

氟化锰脱除硫酸锰溶液中钙镁的工艺条件及其动力学研究^①

裴正清^{1,2}, 王家伟^{1,2,3}, 王海峰^{1,2,3}, 杨春元^{1,2}, 周兴杰^{1,2}, 郑可欣^{1,2}, 鲁菊^{1,2}, 马德华^{1,2}, 路坊海⁴

(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. 电池用锰材料工程技术研究中心, 贵州 铜仁 554300; 4. 贵州理工学院材料新能源工程学院, 贵州 贵阳 550003)

摘要: 以氟化锰为脱除剂, 通过单因素实验研究氟化锰过量系数、溶液 pH 值、反应温度以及反应时间对硫酸锰溶液中钙镁脱除率的影响。在氟化锰过量系数 2.0、溶液 pH=5、反应温度 85 °C、反应时间 80 min 的优化工艺条件下, 钙和镁脱除率分别为 97.06% 和 95.48%。在此基础上进行了动力学研究, 硫酸锰溶液中钙和镁的沉淀反应均符合 Avrami 方程, 其表观活化能分别为 48.01 kJ/mol 和 53.23 kJ/mol, 表面化学反应是影响钙镁沉淀反应速率的限制性环节。

关键词: 硫酸锰溶液; 除钙; 除镁; 钙镁; 氟化锰; 沉淀; 工艺条件; 动力学

中图分类号: TF111

文献标识码: A

doi:10.3969/j.issn.0253-6099.2024.01.024

文章编号: 0253-6099(2024)01-0111-05

Process Conditions and Kinetics of Removing Calcium and Magnesium from Manganese Sulfate Solution by Manganese Fluoride

PEI Zhengqing^{1,2}, WANG Jiawei^{1,2,3}, WANG Haifeng^{1,2,3}, YANG Chunyuan^{1,2},

ZHOU Xingjie^{1,2}, ZHENG Kexin^{1,2}, LU Ju^{1,2}, MA Dehua^{1,2}, LU Fanghai⁴

(1. College of Materials and Metallurgy, Guizhou University, Guiyang 550025, Guizhou, China; 2. Guizhou Key Laboratory of Metallurgical Engineering and Process Energy Conservation, Guiyang 550025, Guizhou, China; 3. Engineering Technology Research Center of Manganese Material for Batteries, Tongren 554300, Guizhou, China; 4. School of Materials and New Energy Engineering, Guizhou Institute of Technology, Guiyang 550003, Guizhou, China)

Abstract: The effects of excess coefficient of manganese fluoride, pH value of solution, reaction temperature and reaction time on the removal rate of calcium and magnesium from manganese sulfate solution were studied by performing single factor experiment with manganese fluoride as a removal agent. Under the optimum conditions, including an excess coefficient of manganese fluoride of 2.0, pH of 5, reaction temperature of 85 °C and reaction time of 80 min, the removal rates of calcium and magnesium can reach 97.06% and 95.48%, respectively. The kinetic study on this basis shows that the precipitation reactions of both calcium and magnesium in manganese sulfate solution conform to the Avrami equation, with apparent activation energies of 48.01 kJ/mol and 53.23 kJ/mol, respectively. The surface reaction is a factor to limit the precipitation rates of calcium and magnesium.

Key words: manganese sulfate solution; calcium removal; magnesium removal; calcium and magnesium; manganese fluoride; precipitation; process conditions; kinetics

硫酸锰是一种重要的基础锰盐, 在工业、畜牧业和医药等领域都发挥着重要作用^[1]。生产中通常把低品位锰矿加到硫酸溶液中反应得到硫酸锰浸出液, 但矿石中金属杂质会随浸出过程进入溶液中, 导致硫酸锰浸出液中 K⁺、Na⁺、Ca²⁺ 和 Mg²⁺ 等杂质含量超标, 其中钙镁离子与锰离子性质相似, 很难去除^[2]。工业上

