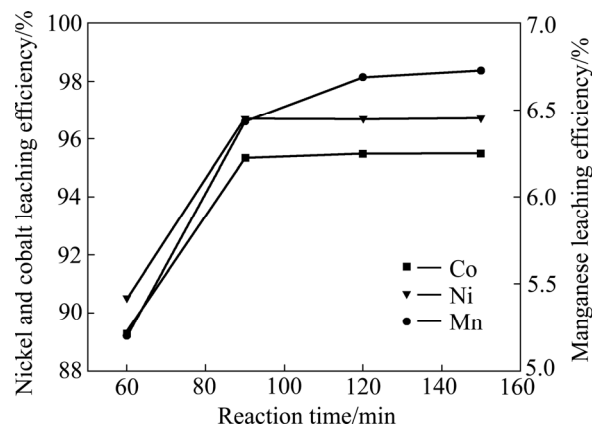


图4 浸出时间对镍、钴、锰浸出率的影响

Fig. 4 Effects of leaching time on nickel, cobalt and manganese leaching efficiency

解更完全,当浸出时间到达 90 min 时,镍、钴、锰浸出率均达到峰值,此时继续延长浸出时间,元素浸出率均无明显提升。因此,选取最佳浸出时间为 90 min。

在温度 200 ℃、液固比为 6:1、硫酸浓度为 350 g/L 的条件下反应 90 min,所得滤渣的 XRD 谱如图 5 所示。高温硫酸浸出后浸渣主要成分为 SiO、SiO₂ 与 MnO₂。图 6 所示为浸出前后矿物的 SEM 像及 EDS 谱。相较于原矿,200 ℃ 硫酸体系浸出,海底多金属锰结核中镍,钴,铁和铝基本都溶解, Mn 仍保留在渣中。根据表 2 中锰化学物相可知,锰大部分以 δ-MnO₂ 形式存在,不溶于硫酸,这为高温硫酸选择性浸出海底多金属锰结核中镍、钴元素提供了理论支持。该浸出渣中剩余的锰元素后续可通过硫铁矿还原浸出的方法回收。

2.2 浸出动力学

2.2.1 锰的浸出动力学

常用球形颗粒收缩核模型拟合矿物浸出过程。根据控制步骤的不同,该模型分为 3 种类型,分别如下:

扩散控制,

$$1-\frac{2}{3}x-(1-x)^{\frac{2}{3}}=k_1t$$
 (1)

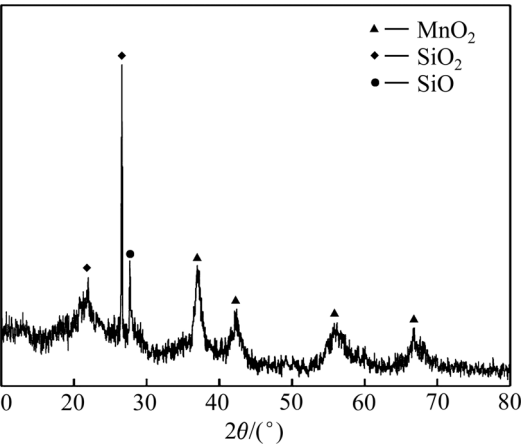


图 5 锰结核硫酸浸渣的 XRD 谱
Fig. 5 XRD pattern of sulfuric acid leaching residue of manganese nodules

化学反应控制,

$$1-(1-x)^{\frac{1}{3}}=k_2t$$
 (2)

混合控制,

$$\frac{1}{3}\ln(1-x)+(1-x)^{-\frac{1}{3}}-1=k_3t$$
 (3)

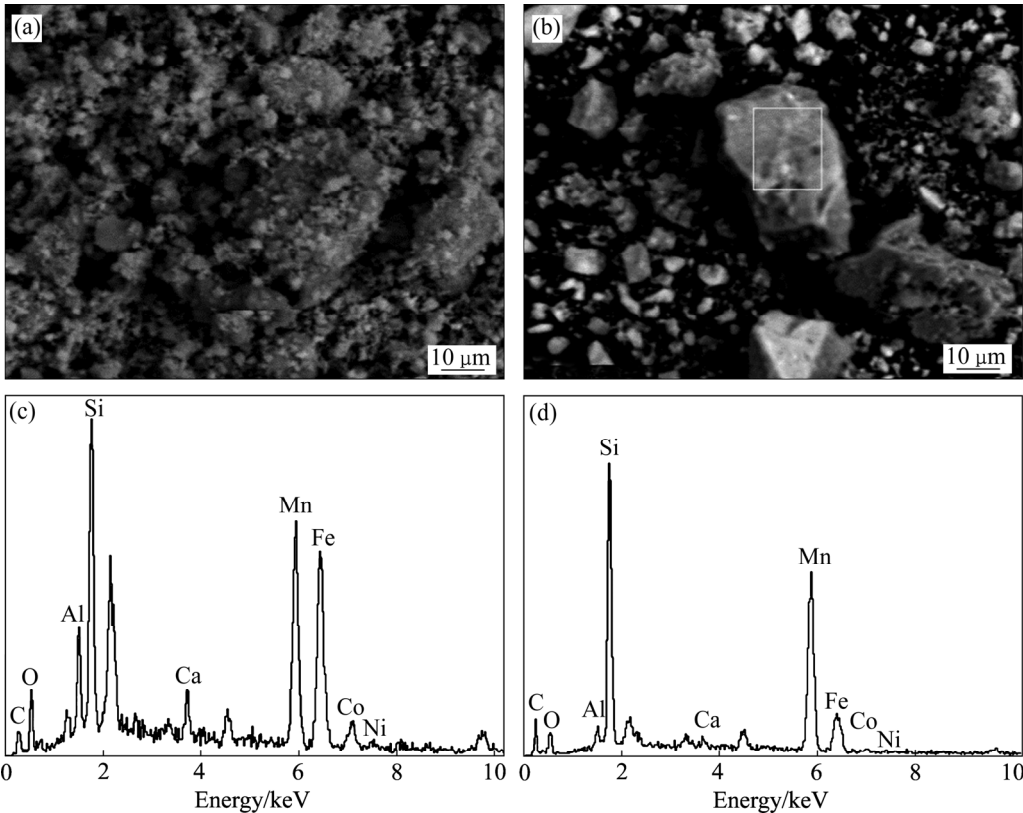


图 6 原矿及浸渣的 SEM 像及 EDS 谱
Fig. 6 SEM and EDS images of ore and leaching residues sample: (a) Raw ore, SEM image; (b) 200 ℃ leaching residue, SEM image; (c) Raw ore, EDS pattern; (d) 200 ℃ leaching residue, EDS pattern

