

菱锰矿浸出液沉淀法制备富锰相^①

马德华^{1,2}, 王家伟^{1,2,3}, 王海峰^{1,2,3}, 王松^{1,2}, 裴正清^{1,2}, 周兴杰^{1,2}, 郑可欣^{1,2}, 鲁菊^{1,2}

(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: 采用沉淀法将硫酸锰粗溶液制备成杂质含量低的富锰相, 通过单因素实验法探究了反应时间、反应温度、pH值以及沉淀剂投加速度对沉淀效率的影响, 并分析了最终获得的富锰相杂质含量情况。结果表明: 以R为沉淀剂, Mn^{2+} 质量浓度38 g/L的浸出液在pH值8.0、反应温度60 °C、反应时间4 h、沉淀剂投加速度0.5 L/h条件下, Mn^{2+} 转化率为94.3%; ICP和EDS分析结果显示富锰相沉淀物中杂质离子(K、Na、Ca、Mg)含量较低。

关键词: 菱锰矿浸出液; 沉淀法; 富锰相; 除杂; 锰; 菱锰矿

中图分类号: TF111

文献标志码: A

doi:10.3969/j.issn.0253-6099.2024.06.023

文章编号: 0253-6099(2024)06-0108-04

Preparation of Manganese-Rich Phase by Precipitation of Rhodochrosite Leaching Solution

MA Dehua^{1,2}, WANG Jiawei^{1,2,3}, WANG Haifeng^{1,2,3}, WANG Song^{1,2}, PEI Zhengqing^{1,2},
ZHOU Xingjie^{1,2}, ZHENG Kexin^{1,2}, LU Ju^{1,2}

(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. Guizhou Engineering Research Center of Manganese Materials for Batteries, Tongren 554300, Guizhou, China)

Abstract: Manganese-rich phase with low impurity content was prepared with manganese sulfate crude solution by precipitation. A single-factor experiment was carried out to explore effects of reaction time, reaction temperature, pH value and feeding speed of precipitating agent on precipitation efficiency, and then the content of impurity in the finally prepared manganese-rich phase was also analyzed. After the leaching solution with Mn^{2+} in mass concentration of 38 g/L, and pH of 8.0 was precipitated at 60 °C for 4 h, with R as precipitating agent fed at a speed of 0.5 L/h, the conversion rate of Mn^{2+} was 94.3%. The ICP and EDS analyses showed that there were low content of impurity ions (K, Na, Ca, Mg) in the precipitate of manganese-rich phase.

Key words: rhodochrosite leaching solution; precipitation; manganese-rich phase; impurity removal; manganese; rhodochrosite

锰系产品被广泛应用于冶金、化工、航空航天、食品、制药等领域。随着新能源汽车产业快速发展, 电池行业对高纯硫酸锰的需求逐渐扩大。我国锰矿资源总储量丰富, 主要为成分较复杂的菱锰矿^[1], 矿石品位较低, 杂质含量较多, 净化除杂难度大, 难以综合利用^[2-3]。菱锰矿中K、Na、Ca、Mg等离子的去除已成为业内的共性问题^[4]。K⁺、Na⁺的去除多采用黄钾铁矾

法、黄钠铁矾法^[5]; Ca²⁺、Mg²⁺杂质与Mn²⁺性质相近^[6], 较难除去, 通常采用结晶法^[7-8]、萃取法^[9-10]、化学沉淀法^[11-12]、氟化物法^[13]。目前工业上多采用多步联合法去除杂质离子, 先调节硫酸锰粗溶液pH值去除铁、铝等杂质, 然后用氟化物法去除钙、镁杂质(但氟化物法存在后续需除氟的缺点), 最后用黄钾铁矾法、黄钠铁矾法去除钾、钠杂质(但黄钾铁矾法、黄钠