要求高纯硫酸锰中钙镁离子质量分数低于 5×10^{-5} 。硫酸锰溶液中钙镁杂质离子的去除方法一般有高温结晶法、萃取法、电解法和氟化物沉淀法^[3]。在众多方法中, 氟化物沉淀法可以有效脱除硫酸锰溶液中钙镁杂质, 且反应条件简单, 容易操作。

关于氟化物脱除硫酸锰溶液中钙镁杂质的研究较

① 收稿日期: 2023-09-10

基金项目: 铜市科研(2021)13号; 黔科合重大专项[2022]003; 黔科合支撑[2022]重点020; 黔科合支撑[2023]一般243

作者简介: 裴正清(1997—), 男, 贵州赤水人, 硕士研究生, 主要从事冶金与环保研究。E-mail: 3163429870@qq.com

通信作者: 王家伟(1980—), 男, 贵州织金人, 教授, 主要从事冶金工程及资源综合利用的教学与研究。E-mail: 67749951@qq.com

多,研究重点集中在脱除钙镁反应条件的探索^[4-5],少有关于去除硫酸锰溶液中钙镁沉淀反应动力学研究。本文选用氟化锰为沉淀剂,通过单因素实验研究氟化锰过量系数、溶液 pH 值、反应温度和反应时间等因素对钙镁脱除率的影响,获得脱除钙镁的优化工艺条件;在此基础上进行动力学研究,以便更好地了解沉淀过程的反应机理,有利于丰富和拓展现有研究成果。

1 实验部分

1.1 实验原料及仪器

实验所用氟化锰为分析纯;硫酸锰溶液取自贵州某硫酸锰企业初级净化除杂后的溶液,利用 ICP-MS 测定原液中金属元素含量,结果见表 1。

表 1 硫酸锰原液中金属元素分析结果 g/L

Mn	Ca	Mg	Na	K
57.25	0.254 8	0.205 3	0.028 7	0.002 1
Al	Cu	Fe	Cd	Zn
0.012 6	0.004 7	0.009 8	0.002 2	0.021 1

由表 1 可知,原液中主要杂质为 Ca 和 Mg,含量分别为 0.254 8 g/L 和 0.205 3 g/L,需要去除。

所用实验仪器主要有 JJ-1 型精密增力电动搅拌器、HH-2J 型数显恒温水浴锅、AL204 型分析天平和 A301681 型 pH 计等。检测仪器有 X'Pert PRO MPD 型 XRD 衍射仪、SU8020 型扫描电镜和 PXS-270 型离子计。

1.2 实验原理

氟化物沉淀法去除硫酸锰溶液中的钙镁离子,即让钙镁离子转变成不溶性的氟化钙和氟化镁沉淀并过滤除去^[6]。钙镁等碱土金属氟化物溶解度较小,向硫酸锰原液中加入适量的氟化锰,可以有效去除其中的钙镁杂质离子。具体反应方程式如下:



1.3 实验过程及计算方法

向烧杯中加入 200 mL 硫酸锰原液,将烧杯置于恒温水浴锅中加热,打开磁力搅拌器进行搅拌;待温度升高到设置的反应温度时,用硫酸或氢氧化钠调节溶液 pH 值,然后加入不同理论用量倍数的氟化锰(即不同过量系数的氟化锰),达到设定的反应时间后,静置并过滤。测定滤液中钙(镁)离子含量,计算钙(镁)离子脱除率:

$$A = \frac{C_1 - C_2}{C_1} \times 100\% \quad (3)$$

式中 A 为钙(镁)离子脱除率,%; C_1 为原液中钙(镁)离子含量,g/L; C_2 为滤液中钙(镁)离子含量,g/L。

2 实验结果及讨论

2.1 硫酸锰溶液中钙镁离子脱除实验

2.1.1 氟化锰过量系数对钙镁脱除率的影响

溶液 pH=7、反应温度 25 °C、反应时间 60 min 时,研究了氟化锰过量系数对钙镁脱除率的影响,结果如图 1 所示。

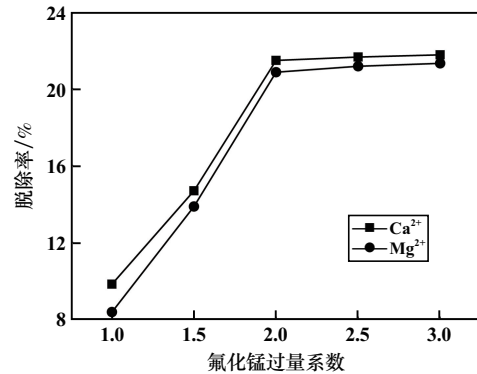


图 1 氟化锰过量系数对钙镁脱除率的影响

由图 1 可见,相同实验条件下 Ca^{2+} 脱除效果始终优于 Mg^{2+} 脱除效果。这是因为 Ca^{2+} 离子半径较大,溶液中 Ca^{2+} 与 F^{-} 的有效碰撞概率大于 Mg^{2+} 与 F^{-} 的有效碰撞概率,更容易产生氟化钙沉淀,因此 Ca^{2+} 脱除率更高^[5]。氟化锰过量系数从 1.0 增加到 2.0 时,硫酸锰溶液中钙镁脱除率均随着氟化锰过量系数增加而提高,且脱除率提高速率较快;氟化锰过量系数超过 2.0 后,钙镁脱除率变化不明显。由于氟化锰的加入,溶液中钙镁离子会与 F^{-} 反应生成沉淀;同时溶液中 Mn^{2+} 浓度增加,硫酸钙和硫酸镁溶解度随着 Mn^{2+} 浓度增加而降低,使得溶液中钙镁离子浓度降低。结果表明,适宜的氟化锰过量系数为 2.0。

2.1.2 溶液 pH 值对钙镁脱除率的影响

氟化锰过量系数 2.0,其他条件不变,pH 值对钙镁脱除率的影响如图 2 所示。

由图 2 可见,溶液 pH 值由 3 增加到 5,钙镁脱除率均随着溶液 pH 值增大而急剧增加;溶液 pH 值达到 5 后,随着溶液 pH 值增大,钙镁脱除率均趋于稳定。溶液 pH 值较低时, F^{-} 会与溶液中的 H^{+} 反应生成 HF, HF 属于弱电解质,溶液中 F^{-} 数量大大减少,不利于生成氟化钙、氟化镁沉淀反应的进行;氟化钙、氟化镁沉淀会在低 pH 值溶液中发生溶解,钙、镁离子重新进入溶液中^[7]。溶液 pH 值过高时,一部分钙、镁离子会反