式中: x 为锰元素浸出率; k_1 、 k_2 和 k_3 分别为 3 种模型下的反应速率常数; t 为浸出时间^[26-30]。

在硫酸浓度为 350 g/L、液固比为 6:1, 浸出温度分别为 120、140、160、180、200 °C 下考察锰元素浸出率随时间的变化趋势, 结果如图 7 所示。

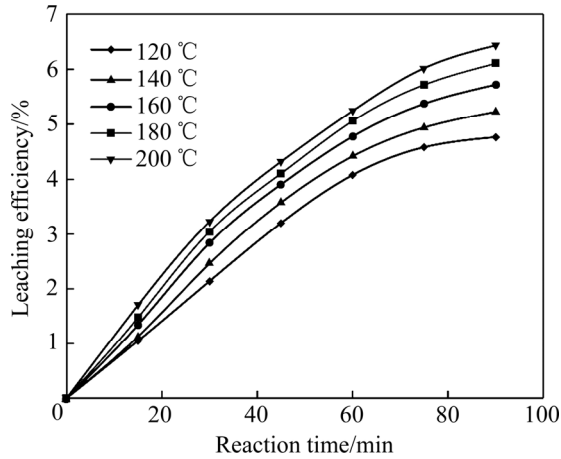


图 7 温度对锰浸出率的影响
Fig. 7 Effect of temperature on manganese leaching efficiency

基于以上 3 种模型, 对不同温度下锰浸出率与浸出时间的关系进行拟合, 所得拟合率如表 3 所列。扩散控制模型对锰元素拟合率高于化学控制模型和混合控制模型, 且相关系数 R^2 均高于 0.98。

表 3 锰浸出率在不同温度下 3 种模型拟合系数
Table 3 Three model fitting coefficients of manganese leaching efficiency at different temperatures

Temperature/ °C	Fitting coefficient		
	Diffusion control	Chemical reaction control	Hybrid control
120	0.9853	0.9626	0.9644
140	0.9894	0.9604	0.9742
160	0.9923	0.9589	0.9810
180	0.9928	0.9614	0.9821
200	0.9939	0.9625	0.9845

以 $1-2x/3-(1-x)^{2/3} = k_1t$ 对浸出时间 t 进行线性拟合, 结果如图 8 所示, 所得的直线斜率即为反应速率常数 k_1 。以 $\ln k_1$ 对 $1/T$ 作图, 所得结果即为海底多金属锰结核中锰元素高温硫酸浸出下的阿伦尼乌斯曲线, 计算后得到锰元素浸出过程的表现活化能为 10.64 kJ/mol。扩散控制一般活化能不大于 12.0 kJ/mol。因此, 在 120~200 °C, 高温硫酸浸出海底多金属锰结核中锰元素更倾向于受扩散控制。

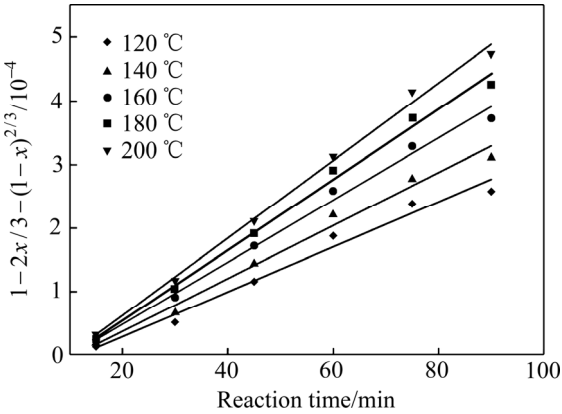


图 8 $1-2x/3-(1-x)^{2/3}$ 与反应时间 t 的关系
Fig. 8 Relationship between $1-2x/3-(1-x)^{2/3}$ and t

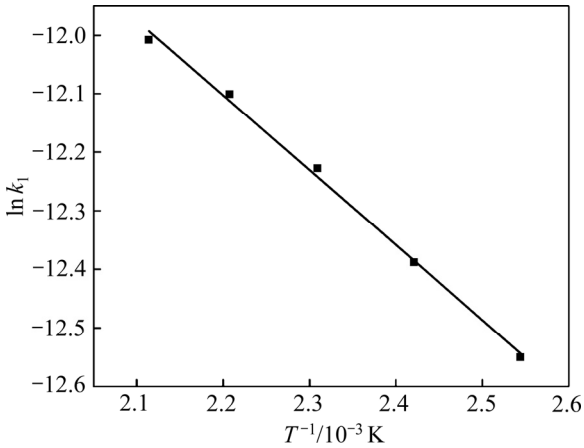


图 9 $\ln k_1$ 与 $1/T$ 的关系
Fig. 9 Relationship between $\ln k_1$ and $1/T$

2.2.2 镍和钴的浸出动力学

镍、钴浸出率随时间的变化结果如图 10 和 11 所示, 并分别采用球形缩核模型和 Avrami 方程对镍、钴浸出过程进行拟合。结果表明, 镍、钴浸出不符合球形缩核模型, 但符合 Avrami 方程。Avrami 方程式为: $-\ln(1-x) = kt$; x 为金属浸出率; t 为浸出时间。图 12 和图 13 所示分别为用 Avrami 方程对图 10 和图 11 进行拟合的结果。根据拟合参数, 可以求出不同温度的 k 值。根据 Arrhenius 公式 $\ln k = \ln A - \frac{E_a}{R} \times \frac{1}{T}$;