① 收稿日期: 2024-06-01

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

作者简介: 马德华(1999—), 男, 青海民和人, 硕士研究生, 主要从事锰系电池材料方面的研究工作。E-mail: 2039273249@qq.com

通信作者: 王海峰(1973—), 男, 浙江舟山人, 教授, 主要从事锰系材料与资源综合利用方面的研究工作。E-mail: 380889450@qq.com

铁矾法需要消耗大量硫酸铁)。多步联合法存在流程长、渣量大、锰损失大、经济性差等缺点,因此研究低成本、高效率净化除杂工艺具有重要意义。针对上述问题,本文提出了选择一种合适的沉淀剂,将硫酸锰溶液生成杂质含量极少的富锰相沉淀物,使杂质离子滞留于浸出液的方法,最后再用硫酸溶解富锰相沉淀物得到合格的高纯硫酸锰溶液,根据下游产品需求可进行多次沉淀-返溶达到纯度要求。本文重点考察沉淀剂种类、反应温度、反应时间、pH值等因素对 Mn^{2+} 转化率的影响,并分析富锰相中杂质分布情况,为后续工作奠定基础。

1 实验

1.1 实验原料

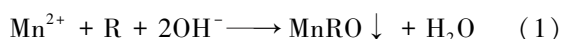
实验所用原料为贵州某锰企业的菱锰矿经硫酸浸出所得 $MnSO_4$ 粗溶液,其元素含量分析结果如表1所示。由表1可知,原料(浸出液)成分复杂,主要杂质为 K、Na、Ca、Mg。

表1 菱锰矿浸出液元素含量分析结果(质量浓度) mg/L

Mn	K	Na	Ca	Mg	Co	Ni	Cu
38 000	87	142	827	4 159	3.1	4.1	0.3
Zn	Al	Si	Fe	Pb	As	Cd	
6.9	3.9	62	2.6	0.3	0.2	0.1	

1.2 实验原理及方法

拟采用沉淀法进行除杂制备富锰相,主要化学反应式为:



实验方法:取1 L菱锰矿浸出液于烧杯中,将烧杯置于恒温水浴锅中并搅拌加热,待溶液升至目标温度后,加入氨水调节 pH 值至实验值,持续加入沉淀剂,反应过程中需维持 pH 值稳定。反应结束后过滤,收集滤液和沉淀物,用 60 °C 蒸馏水反复冲洗沉淀物,直至洗液中加入 $BaCl_2$ 溶液后无白色沉淀物生成。将洗涤后的沉淀物置于 105 °C 恒温鼓风干燥箱中干燥 12 h。采用化学滴定法检测滤液中残余 Mn^{2+} 含量,计算 Mn^{2+} 转化率。采用电感耦合等离子光谱分析仪(ICP-OES)检测沉淀物溶解液中杂质元素含量;采用超高分辨率场发射扫描电镜及配套的 X 射线能谱分析仪(EDS)对固体物进行面扫分析。

2 结果与讨论

2.1 单因素实验

2.1.1 沉淀剂种类对 Mn^{2+} 转化率的影响

pH 值 7、反应温度 60 °C、反应时间 3 h 条件下,探究了沉淀剂 R(为某种固体沉淀剂,1:1 配制成溶液使用)、 CO_2 和 Na_2S 对 Mn^{2+} 转化率的影响(理论投加量分别为 32 g、15.5 L 和 54 g),结果见表 2。由表 2 可知,3 种沉淀剂中,以 R 为沉淀剂的 Mn^{2+} 转化率最高,以 CO_2 为沉淀剂的 Mn^{2+} 转化率最低。 CO_2 溶解度低,且原料中钙、镁等杂质含量较高,会大量消耗碳酸根离子,使 Mn^{2+} 转化率降低。 Na_2S 为强电解质,能完全电离, S^{2-} 与 Mn^{2+} 容易生成 MnS 沉淀, MnS 的 K_{sp} 小于 $MnCO_3$ 的 K_{sp} ,以 Na_2S 为沉淀剂的 Mn^{2+} 转化率高于 CO_2 条件下的 Mn^{2+} 转化率;同时, Na_2S 为强碱弱酸盐,氨水会抑制其在溶液中水解,故其对应的 Mn^{2+} 转化率低于沉淀剂 R 的 Mn^{2+} 转化率。选用沉淀剂 R 进行后续实验。

表2 沉淀剂种类对 Mn^{2+} 转化率的影响

沉淀剂种类	Mn^{2+} 转化率/%
R	82.3
CO_2	71.6
Na_2S	78.3

2.1.2 沉淀剂投加速度对 Mn^{2+} 转化率的影响

以 R 为沉淀剂,pH 值 7、反应温度 60 °C、反应时间 3 h 条件下,探究了沉淀剂投加速度对 Mn^{2+} 转化率和氨水消耗量的影响,结果如表 3 所示。由表 3 可知, Mn^{2+} 转化率和氨水消耗量均随着沉淀剂 R 投加速度增加而增加。沉淀剂投加速度增加,反应式(1)向右进行, Mn^{2+} 转化率增加;但沉淀剂投加速度超过 0.4 L/h 后, Mn^{2+} 转化率增加幅度变小。适宜的沉淀剂 R 投加速度为 0.4 L/h。