应生成 $[MF_n]^{2-n}$ 配合离子,而不是预期的氟化钙、氟化镁沉淀,导致钙、镁脱除率变化不明显^[8]。选择溶液pH=5进行后续实验。

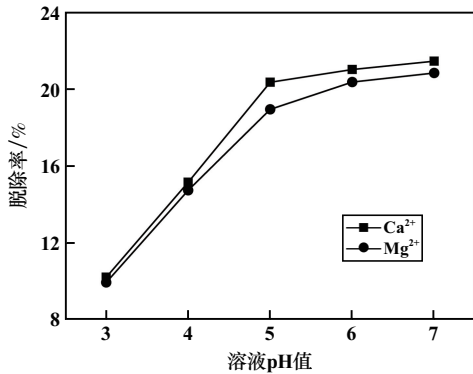


图2 溶液 pH 值对钙镁脱除率的影响

2.1.3 反应温度对钙镁脱除率的影响

溶液 pH=5,其他条件不变,反应温度对钙镁脱除率的影响如图3所示。

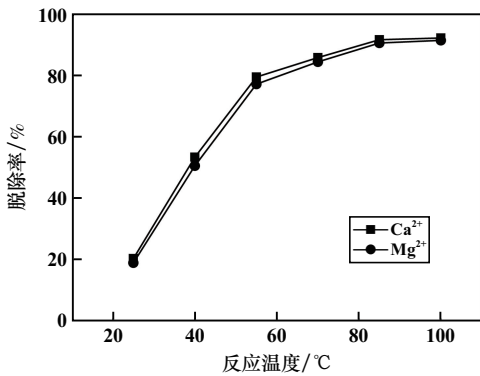


图3 反应温度对钙镁脱除率的影响

在实验温度范围内,升高反应温度有利于提高硫酸锰溶液中钙镁离子脱除率。生成氟化钙和氟化镁的反应是吸热反应^[9],所以升高温度有利于反应的进行。提高反应温度有利于反应的传质过程,增大离子之间的有效碰撞概率,使反应速率加快,缩短反应周期。同时,升高温度有利于沉淀结晶化,提升小颗粒氟化钙和氟化镁沉淀物的絮凝效果。综合考虑除杂效果和能源消耗,选择反应温度 85 °C。

2.1.4 反应时间对钙镁脱除率的影响

反应温度 85 °C,其他条件不变,反应时间对钙镁脱除率的影响如图4所示。

从图4可以看出,延长反应时间,钙镁离子脱除率也会随之提高。反应时间达到 80 min 后,继续延长反应时间,钙镁离子脱除率增加趋势不再明显。选择反应时间 80 min。

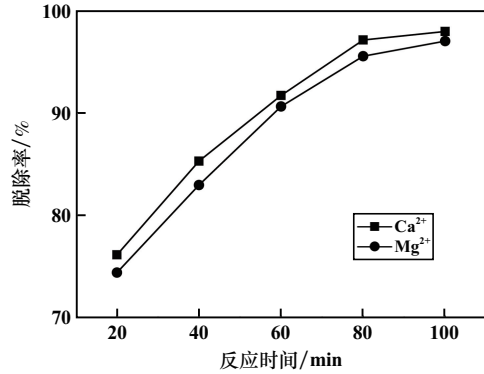


图4 反应时间对钙镁脱除率的影响

2.1.5 优化条件实验及结果分析

根据单因素实验结果确定优化的实验条件为:氟化锰过量系数 2.0、溶液 pH=5、反应温度 85 °C、反应时间 80 min。在该条件下脱除硫酸锰溶液中钙、镁离子,钙和镁脱除率分别为 97.06%和 95.48%。获得的液体经过滤,对其进行浓缩结晶,所获产物的 XRD 分析结果见图5。在 $2\theta = 18.09^\circ, 25.44^\circ, 28.46^\circ, 34.85^\circ$ 和 40° 出现了明显的特征峰,与标准卡片 JCPDS(No74-1333)基本一致,确定产物为一水硫酸锰。

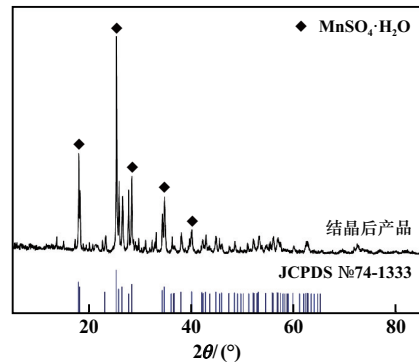


图5 结晶后产品 XRD 图谱

图6为脱除钙、镁离子后蒸发结晶的一水硫酸锰EDS面扫图。一水硫酸锰中主要元素为Mn、S,另有少量Ca、Mg、F元素,说明钙、镁离子得到有效脱除。表2为蒸发结晶后的一水硫酸锰成分,其中钙、镁几乎

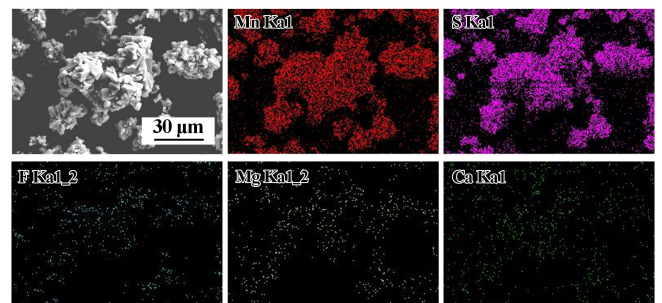


图6 结晶后的一水硫酸锰EDS面扫图

表2 结晶后的一水硫酸锰各元素占比

元素名称	质量分数/%	原子分数/%
Mn	33.15	14.41
O	47.51	70.98
S	19.01	14.19
F	0.33	0.42
Ca	0.00	0.00
Mg	0.00	0.00