以 $\ln k$ 对 $1/T$ 作图, 结果如图 14 所示。计算得到钴、镍的表观活化能分别为 38.16 和 27.60 kJ/mol。因此, 钴、镍的高温硫酸浸出过程更倾向于受混合控制。

从以上动力学的研究结果可以看出, 锰浸出受扩散控制, 镍与钴的浸出受混合控制。这种控制步骤的差别与锰结核矿的结构紧密相关。该锰结核矿中锰主要以 $\delta\text{-MnO}_2$ 形式存在, 呈 $[\text{MnO}_6]$ 八面体层状结构,

结晶度差, 具有很多空穴; 还含有少量的锰铁异象物、氢氧化锰以及硅酸锰。其中, $\delta\text{-MnO}_2$ 与硅酸锰基本不能被硫酸浸出。锰铁异象物中锰元素化合价为+3价, 易发生歧化反应, 氢氧化锰中锰元素化合价为+2价,

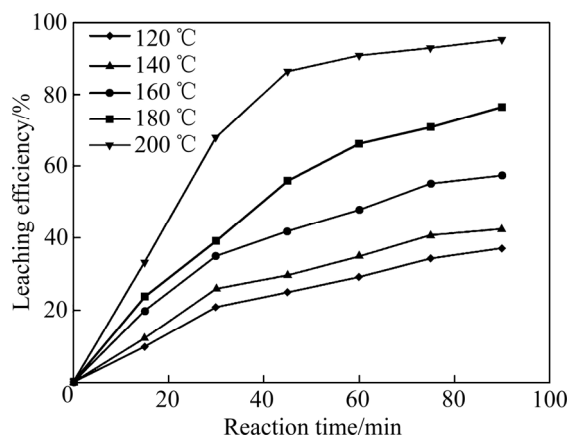


图 10 温度对钴浸出率的影响

Fig. 10 Effect of temperature on cobalt leaching efficiency

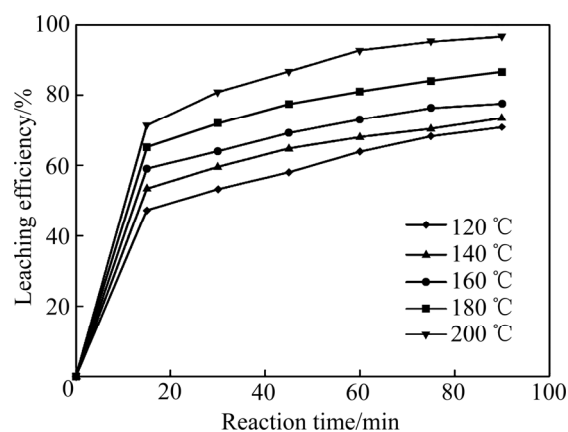


图 11 温度对镍浸出率的影响

Fig. 11 Effect of temperature on nickel leaching efficiency

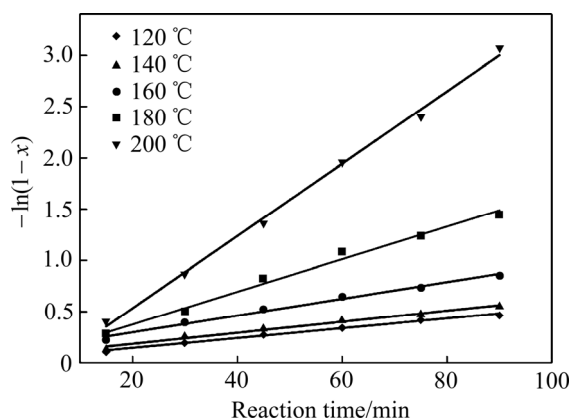


图 12 钴浸出过程中 $-\ln(1-x)$ 与反应时间 t 的关系

Fig. 12 Relationship between $-\ln(1-x)$ and t on cobalt leaching

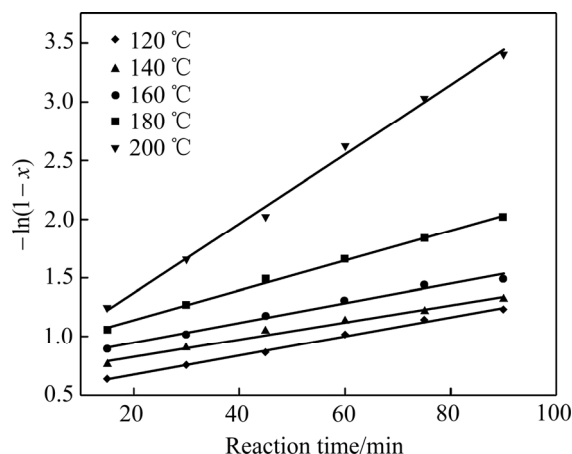


图 13 镍浸出过程中 $-\ln(1-x)$ 与反应时间 t 的关系

Fig. 13 Relationship between $-\ln(1-x)$ and t on nickel leaching

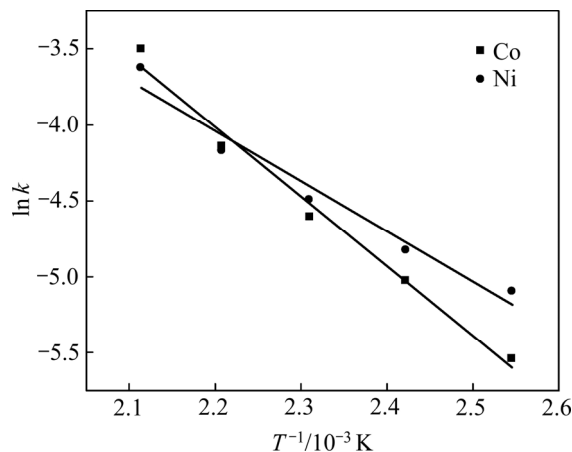


图 14 钴、镍浸出速率的 Arrhenius 拟合曲线

Fig. 14 Arrhenius fitting curve of cobalt and nickel leaching efficiency

很容易被硫酸浸出。在 120~200 °C 高温硫酸浸出海底多金属锰结核矿过程中, Mn^{2+} 迅速溶解并经扩散进入溶液, 当表层的锰浸出后, 硫酸需通过空穴扩散进入矿石内部, 与 $[\text{MnO}_6]$ 八面体层状结构接触^[31-33], Mn^{3+} 迅速发生歧化反应, 生成的可溶性 Mn^{2+} 经扩散进入溶液中, Mn^{4+} 留在八面体层中, 反应过程扩散步骤速率最慢。因此, 锰元素更倾向于受扩散控制^[34-35]。

在锰结核矿石中, 钴以 Co^{3+} 赋存, 以共三角的形式位于 $[\text{MnO}_6]$ 八面体层中 Mn 缺位的空穴上, 镍以共三角和共六边的形式位于 $[\text{MnO}_6]$ 八面体层中 Mn 缺位的空穴上, 这种共三角与共六边的结构比较稳定, 较难破坏。另外, 钴、镍与硫酸的化学反应速率慢, 一般属于化学反应控制^[36-37]。因此, 钴、镍的高温硫酸浸出过程更倾向于受混合控制。

2.3 浸出液的净化

