

碳化反沉淀法去除硫酸锰浸出液中钙、镁的研究^①

陈晓亮^{1,2,3}, 王海峰^{1,2,3}, 王家伟^{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)

摘要: 采用碳化沉锰法去除硫酸锰溶液中的钙、镁离子。以 CO₂ 为碳化剂, 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。考查了 CO₂ 流量、反应温度、pH 值及反应时间对钙、镁离子去除效果的影响, 结果表明, 最适宜条件为反应温度 45 °C、溶液 pH 值 7.0、CO₂ 流量 2.7 L/min、反应时间 60 min, 此时碳化产物中钙、镁离子含量分别为 0.03% 和 0.01%, 达到了 HG/T 2836—2011 高纯碳酸锰 I 型品的标准。

关键词: 碳化沉锰法; 硫酸锰; 钙; 镁; 深度除杂

中图分类号: TF111

文献标识码: A

doi: 10.3969/j.issn.0253-6099.2020.02.019

文章编号: 0253-6099(2020)02-0082-04

Removal of Calcium and Magnesium from Manganese Sulfate Leaching Solution via a Reverse Precipitation by Carbonation

CHEN Xiao-liang^{1,2,3}, WANG Hai-feng^{1,2,3}, WANG Jia-wei^{1,2,3}

(1. School of Mining, Guizhou University, Guiyang 550025, Guizhou, China; 2. Guizhou Key Laboratory of Metallurgical Engineering and Process Energy Conservation, Guiyang 550025, Guizhou, China; 3. Guizhou Provincial Engineering Research Center for Battery Manganese Materials, Tongren 554300, Guizhou, China)

Abstract: The calcium and magnesium ions in manganese sulfate solution were removed by carbonate precipitation of manganese. With CO₂ as a carbonizing agent, the Mn²⁺ in the manganese sulfate solution was precipitated as manganese carbonate, thus separated from the original solution. The precipitate was then dissolved with sulfuric acid, so as to achieve the purpose of removing impurities. The effects of CO₂ flow rate, reaction temperature, pH value and reaction time on the removal of calcium and magnesium ions were all investigated. The results show that 60-min reaction at an optimal temperature of 45 °C, with a solution pH of 7.0, a CO₂ flow rate at 2.7 L/min, can result in the calcium and magnesium ion contents in the carbonized product reaching 0.03% and 0.01%, respectively, which is up to the HG/T 2836—2011 Standard for high-purity I-type manganese carbonate products.

Key words: carbonate precipitation of manganese; manganese sulfate; calcium; magnesium; deep impurity-removal

硫酸锰为锰系锂电池正极中最基础、最重要的锰源材料^[1], 若硫酸锰材料中钙、镁离子等杂质含量过高, 将直接降低电池的比容量以及充放电次数等关键性能^[2]。基于我国锰矿贫矿多、富矿少, 矿石中杂质含量高特点^[3], 在净化硫酸锰溶液时普遍存在钙镁离子杂质含量高、除杂工艺复杂、溶液很难达标等问题^[4]。因此, 研究出一种简单、经济、高效的方法去除硫酸锰体系中钙、镁离子杂质的方法尤为重要^[5-7]。

用碳化法除杂操作简单、安全且成本低。本文以 99.995% 的 CO₂ 为碳化剂, 将 CO₂ 通入硫酸锰溶液中, 与硫酸锰反应生成碳酸锰沉淀, 再将沉淀物反溶以去除钙、镁离子杂质。

1 实验

1.1 实验原料

实验原料取自贵州铜仁电解锰企业经初级净化除

① 收稿日期: 2019-11-02

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, 主要从事冶金与环保研究。

通讯作者: 王海峰(1973-), 男, 贵州金沙人, 副教授, 硕士研究生, 主要从事冶金工程及环保的教学与研究工作。

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 硫酸锰溶液元素分析结果(单位:mg/L)

Mn	Co	Ni	Mg	Ca	Cu	As	Cr
50 400	12.2	30.3	628.4	750.0	2.0	1.05	0.35
Al	Fe	K	Cd	Mo	Ti	Na	
5.6	2.75	32.95	1.15	51.3	0.15	93.5	

从样品分析结果可以看出,溶液主要成分为硫酸锰,其中 Ca、Mg 含量分别为 0.75 g/L、0.628 4 g/L。

粗除杂后的硫酸锰结晶产品 ICP 分析结果如表 2 所示,EDS 分析结果如图 1 和表 3 所示。

表 2 硫酸锰结晶产品 ICP 成分分析结果(单位:mg/kg)