不存在。由于反应过程中加入了氟化锰,硫酸锰溶液中氟离子浓度为 416 mg/L,氟离子含量过高,不能满足工业需求。为此,用自制的纳米除氟剂对过滤后的溶液进行除氟^[10],除氟后的溶液中氟离子浓度为 24 mg/L,除氟率达 94.23%,可以满足工业需求。

2.2 硫酸锰溶液中钙镁离子脱除反应动力学研究

为探究脱除硫酸锰溶液中钙镁离子过程的动力学,固定氟化锰过量系数 2.0、溶液 pH=5,不同温度下钙、镁离子脱除率随反应时间的变化如图 7 所示。

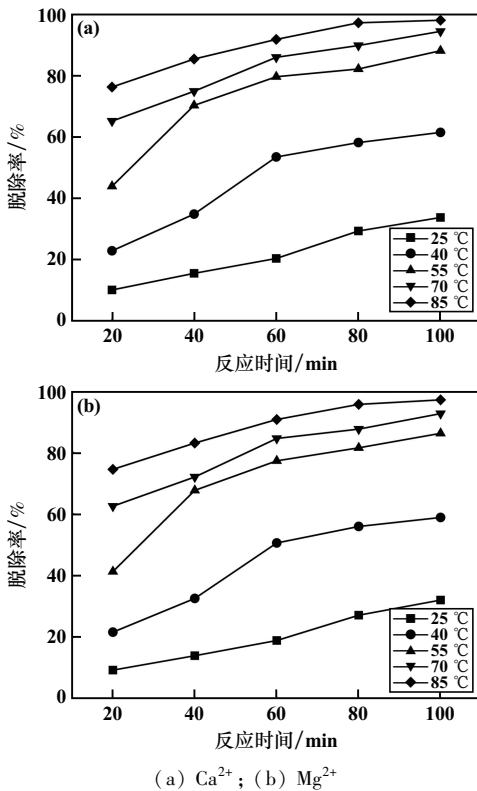


图7 钙镁沉淀反应的动力学曲线

钙镁离子沉淀动力学过程可用 Avrami 方程进行拟合^[11]。Avrami 方程常用于表达金属氧化物的酸浸过程和沉淀过程的动力学规律^[12]。

$$\ln[-\ln(1-x)] = \ln k + n \ln t \quad (4)$$

式中 x 为钙镁离子脱除率,%; k 为反应速率常数, min^{-1} ; t 为反应时间, min ; n 为反应级数。

由式(4)可以看出, $\ln[-\ln(1-x)]$ 是关于 $\ln t$ 的一次函数,以 $\ln t$ 为横坐标, $\ln[-\ln(1-x)]$ 为纵坐标作图进行拟合,得到函数的斜率和 y 轴截距即为反应级数 n 和 $\ln k$ 。拟合结果如图 8 所示。