在温度 200 ℃、液固比 6:1、硫酸浓度 350 g/L 条件下反应 90 min, 所得浸出液中各元素的含量及浸出率如表 4 所列。

表 4 浸出液中各元素含量及浸出率

Table 4 Element content and leaching efficiency in leaching solution

Element	Content/(g·L ⁻¹)	Leaching efficiency/%
Fe	23.33	95.20
Cu	0.39	92.06
Ca	1.76	73.25
Al	4.03	99.90
Ni	0.61	96.69
Co	0.71	95.36
Mn	1.73	6.43

2.3.1 浸出液除铁

由于浸出液中 Fe^{3+} 含量大于 10 g/L, 故采用黄钠铁矾法将溶液中大部分的 Fe^{3+} 以 $\text{NaFe}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_6$ 形式除去。式(4)为黄钠铁矾除铁过程的化学反应方程式, 表 5 所示为沉铁终点 pH 与溶液中各金属离子浓度的关系。当终点 pH 为 3.5 时, 除铁后溶液中铁含量仅为 6 mg/L, 除铁率达到 99.9%, 而镍、钴的损失均小于 1.0%。

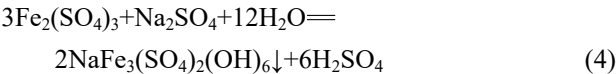


表 5 终点 pH 与溶液中各金属离子浓度的关系

Table 5 Relationship between pH and concentration of each metal ion in solution

pH	Concentration/(g·L ⁻¹)			
	Fe ³⁺	Mn ²⁺	Co ²⁺	Ni ²⁺
0.8	23.3300	1.7270	0.7140	0.6080
2.0	4.5000	1.7250	0.7137	0.6076
2.6	1.1200	1.7230	0.7135	0.6074
3.1	0.1810	1.7210	0.7133	0.6070
3.5	0.0060	1.7180	0.710	0.6067

2.3.2 浸出液除铜

溶液中的 Cu^{2+} 可以采用硫化物沉淀除去。在 25 ℃ 时, CuS 的 $K_{\text{sp}}=8.9\times 10^{-36}$, NiS 的 $K_{\text{sp}}=2.8\times 10^{-21}$, CoS 的 $K_{\text{sp}}=1.8\times 10^{-22}$, MnS 的 $K_{\text{sp}}=2.8\times 10^{-13}$ 。根据 K_{sp} 数据确定最佳沉淀剂为 CoS 或 NiS , 但由于 CoS

与 NiS 价格昂贵, 本实验选用 MnS 为沉淀剂。式(5)为除铜过程的化学反应方程式, 图 15 所示为 MnS 过量系数对铜、镍和钴沉淀率的影响, 当 MnS 过量系数为 2.0 时, 溶液中 99% 的 Cu^{2+} 被除去, 此时镍、钴的损失率均低于 1%。在除铜过程中加入 MnS 导致溶液中 Mn^{2+} 浓度略微增加。

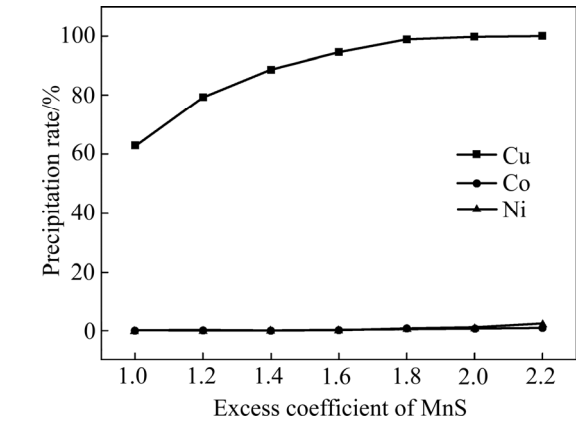


图 15 MnS 过量系数对铜、镍和钴沉淀率的影响
Fig. 15 Effect of MnS excess coefficient on precipitation rate of Cu, Ni and Co