Fe	Co	Ni	Mg	Ca	Na	Cu	K	Al	Cr	Ti	Cd
7.5	342.9	935	7 379	1 263	1 021	7.2	75.6	44	5.5	1.2	0.9

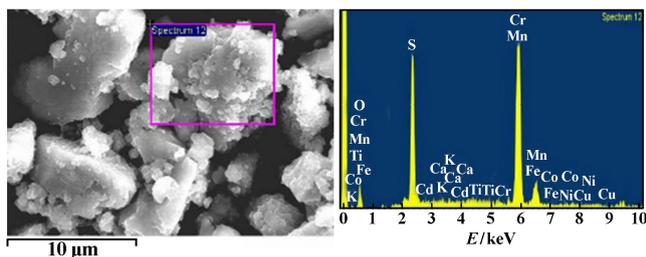


图 1 硫酸锰结晶产品微区扫描能谱图

表 3 硫酸锰结晶产品 EDS 成分分析结果(质量分数)/%

Mn	S	O	Fe	Mg	Ca	Na	Ni	K	Co
77.66	16.3	3.75	0.02	0.2	0.29	0.12	1.13	0.42	0.73

1.2 实验设备

实验设备如表 4 所示。

表 4 实验设备

设备名称	设备型号	设备生产商
XRD 衍射仪	X'Pert PRO MPD	荷兰帕纳科有限公司
ICP 光谱仪	iCAP6300	上海力晶科学仪器有限公司
扫描电镜	SU8020	日本日立有限公司
电子天平(万分之一)	PL2002	梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司
精密增力电动搅拌器	JJ-1	常州澳华仪器有限公司
恒温水浴锅	HH-3 型	上海科析实验仪器厂
pH 计	A301681 型	深圳市万仪通仪器仪表厂
恒温干燥箱	DHG-9005A 型	北京市永光明医疗仪器厂

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。实验装置如图 2 所示。

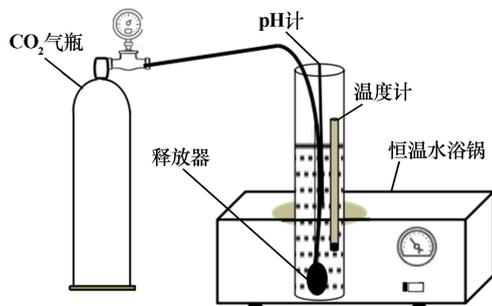
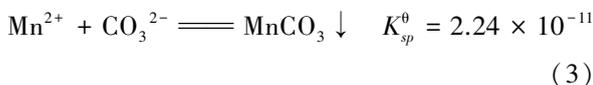
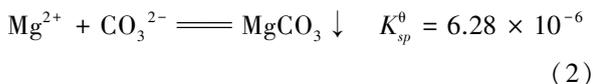
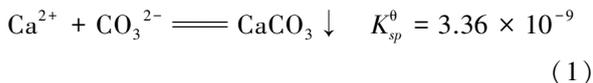


图 2 CO₂ 碳化硫酸锰溶液实验装置

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,由于气流具有搅拌作用,故只通过恒温水浴锅控制温度。同时为控制 pH 值保持恒定,向反应器中缓慢滴加 pH 调节剂。搅拌反应一段时间后,停止加入调节剂并停止通入 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。

在碳化过程中,硫酸锰溶液中的钙、镁离子及锰离子发生如下反应:



由式(1)~(3)可知,当硫酸锰溶液中通入 CO₂ 从而产生 CO₃²⁻时,Mn²⁺会比 Ca²⁺和 Mg²⁺优先生成沉淀。原料中 $c(\text{Ca}^{2+}) = 1.875 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ 、 $c(\text{Mg}^{2+}) = 2.62 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ 、 $c(\text{Mn}^{2+}) = 0.91 \text{ mol/L}$,由式(1)~(3)计算可得 Mn²⁺完全沉淀时,CO₃²⁻浓度为:

$$c(\text{CO}_3^{2-}) = \frac{K_{sp}^{\theta}(\text{MnCO}_3)}{c(\text{Mn}^{2+})} = \frac{2.24 \times 10^{-11}}{0.91 \times 10^{-2}} = 2.46 \times 10^{-11} \text{ mol/L} \quad (4)$$