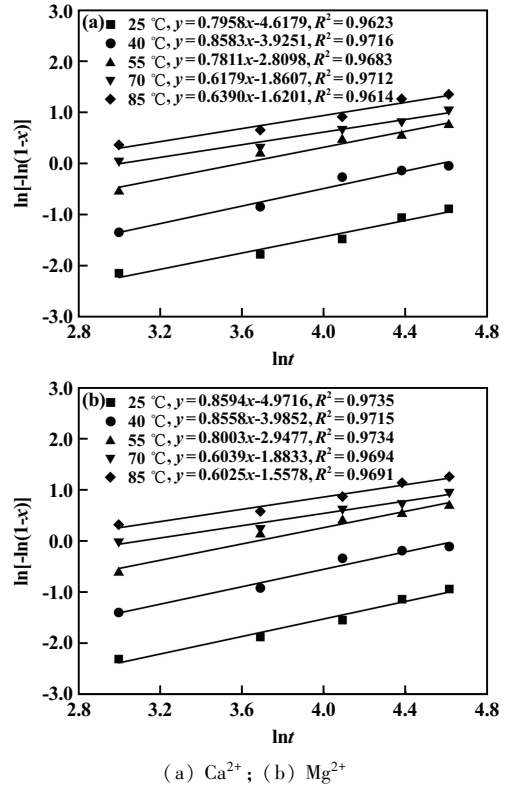


图8 钙镁沉淀反应的拟合关系曲线

从图 8 可以看出,大部分动力学数据点都聚集在拟合直线的附近,相关性系数 R^2 均大于 0.95,显示出良好的拟合效果,说明 Avrami 方程能够很好地反映钙镁离子沉淀过程。5 条拟合曲线不同温度下的参数 n 均小于 1,说明该化学反应属于前期反应速率较快但随着时间延长后期反应速率逐渐降低的沉淀类型,这与图 5 显示的钙镁离子脱除率曲线变化规律一致。一般认为,Avrami 方程中参数 n 大于 0.5 时,沉淀反应速率受表面化学反应环节控制;参数 n 小于 0.5 时,沉淀反应速率由扩散环节控制。不同温度下动力学拟合曲线的参数 n 均大于 0.5,初步判断表面化学反应是影响钙镁离子沉淀反应速率的限制性环节^[13]。随着反应温度由 25 °C 升高到 85 °C,拟合曲线的 $\ln k$ 值随着反应温度升高而增加,说明反应温度对钙镁离子沉淀反应速率有显著影响^[14]。为探明影响钙镁离子沉淀反应速率的限制性环节,运用阿伦尼乌斯公式计算反应表观活化能^[15]:

$$k = A e^{-E_a/(RT)} \quad (5)$$

式中 A 为指前因子, min^{-1} ; E_a 为表观活化能, kJ/mol ; R

为气体常数, $R=8.314 \text{ J}/(\text{K} \cdot \text{mol})$; T 为绝对温度, K 。

为便于计算表观活化能, 把式(5)改写成一次函数形式:

$$\ln k = -\frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T} + \ln A \quad (6)$$

以 $1000/T$ 为横坐标、不同反应温度下的 $\ln k$ 值为纵坐标, 对钙镁离子沉淀反应的动力学数据进行拟合, 结果如图9所示。钙镁离子沉淀拟合曲线的斜率分别为 -5.7741 和 -6.4025 , 将斜率与气体常数 R 相结合, 可得其表观活化能分别为 48.01 kJ/mol 和 53.23 kJ/mol 。钙镁离子沉淀反应的表观活化能均大于 40 kJ/mol , 表明钙镁离子沉淀反应速率由表面化学反应环节控制^[16]。化学反应的活化能越高, 化学反应的进行难度越大。因此, 在脱除硫酸锰溶液中钙镁离子过程中, Ca^{2+} 较容易发生沉淀反应, 脱除率较高, 这与实验结果一致。

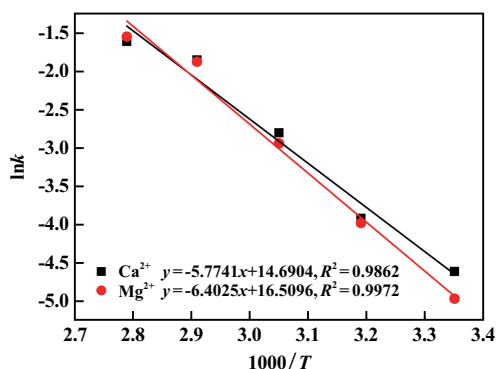


图9 钙镁沉淀反应的阿伦尼乌斯拟合曲线

3 结 论

1) 氟化锰脱除硫酸锰溶液中钙镁杂质离子的工艺是可行的。在氟化锰过量系数 2.0、溶液 $\text{pH}=5$ 、反应温度 $85 \text{ }^\circ\text{C}$ 、反应时间 80 min 的优化条件下, 钙和镁脱除率可分别达到 97.06% 和 95.48% 。