2.3.3 浸出液除铝

浸出液中铝离子采用中和水解法去除, 为了防止调节 pH 过程中镍、钴元素的损失过大, 选择使用碳酸氢铵为沉淀剂, 碳酸氢铵相较于 NaOH 等其他沉淀剂其优点在于 NH_4^+ 能与 Ni^{2+} 、 Co^{2+} 络合减少损失且体系所产生的铝盐易过滤, 式(6)为除铝过程的化学反应方程式。图 16 所示为 pH 对铝、镍、钴、锰沉淀率影响, 当终点 pH 为 4.5 时, 99.5% 铝被去除, 镍、钴、锰损失均小于 2%。

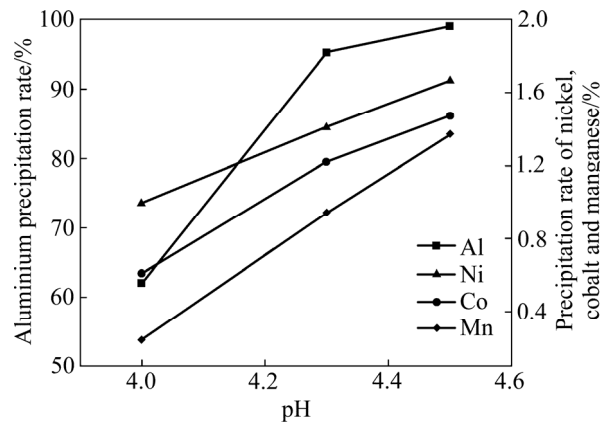
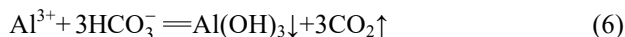


图 16 pH 对铝、镍、钴、锰沉淀率影响
Fig. 16 Effect of pH on precipitation rate of Al, Ni, Co and Mn



2.3.4 萃取除钙

使用 P204 为萃取剂进行多级逆流萃取除钙, 单级下钙萃取率为 38.81%, 而镍、钴的损失仅为 0.6% 左右。随着萃取级数的提高, 钙的萃取率不断上升, 当萃取级数达到 8 级时, 浸出液中 98% 以上钙离子得到去除。

2.3.5 镍钴锰的萃取与反萃

此时浸出液中仍含有少量 Zn、Cr 等杂质元素, 需要进行深度萃取除杂, 收集分相后的萃取余液, 调节萃取平衡 pH 为 4.5, 将镍、钴、锰同时萃取至有机相, 并使用 2 mol/L 的硫酸进行反萃浓缩, 完成浸出液的深度除杂。

2.4 $\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}(\text{OH})_2$ 的制备

除杂后的浸出液中镍、钴、锰质量浓度分别为 11.46、13.27 和 4.87 g/L, 其他杂质元素 Fe 4 mg/L、Cu 2 mg/L、Al 2 mg/L、Ca 4 mg/L, 杂质含量很低, 可用于制取三元正极材料前驱体, 并达到正极材料对杂质的要求。浸出液中镍、钴、锰摩尔比为 3.8:4.4:1.8, 与 5:2:3 的三元正极材料相比, 钴含量高。由于钴价格较为昂贵, 为减少成本, 故以钴的量为标准, 向浸出液加入适量的 NiSO_4 、 MnSO_4 , 调整镍、钴、锰摩尔比至 5:2:3, 以 1.6 mol/L 氨水为络合剂、4 mol/L 氢氧化钠为沉淀剂在氮气氛围下以共沉淀法合成制备 $\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}(\text{OH})_2$ 。图 17 和 18 所示分别为前驱体的 XRD 谱与 SEM 像。由图 17 可知, 前驱体结构与 $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ 晶型结构一致, Mn 和 Co 很好地取代了 Ni 位置, 物相单一, 晶体生长完整; 由图 18 可知, 前驱体为大小均一的球形颗粒。图 19 所示为前驱体 EDS 谱。由图 19 可知, 镍、钴、锰三者含量分别为 48.34%、

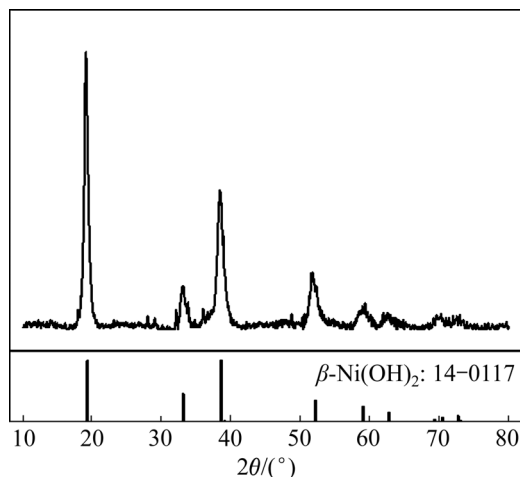


图 17 $\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}(\text{OH})_2$ 的 XRD 谱

Fig. 17 XRD patterns of $\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}(\text{OH})_2$

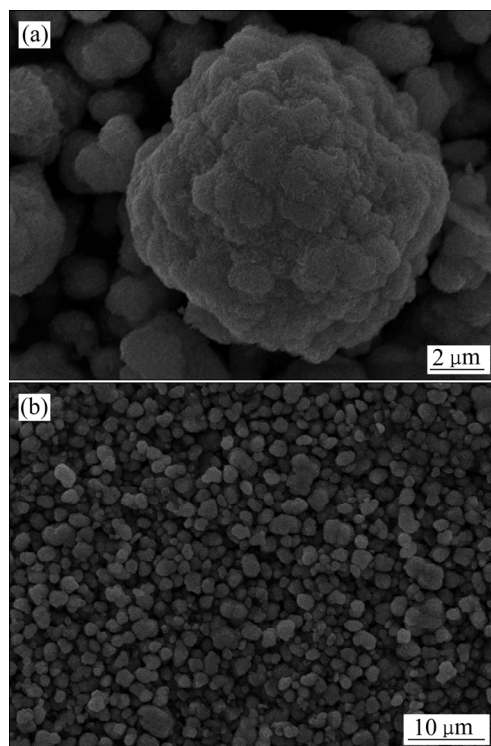


图 18 $\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}(\text{OH})_2$ 的 SEM 像