Ca²⁺完全沉淀时,CO₃²⁻浓度为:

$$c(\text{CO}_3^{2-}) = \frac{K_{sp}^{\theta}(\text{CaCO}_3)}{c(\text{Ca}^{2+})} = \frac{3.36 \times 10^{-9}}{1.875 \times 10^{-2}} = 1.792 \times 10^{-7} \text{ mol/L} \quad (5)$$

Mg²⁺完全沉淀时,CO₃²⁻浓度为:

$$c(\text{CO}_3^{2-}) = \frac{K_{sp}^{\ominus}(\text{MgCO}_3)}{c(\text{Mg}^{2+})} = \frac{6.82 \times 10^{-6}}{2.62 \times 10^{-2}} = 2.603 \times 10^{-4} \text{ mol/L} \quad (6)$$

根据上述计算可知,碳化过程中优先生成碳酸锰沉淀,当溶液中 $c(\text{Mn}^{2+})$ 降至 $1.792 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$ 时,系统中持续补给 CO_3^{2-} 时才会依次产生碳酸钙和碳酸镁沉淀,因此可以通过控制反应时间来减少钙镁杂质进入沉淀中,从而将 Mn^{2+} 以碳酸锰沉淀的形式从原溶液中分离出来,再将得到的沉淀物反溶,以达到去除钙、镁离子目的。

2 实验结果及讨论

2.1 CO_2 流量

常温下取锰含量为 30 g/L 的硫酸锰溶液 1 L , 控制 $\text{pH}=7.0$ 、反应温度 $25 \text{ }^\circ\text{C}$ 、反应时间 45 min , 研究了 CO_2 流量对硫酸锰溶液中钙、镁净化效果及锰沉淀率的影响,结果如图3所示。由图3可知,随着 CO_2 流量增加,锰沉淀率一直升高, CO_2 流量 2.7 L/min 时锰沉淀率达到 89.9% 。碳化产物中钙、镁杂质的含量随着 CO_2 流量增加而下降,在 2.7 L/min 时降到最低。综合考虑锰沉淀率和碳化产物中钙、镁杂质的含量,取适宜的 CO_2 流量为 2.7 L/min , 此时钙、镁含量分别为 220.0 mg/kg 和 100.0 mg/kg 。

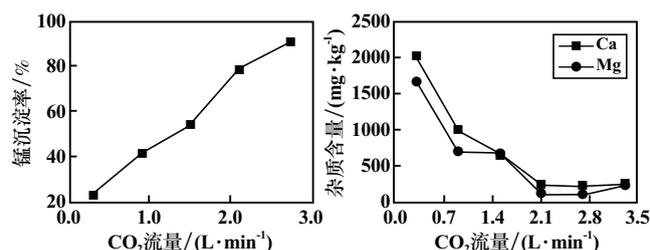


图3 CO_2 流量对锰沉淀率及杂质去除效果的影响

由热力学角度分析可知,根据平衡移动原理,溶液中 $J^{\ominus} = \frac{1}{c(\text{Mn}^{2+})c(\text{CO}_3^{2-})} < K^{\ominus}$ 时, $\Delta G < 0$, 平衡向生成 MnCO_3 沉淀的方向进行。由反应平衡方程式可知,增加 CO_2 流量,溶液中碳酸根离子浓度增加,碳酸根离子过饱和度增加,有利于碳化反应晶核的生成^[8],且随着碳酸根浓度增加,反应自发朝正向进行。

2.2 pH 值

CO_2 流量 2.7 L/min , 其他条件不变,研究了 pH 值对硫酸锰溶液中钙、镁净化效果及锰沉淀率的影响,结果如图4所示。由图4可知,随着 pH 值升高,锰沉淀率先迅速升高,在 pH 值达到 6.9 以后,锰沉淀率增加

缓慢。碳化产物中钙、镁杂质含量在 $\text{pH}=6 \sim 6.5$ 附近下降,在 $\text{pH}>7$ 之后,钙、镁杂质在碳化产物中的含量迅速上升。

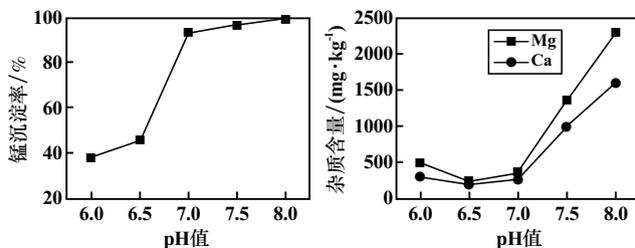


图4 pH 值对锰沉淀率及杂质去除效果的影响

$25 \text{ }^\circ\text{C}$ 时, Mn^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 在硫酸锰溶液中的理论沉淀 pH 值如表5所示^[9]。