2) 硫酸锰溶液中钙镁的沉淀反应符合 Avrami 方程, 其表观活化能分别为 48.01 kJ/mol 和 53.23 kJ/mol , 表面化学反应是影响钙镁沉淀反应速率的限制性环节。

3) 除钙镁后溶液中氟离子浓度较高, 为 416 mg/L , 经自制的纳米除氟剂处理后, 氟含量可降至 24 mg/L , 可以用于生产高纯硫酸锰。

参考文献:

- [1] 杨攀, 王家伟, 王松, 等. 蒸发结晶法深度净化硫酸锰工艺研究[J]. 矿冶工程, 2022, 42(3): 88-91.
- [2] CHEN H, WANG K, MING X, et al. The efficient removal of calcium and magnesium ions from industrial manganese sulfate solution through the integrated application of concentrated sulfuric acid and ethanol[J]. Metals, 2021, 11(9): 1339.
- [3] WANG Y, ZENG L, ZHANG G, et al. A novel process on separation of manganese from calcium and magnesium using synergistic solvent extraction system[J]. Hydrometallurgy, 2019, 185: 55-60.
- [4] 何婷婷, 钱磊, 崔静贤, 等. 氟化锰深度脱除工业硫酸锰中钙镁的研究[J]. 有色金属(冶炼部分), 2018(7): 1-4.
- [5] 苏莎, 楚广, 吴洲华, 等. 硫酸锰溶液中去钙镁杂质工艺研究[J]. 湖南有色金属, 2016, 32(2): 57-61.
- [6] 赵瑾, 王文华, 曹军瑞, 等. 氟化物沉淀法净化工业硫酸锰液中的钙和镁[J]. 工业水处理, 2019, 39(11): 77-81.
- [7] 谢雨寻, 叶有明, 谢雪珍, 等. 氟化锰沉淀法除去硫酸锰中钙镁的工艺研究[J]. 化工技术与开发, 2020, 49(1): 9-11.
- [8] Shibata N, Sato H, Sakaki S, et al. Theoretical study of magnesium fluoride in aqueous solution[J]. The Journal of Physical Chemistry B, 2011, 115(35): 10553-10559.
- [9] 邹兴. 高纯硫酸锰生产技术现状[J]. 中国锰业, 2018, 36(6): 4-6.
- [10] 王海峰, 王家伟. 一种纳米除氟剂及其制备方法和应用: 中国, 2023108015466[P]. 2023-07-03.
- [11] 韦岩松, 邓晓雯. 锡冶炼神碱渣水热硫化沉淀脱砷过程的动力学[J]. 有色金属(冶炼部分), 2014(1): 8-11.
- [12] 黄孝振, 徐政, 纪仲光, 等. 废旧锂离子电池正极材料 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 中有价金属的浸出及其动力学研究[J]. 稀有金属, 2020, 44(8): 860-869.
- [13] George R, Sugunan S. Kinetics of adsorption of lipase onto different mesoporous materials: Evaluation of Avrami model and leaching studies[J]. Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic, 2014, 105: 26-32.
- [14] Maddah F, Alitabar M, Yoozbashizadeh H. Reductive leaching of indium from the neutral leaching residue using oxalic acid in sulfuric acid solution[J]. International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials, 2021, 28: 373-379.
- [15] ZHU B, ZHANG Y, ZOU Y, et al. Leaching kinetics and interface reaction of $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ materials from spent LIBs using GKB as reductant[J]. Journal of Environmental Management, 2021, 300: 113710.
- [16] Pathak P, Singh V K, Chabhadiya K. Sequential leaching of strategic metals from exhausted LNCM-cathode batteries using oxalic and sulfuric acid lixivants[J]. Jom, 2021, 73: 1386-1394.

引用本文: 裴正清, 王家伟, 王海峰, 等. 氟化锰脱除硫酸锰溶液中钙镁的工艺条件及其动力学研究[J]. 矿冶工程, 2024, 44(1): 111-115.