Fig. 18 SEM images of $\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}(\text{OH})_2$ at different magnifications

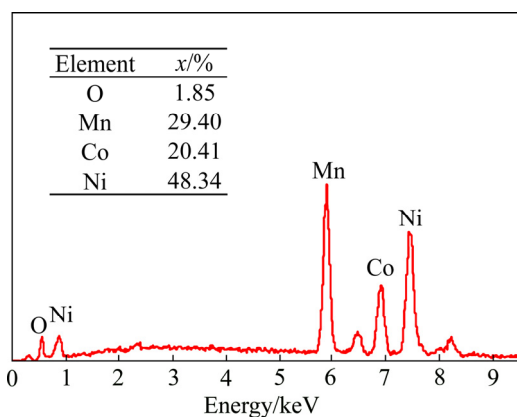


图 19 $\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}(\text{OH})_2$ 的 EDS 谱

Fig. 19 EDS patterns of $\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}(\text{OH})_2$

20.41% 和 29.40%。符合沉淀产物 $\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}(\text{OH})_2$ 的化学式, 且与反应前镍钴锰比例基本一致。

3 结论

1) 海底多金属结核经硫酸浸出得到含镍钴锰的浸出液, 然后除去铁、铜、铝和钙离子后, 采用配合沉淀法制备得到三元正极材料前驱体

$\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}(\text{OH})_2$ 。在温度 200 °C、液固比为 6:1、硫酸浓度为 350 g/L、浸出时间为 90 min 条件下,镍、钴、锰浸出率分别为 96.69%、95.36%、6.43%。锰元素浸出活化能为 10.64 kJ/mol,浸出过程受扩散控制;镍、钴元素反应活化能分别为 27.60 和 38.16 kJ/mol,反应过程受混合控制。锰与镍钴控制步骤的差别与锰结核矿的结构相关。

2) 采用黄钠铁矾法除铁、硫化锰除铜、碳酸氢铵水解沉淀除铝、P204 萃取除钙,铁、铜和铝的脱除率均达到 99.9%以上,钙的脱除率达到 98%,除杂后的浸出液中镍、钴、锰质量浓度分别为 11.46、13.27 和 4.87 g/L。

3) 采用共沉淀法制备三元正极材料前驱体。结果表明,制备镍钴锰氢氧化物前驱体结构与 $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ 晶型一致,形貌为大小均一的球形颗粒,化学式符合 $\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}(\text{OH})_2$ 。

4) 该工艺操作简单,金属回收率高,产品附加值高,为海底多金属锰结核资源的综合利用提供了一种全新的解决方案。

REFERENCES

- [1] MURRAY J, IRVINE R. XXXII.—On the manganese oxides and manganese nodules in marine deposits[J]. Transactions of the Royal Society of Edinburgh, 1895, 37(4): 721–742.
- [2] ZHONG Yi, CHEN Zhong, GONZALEZ F J, HEIN J R, ZHENG Xu-feng, LI Gang, LUO Yun, MO Ai-bin, TIAN Yu-hang, WANG Shu-hong. Composition and genesis of Ferro manganese deposits from the Northern South China Sea[J]. Journal of Asian Earth Sciences, 2017, 138: 110–128.
- [3] BLÖTHE M, WEGORZEWSKI A, MÜLLER C, SIMON F, KUHN T, SCHIPPERS A. Manganese cycling microbial communities inside deep-sea manganese nodules[J]. Environmental Science & Technology, 2015, 49(13): 7692–7700.
- [4] GONZÁLEZ F J, SOMOZA L, LUNAR R, MARTÍNEZ-FRÍAS J, MARTÍN RUBÍ A J, TORRES T, ORTIZ E J, DÍAZ-DEL-RÍO V. Internal features, mineralogy and geochemistry of ferromanganese nodules from the Gulf of Cadiz: The role of the Mediterranean outflow water undercurrent[J]. Journal of Marine Systems, 2010, 80(3): 203–218.
- [5] MISHRA D, SRIVASTAVA R R, SAHU K K, SINGH T B, JANA K R. Leaching of roast-reduced manganese nodules in $\text{NH}_3\text{-(NH}_4)_2\text{CO}_3$ medium[J]. Hydrometallurgy, 2011, 109(3): 215–220.
- [6] MEHTA D K, DAS C, PANDEY B D. Leaching of copper, nickel and cobalt from Indian Ocean manganese nodules by *Aspergillus niger*[J]. Hydrometallurgy, 2010, 105(1): 89–95.
- [7] 张旭, 王雅静, 饶俊, 冯雅丽. 化学-微生物联合浸出大洋锰结核中金属元素的过程研究[J]. 矿冶工程, 2017, 37(4): 73–76.
ZHANG Xu, WANG Ya-Jing, RAO Jun, FENG Ya-li. A combined chemical-biological leaching process for extracting metallic element from ocean manganese nodules[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2017, 37(4): 73–76.
- [8] ZHANG Yuan-bo, ZHAO Yi, YOU Zhi-xiong, DUAN Xi-dao, LI Guang-hui, JIANG Tao. Manganese extraction from high-iron-content manganese oxide ores by selective reduction roasting-acid leaching process using black charcoal as reductant[J]. Journal of Central South University, 2015, 22(7): 2515–2520.
- [9] PADHAN E, SARANGI K, SUBBAIAH T. Recovery of manganese and nickel from polymetallic manganese nodule using commercial extractants[J]. International Journal of Mineral Processing, 2014, 126(2): 55–61.
- [10] SEN P K. Metals and materials from deep sea nodules: An outlook for the future[J]. Metallurgical Reviews, 2013, 55(6): 364–391.
- [11] 陈亮, 唐新要, 张阳, 瞿毅, 王志敏. 从废旧锂离子电池中分离回收钴镍锰[J]. 中国有色金属学报, 2011, 21(5): 1192–1198.
CHEN Liang, TANG Xin-cun, ZHANG Yang, QU Yi, WANG Zhi-min. Separation and recovery of Ni, Co and Mn from spent lithium-ion batteries[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2011, 21(5): 1192–1198.
- [12] SRIDHAR V, VERMA J K. Extraction of copper, nickel and cobalt from the leach liquor of manganese-bearing sea nodules using LIX 984N and ACORGA M5640[J]. Minerals Engineering, 2011, 24(8): 959–962.
- [13] 潘丽. 大洋锰结核制备钾离子筛及其吸附性能研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2013.
PAN Li. Preparation of potassium ion sieve from ocean manganese nodules and its adsorption properties[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2013.
- [14] 韩沉花, 张平萍, 程继鹏. 用大洋锰结核直接制备铁氧体的研究[J]. 浙江大学学报(工学版), 2009, 43(9): 1714–1718.
HAN Chen-hua, ZHANG Ping-ping, CHENG Ji-peng. Study on direct preparation of ferrite with oceanic manganese nodules[J]. Journal of Zhejiang University (Engineering