表5 $25 \text{ }^\circ\text{C}$ 理论沉淀 pH 值

沉淀物	理论沉淀 pH 值	
	初始	结束
MnCO_3	3.7	6.9
$\text{Mn}(\text{OH})_2$	8.6	10.1
CaCO_3	6.2	7.7
MgCO_3	6.4	8.2
$\text{Mg}(\text{OH})_2$	9.3	11.1

由表5可知,锰沉淀率应在 $\text{pH}=7$ 左右达到最佳值。在 $\text{pH}>6.5$ 之后,碳化产物中钙、镁杂质含量会略微上升, Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 分别在 pH 值为 7.7 和 8.2 时达到沉淀平衡,因此在 $\text{pH}>7.0$ 之后,碳化产物中钙、镁杂质的含量会迅速升高。

综合考虑锰沉淀率和碳化产物中钙、镁杂质含量,取适宜的 pH 值为 7.0 , 此时钙、镁含量分别为 256.6 mg/kg 和 339.0 mg/kg 。

2.3 反应温度

$\text{pH}=7.0$, 其他条件不变,研究了反应温度对硫酸锰溶液中钙、镁净化效果及锰沉淀率的影响,结果如图5所示。由图5可知,随着温度升高,锰沉淀率增加, $45 \text{ }^\circ\text{C}$ 时锰沉淀率达到 97.79% 。钙、镁杂质在碳化产物中的含量先急剧增加,后趋于平缓。

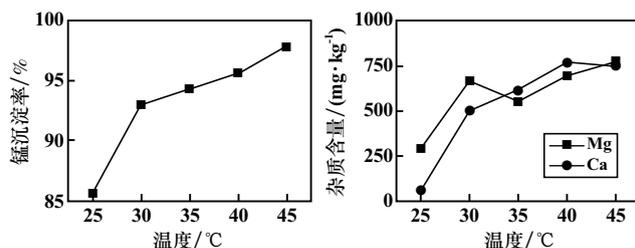
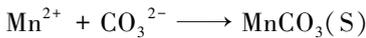


图5 反应温度对锰沉淀率及杂质去除效果的影响

从热力学角度分析,碳化硫酸锰溶液的过程可简

化为:



$$\Delta_r G^0(298 \text{ K}) = -12.910 \text{ kJ}, \Delta H = 3.425 \text{ kJ/mol} > 0$$

可知,该过程为吸热反应,温度升高有利于二氧化碳的溶解和碳酸锰沉淀的生成^[10]。随着温度升高,反应 $\Delta_r G^0$ 负值越大,反应平衡常数 k 值越大,反应自发进行的趋势越大,进行得更彻底,理论产量越高,因此锰沉淀率会随着温度升高而增加。

综合考虑锰沉淀率和碳化产物中钙、镁杂质含量,取适宜的反应温度为45℃,此时钙、镁含量分别为772.9 mg/kg和750.0 mg/kg。

2.4 反应时间

反应温度45℃,其他条件不变,研究了反应时间对硫酸锰溶液中钙、镁净化效果及锰沉淀率的影响,结果如图6所示。由图6所知,随着反应时间增加,锰沉淀率升高,但在反应时间60 min之后略微下降。碳化产物中钙、镁杂质含量随反应时间增加呈先下降后上升的趋势,在45~60 min趋于平缓。

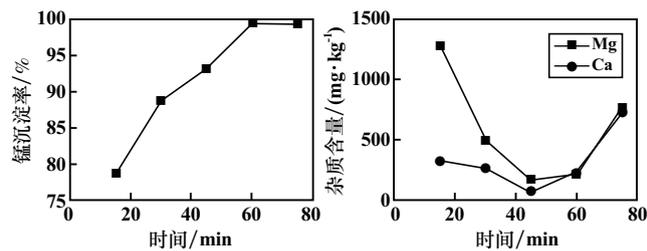


图6 反应时间对锰沉淀率及杂质去除效果的影响

由双膜理论中传质速率公式可知,碳化效果与反应时间成正比,反应时间越长,粒子间反应越充分,锰沉淀率也随之升高。当反应时间增加到60 min后,体系中参与反应的 Mn^{2+} 、 CO_3^{2-} 浓度较低,分子间碰撞的几率较小,反应基本趋于平稳,接近反应终点^[11]。考虑到过长的反应时间不仅会增加运行成本,也会富集碳酸锰沉淀中杂质含量,故选择适宜的反应时间为60 min,此时钙、镁含量分别为236.0 mg/kg和216.0 mg/kg。