- Edition), 2009, 43(9): 1714–1718.
- [15] 孙杰, 叶瑛, 夏枚生, 姚志通, 陈雪刚. 大洋锰结核氨浸渣制备纳米态钾锰矿的研究[J]. 矿物学报, 2010, 30(4): 22–27.
- SUN Jie, YE Ying, XIA Mei-sheng, YAO Zhi-tong, CHEN Xue-gang. Study on preparation of nanometer potassium manganese ore by oceanic manganese nodule ammonia leaching residue[J]. Acta Mineralogica Sinica, 2010, 30(4): 22–27.
- [16] 熊鹰. 以锰结核氨浸渣为主要原料制备介孔玻璃工艺研究[D]. 北京: 中国地质大学, 2007.
- XIONG Ying. Study on the preparation of mesoporous glass using manganese nodule ammonia leaching residue as the main raw material[D]. Beijing: China University of Geosciences (Beijing), 2007.
- [17] 白志民, 文智慧, 常有军, 陈锦, 庞宁, 范莹莹. 大洋锰结核氨浸渣制备防锈涂料及其性质[J]. 硅酸盐学报, 2005, 33(5): 615–620, 626.
- BAI Zhi-min, WEN Zhi-hui, CHANG You-jun, CHEN Jin, PANG Ning, FAN Ying-ying. Preparation and properties of antirust coatings by ammonia leaching residues of ocean manganese nodules[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2005, 33(5): 615–620, 626.
- [18] 史鑫, 蒲薇华, 武玉玲, 范丽珍. 锂离子电池正极材料层状 LiMnO_2 的研究进展[J]. 化工进展, 2011, 30(6): 1264–1269.
- SHI Xin, PU Wei-hua, WU Yu-ling, FANG Li-zhen. Research progress on layered lithium manganese oxide as cathodematerial for lithium-ion battery[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2011, 30(6): 1264–1269.
- [19] JOO Sung-ho, SHIN Shun-myung, SHIN Dong-ju, OH Chang-hyun, WANG Jei-pil. Extractive separation studies of manganese from spent lithium battery leachate using mixture of PC88A and Versatic 10 acid in kerosene[J]. Hydrometallurgy, 2015, 156: 136–141.
- [20] JOO Sung-ho, SHIN Dong-ju, OH Chang-hyun, WANG Jei-pil, GAMINI Senana-yake, SHIN Shun-myung. Selective extraction and separation of nickel from cobalt, manganese and lithium in pre-treated leach liquors of ternary cathode material of spent lithium-ion batteries using synergism caused by Versatic 10 acid and LIX84-I[J]. Hydrometallurgy, 2016, 159: 65–74.
- [21] JOO Sung-ho, SHIN Dong-ju, OH Chang-hyun, WANG Jei-pil, SHIN Shun-myung. Extraction of manganese by alkyl monocarboxylic acid in a mixed extractant from a leaching solution of spent lithium-ion battery ternary cathodic material[J]. Journal of Power Sources, 2016, 305(6): 175–181.
- [22] NOH M, CHO J. Optimized synthetic conditions of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ cathode materials for high rate lithium batteries via Co-precipitation method[J]. Journal of The Electrochemical Society, 2013, 160(1): 105–111.
- [23] XIA Yun-fei, NIE Min, WANG Zhen-bo, YU Fu-da, ZHANG Yin, ZHENG Li-li, WU Jin, KE Ke. Structural, morphological and electrochemical investigation of $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ cathode material synthesized in different sintering conditions[J]. Ceramics International, 2015, 41(9): 15185–15192.
- [24] ZHOU Fei, XU Li-peng, KONG Ji-zhou. Co-precipitation synthesis of precursor with lactic acid acting as chelating agent and the electrochemical properties of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ cathode materials for lithium-ion battery[J]. Journal of Solid State Electrochemistry, 2018, 22: 943–952.
- [25] WANG Chu-lei, ZHOU Fei, REN Chong, WANG Yi-feng, KONG Zi-zhou, JIANG You-xuan, YAN Guo-zhen, LI Jun-xiu. Influences of carbonate co-precipitation temperature and stirring time on the microstructure and electrochemical properties of $\text{Li}_{1.2}[\text{Mn}_{0.52}\text{Ni}_{0.2}\text{Co}_{0.08}]\text{O}_2$ positive electrode for lithium ion battery[J]. Solid State Ionics, 2015, 281: 96–104.
- [26] KUA Hee-suk, JUNG A Yeo-jin, JOA Min-sang, PARK A Sang-hyuk, KIM B Sook-yung, YANG B Dong-hyo, EEB Kan-gin, AN B Eung-mo, SOHN B Jeong-soo, KWON A Kyung-jung. Recycling of spent lithium-ion battery cathode materials by ammoniac leaching[J]. Journal of Hazardous Materials, 2016, 313: 138–146.
- [27] SENANAYAKE G, CHILDS J, AKERSTROM B D, PUGAEV D. Reductive acid leaching of laterite and metal oxides—A review with new data for $\text{Fe}(\text{Ni},\text{Co})\text{OOH}$ and a limonitic ore[J]. Hydrometallurgy, 2011, 110(1/4): 13–32.
- [28] RANDHAWA N S, GHARAMI K, KUMAR M. Leaching kinetics of spent nickel-cadmium battery in sulphuric acid[J]. Hydrometallurgy, 2016, 165(1): 191–198.
- [29] ZHANG Xin-hua, CAO Hong-bing, XIE Yong-bing, NING Peng-ge, AN Hui-jiao, YOU Hai-xia, FAHEEM Nawaz. A closed-loop process for recycling $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ from the cathode scraps of lithium-ion batteries: Process optimization and kinetics analysis[J]. Separation and Purification Technology, 2015, 150: 186–195.
- [30] LI Li, FAN Er-sha, GUAN Yi-biao, ZHANG Xiao-xiao, XUE Qing, WEI Lei, WU Feng, CHEN Ren-jie. Sustainable recovery of cathode materials from spent lithium-ion