2.5 优化条件实验结果及讨论

根据单因素试验确定最优的实验条件为:反应温度45℃、溶液pH值7.0、 CO_2 流量2.7 L/min、反应时间60 min。在该条件下获得的碳化产物烘干后经扫描电镜分析的碳酸锰颗粒内微区的X射线能谱图如图7所示,对应区域碳酸锰中钙、镁含量EDS分析如表6所示。由表6可知,本法所得产品中钙、镁杂质含量已达到高纯碳酸锰I型品的标准。

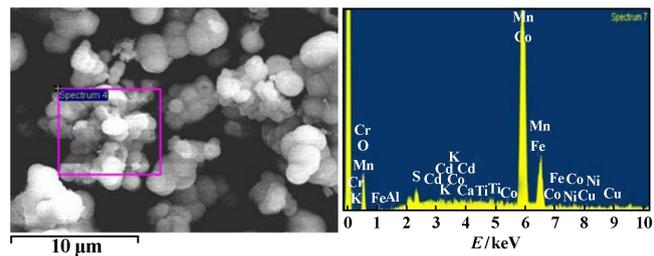


图7 碳酸锰颗粒内微区能谱图

表6 高纯碳酸锰质量指标

项目	HG/T 2836—1997 I型品标准 ^[12]	本法产品质量
钙含量	≤0.03%	0.03%
镁含量	≤0.02%	0.01%

3 结 论

1) 碳酸锰完全沉淀所需的理论pH值为6.9,pH值过高会形成难溶沉淀碳酸盐和氢氧化物,因此合理控制溶液最终pH值是净化硫酸锰溶液的重要影响条件。

2) 确定了碳化法去除硫酸锰浸出液中钙、镁离子的最适宜工艺条件为:反应温度45℃,溶液pH值7.0, CO_2 流量2.7 L/min,反应时间60 min。

3) 在最适宜工艺条件下获得的硫酸锰溶液中钙、镁杂质含量仅为0.03%和0.01%。与氟化沉淀法、复盐沉淀法和硫化剂除杂等工艺相比,此方法更环保、安全,且工艺简洁。

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] 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.
- [3] 皮露,何克杰,罗炎,等. 萃取分离电解锰阳极液中锰、镁离子试验研究[J]. 湿法冶金, 2015,34(3):229-232.
- [4] 王华庆. 低品位锰尾矿渣水化反应特性及固化污泥作用机理研究[D]. 辽宁:辽宁工程技术大学土木工程学院, 2017.
- [5] 陈飞宇. 一种电池级高纯一水硫酸锰及其制备方法:中国, 201210483754.8[P]. 2013-02-13.
- [6] 陈奇志,韦国柱,刘楠楠,等. 锰矿浸出硫酸锰溶液的净化除杂工艺研究[J]. 大众科技, 2014,16(6):90-92.
- [7] 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, 2011(Z1):128-129.
- [8] Ri-jin Cheng, Hong-wei Ni, Hua Zhang, et al. Mechanism research on arsenic removal from arsenopyrite ore during a sintering process[J]. International Journal of Minerals Metallurgy and Materials, 2017,24(4):353-359.

到 1 273 K 时, 锌铝硅合金残料中锌挥发率达到 99.9% 以上, 锌含量可以降到 0.11%; 在蒸馏温度为 973 ~ 1 173 K 范围内, 锌铝硅铁渣残料锌含量低于 0.50%, 锌挥发率高于 99.6%, 当蒸馏温度达到 1 273 K 时, 锌铝硅铁渣熔化为液态, 不利于锌的蒸发, 导致合金渣残料中锌含量增加, 锌挥发率降低。

2) 随着蒸馏时间增加, 锌铝硅合金和锌铝硅铁渣中的锌含量逐渐降低, 蒸馏时间超过 2 h 后物料中的锌含量变化不大。

3) 挥发产物为纯度较高的锌, 可以返回锌熔析工序循环使用。

参考文献:

- [1] 黎明. 铝合金基础知识[J]. 摩托车, 2012(4):70-71.
- [2] Crepeau P N. Effect of Iron in Al-Si Casting Alloys:A Critical Review[J]. AFS Transactions, 1995,103:361-365.
- [3] 王苏北. 铝硅合金中铁的有害影响及控制措施[J]. 铸造设备研究, 2002(5):35-36.
- [4] Cameron M Dinnis, John A Taylor, Arne K Dahle. Iron-related porosity in Al-Si-(Cu) foundry alloys[J]. Materials Science and Engineering, 2006,425(6):286-296.
- [5] Yuan Haibin, Yang Bin, Xu Baoqiang. Aluminum Production by Carbothermo-Chlorination of Alumina in Vacuum[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2010,20(8):1505-1510.
- [6] Xiong Yulun, Yang Bin, Xiong Heng. Separation of Sn-Fe Alloys by Vacuum Distillation[J]. Chinese Journal of Vacuum Science and Technology, 2012,32(9):820-824.
- [7] Li Hailong, Wu Xianying, Wang Mingxia, et al. Separation of elemental sulfur from zinc concentrate direct leaching residue by vacuum distillation[J]. Separation and Purification Technology, 2014,138(10):41-46.
- [8] Taylor A W, Lovelock K R, Deyko A, et al. High vacuum distillation of ionic liquids and separation of ionic liquid mixtures[J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2010,12(8):1772-1783.
- [9] 戴永年, 杨斌. 有色金属材料的真空冶金[M]. 北京:冶金工业出版社, 2000.
- [10] Dong Pingtao. Prediction the Coordination Number of Liquid Metals[J]. Metallurgical and Materials Transaction A, 2005,36(12):3495-3497.
- [11] 于强, 伍继君, 马文会, 等. 利用 MIVM 模型预测冶金级硅真空精炼过程杂质的挥发特性[J]. 真空科学与技术学报, 2016,36(10):1193-1199.
- [12] 高逸峰. 分子相互作用体积模型在铁基固态合金体系中的应用研究[D]. 昆明:昆明理工大学材料与冶金工程学院, 2005.
- [13] 徐宝强, 杨斌, 刘大春, 等. 真空蒸馏法处理热镀锌渣回收金属锌的研究[J]. 有色矿冶, 2007,23(4):53-55.
- [14] 韩龙, 杨斌, 杨部正, 等. 热镀锌渣真空蒸馏回收金属锌的研究[J]. 真空科学与技术学报(增刊), 2009,29(5):101-104.
- 引用本文: 李博, 王耀武, 高炳亮. 锌熔法处理一次铝硅合金工艺中回收锌的研究[J]. 矿冶工程, 2020,40(2):90-93.
- [9] 柯曾波. 不同形貌超细碳酸钙制备及其增韧环氧树脂研究[D]. 西安:陕西师范大学材料科学与工程学院, 2017.
- [10] 张田, 王海峰, 王家伟, 等. 软锰矿有机还原制备硫酸锰的试验[J]. 矿产综合利用, 2018(3):77-80.
- [11] 梅颖, 薛余化, 叶恒朋, 等. 利用二氧化碳选择性分离回收含锰废水中的锰[J]. 化工学报, 2017,68(7):2798-2804.
- [12] HG/T 2836—2011, 软磁铁氧体用碳酸锰[S].
- 引用本文: 陈晓亮, 王海峰, 王家伟. 碳化反沉淀法去除硫酸锰浸出液中钙、镁的研究[J]. 矿冶工程, 2020,40(2):82-85.
- [9] 王文祥, 王晓阳, 方红生, 等. 高砷高锡铅阳极泥中有价金属的综合回收[J]. 有色金属(冶炼部分), 2018(5):21-24.
- [10] 王晓阳, 王文祥, 方红生, 等. 高砷高锡阳极泥中砷锡分离工艺研究[J]. 有色金属(冶炼部分), 2018(6):9-12.
- [11] 雷占昌, 韩斯琴图, 蒋常菊. 酸浸预处理提高金矿焙烧烟尘中金浸出率的研究[J]. 矿冶工程, 2019,39(3):107-109.
- [12] 彭志强, 廖亚龙, 周娟, 等. 响应曲面法优化炼铅高砷烟尘的浸出工艺[J]. 环境工程学报, 2014,8(11):4848-4852.
- [13] 廖亚龙, 彭志强, 周娟, 等. 高砷烟尘中砷的浸出动力学[J]. 四川大学学报(工程科学版), 2015,47(3):200-206.
- 引用本文: 魏晓玲, 王晓阳, 方红生, 等. 基于 Box-Behnken 设计优化白银炉电收尘脱砷工艺[J]. 矿冶工程, 2020,40(2):86-89.

(上接第 85 页)

(上接第 89 页)