- batteries using lactic acid leaching system[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2017, 5(6): 5224–5233.
- [31] HELLER C, KUHN T, VERSTEEGH G J M, WEGORZEWSKI A V, KASTEN S. The geochemical behavior of metals during early diagenetic alteration of buried manganese nodules[J]. *Deep-Sea Research Part I*, 2018, 142: 16–33.
- [32] YAO Guan, XIAO Ming-sun, YING Zhi-ren, XIAO Dong-jiang. Mineralogy, geochemistry and genesis of the polymetallic crusts and nodules from the South China Sea[J]. *Ore Geology Reviews*, 2017, 89: 206–227.
- [33] 乔志国, 屠霄霞, 周怀阳. 深海铁锰结核中锰矿物的微观特征[J]. *自然杂志*, 2016, 38(4): 263–270.
- QIAO Zhi-guo, TU Xiao-xia, ZHOU Huai-yang. Microscopic characteristics of manganese minerals in deep-sea iron-manganese nodules[J]. *Journal of Nature*, 2016, 38(4): 263–270.
- [34] 吕奕菊, 谭家栩, 蒋世权, 文衍宣. 糖蜜酒精废液多组分有机物耦合浸出软锰矿动力学研究[J]. *湿法冶金*, 2018, 37(1): 20–27.
- LÜ Yi-ju, TAN Jia-xu, JIANG Shi-quan, WEN Yan-xuan. Leaching kinetics of multicomponent organics in molasses alcohol wastewater coupling for Pyrolusite[J]. *Hydrometallurgy*, 2018, 37(1): 20–27.
- [35] 张 斌, 姜 涛, 陈启元, 杨永斌. 银锰矿一步法浸出动力学探讨[J]. *矿产保护与利用*, 2001, 21(2): 43–46.
- ZHANG Bin, JIANG Tao, CHEN Qi-yuan, YANG Yong-bin. Discussion on one-step leaching kinetics of silver-manganese ore[J]. *Conservation and Utilization of Mineral Resources*, 2001, 21(2): 43–46.
- [36] SAIT Kursunoglu, MUAMMER Kaya. Atmospheric pressure acid leaching of caldag lateritic nickel ore[J]. *International Journal of Mineral Processing*, 2016, 150: 1–8.
- [37] MEHTA K D, PANDEY B D, MANKHAND T R. Studies on kinetics of biodissolution of metals from Indian Ocean nodules[J]. *Minerals Engineering*, 2003, 16: 523–527.

Preparation of ternary cathode material precursor $\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}(\text{OH})_2$ from seafloor polymetallic nodules

ZHONG Zhi-jie, XU Hui, YANG Xi-yun, WANG Xiao-di, WU Ling-long, CHEN Zhi-xin

(School of Metallurgy and Environment, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: With seafloor polymetallic nodules as raw materials, ternary cathode material precursor $\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}(\text{OH})_2$ was prepared through a process of sulfuric acid leaching-purification-precipitation. In the process of sulfuric acid leaching, the effects of temperature, liquid-solid ratio, sulfuric acid concentration and leaching time on the leaching efficiency of nickel, cobalt and manganese were investigated. The leaching kinetics of nickel, cobalt and manganese were explored. The results show that the leaching efficiencies of nickel and cobalt are greater than 95%, and that for manganese is only 6.43% under the conditions of temperature of 200 °C, liquid-solid ratio of 6:1, sulfuric acid concentration of 350 g/L, and leaching time of 90 min. Nickel and cobalt are selective leaching. At 120–200 °C, the leaching process of Mn is controlled by diffusion with apparent activation energy of 10.64 kJ/mol. The leaching processes of Ni and Co are controlled by both diffusion and chemical reaction with apparent activation energy of 27.60 and 38.16 kJ/mol, respectively. Fe^{3+} ion in the leaching liquor is removed using sodium jarosite, copper is removed with manganese sulfide, and aluminum is precipitated as aluminum hydroxide as well as calcium is extracted by P204. A mixture of pure nickel sulfate, cobalt sulfate and manganese sulfate is then obtained through solvent extraction. The spherical $\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}(\text{OH})_2$, ternary cathode material precursor, is prepared by ammonia-sodium hydroxide coprecipitation after adjusting the molar ratio of nickel sulfate, cobalt sulfate and manganese sulfate.

Key word: ternary precursor; cathode material precursor; seafloor polymetallic nodules; leaching; impurity removal

Foundation item: Project(51574286) supported by the National Natural Science Foundation of China

Received date: 2020-01-10; **Accepted date:** 2020-06-10

Corresponding author: YANG Xi-yun; Tel: +86-15973120538; E-mail: yxy7412@csu.edu.cn

(编辑 龙怀中)