表3 沉淀剂投加速度对 Mn^{2+} 转化率及氨水消耗量的影响

沉淀剂投加速度/(L·h ⁻¹)	Mn^{2+} 转化率/%	氨水消耗量/(mL·L ⁻¹)
0.3	75.6	98
0.4	91.9	125
0.5	93.9	133
0.6	95.2	138
0.7	96.1	142

2.1.3 pH 值对 Mn^{2+} 转化率的影响

反应时间 3 h、反应温度 60 °C、沉淀剂 R 投加速度 0.4 L/h 条件下,探究了 pH 值对 Mn^{2+} 转化率和氨水消耗量的影响,结果如表 4 所示。由表 4 可知,pH 值

对 Mn^{2+} 转化率有显著影响,随着 pH 值升高, Mn^{2+} 转化率增加。pH 值增大,氢氧根浓度增加,会提高反应式(1)的反应速率,使平衡向正反应方向移动,从而增加 Mn^{2+} 转化率。pH 值 6 时 Mn^{2+} 转化率仅 48.2%, pH 值升到 9 时 Mn^{2+} 转化率为 94.1%, 转化率增加明显。pH 值从 9 升到 10 时,消耗了大量氨水,但 Mn^{2+} 转化率仅增加了 4.7 个百分点,说明反应体系在 pH 值 9 时 Mn^{2+} 已基本反应完全。氨水为弱碱,电离常数低,需要更多氢氧根才能维持高 pH 值。综合考虑 Mn^{2+} 转化率和氨水消耗量,适宜的 pH 值为 7。

表 4 pH 值对 Mn^{2+} 转化率及氨水消耗量的影响

pH 值	Mn^{2+} 转化率/%	氨水消耗量/($mL \cdot L^{-1}$)
6	48.2	60
7	82.3	110
8	89.6	120
9	94.1	135
10	98.8	200

2.1.4 反应温度对 Mn^{2+} 转化率的影响

pH 值 7、反应时间 3 h、沉淀剂 R 投加速度 0.4 L/h 条件下,探究了反应温度对 Mn^{2+} 转化率和氨水消耗量的影响,结果如表 5 所示。由表 5 可知, Mn^{2+} 转化率和氨水消耗量随着反应温度升高而增加。温度升高,反应速率加快,氨水消耗量增加。温度升至 60 °C 以上时, Mn^{2+} 转化率缓慢增加。一是温度对反应速率影响已达到极限;二是高温下氨水挥发量增加,仅有部分参与反应。综合考虑,适宜的反应温度为 60 °C。

表 5 反应温度对 Mn^{2+} 转化率及氨水消耗量的影响

反应温度/°C	Mn^{2+} 转化率/%	氨水消耗量/($mL \cdot L^{-1}$)
25	25.3	30
40	62.6	84
50	82.3	110
60	85.1	114
70	90.3	138

2.1.5 反应时间对 Mn^{2+} 转化率的影响

pH 值 7、反应温度 60 °C、沉淀剂 R 投加速度 0.4 L/h 条件下,探究了反应时间对 Mn^{2+} 转化率和氨水消耗量的影响,结果如表 6 所示。由表 6 可知, Mn^{2+} 转化率和氨水消耗量随着反应时间延长而逐渐增加。反应 2~4 h,氨水消耗量急剧增加, Mn^{2+} 快速沉淀。反应 5~6 h,氨水消耗量增幅大于 Mn^{2+} 转化率增幅。这是因为反应前期 Mn^{2+} 质量浓度高,反应式(1)快速向右进行;反应后期, Mn^{2+} 已大量沉淀,反应趋于完全, Mn^{2+} 转化率

增幅变小。此外,反应后期溶液中氨水体积浓度变大,可能与 Mn^{2+} 形成络合物,使 Mn^{2+} 与沉淀剂 R 反应变缓。但适当延长反应时间,沉淀剂 R 可与 Mn^{2+} 完全反应,生成富锰相沉淀物。综合考虑,适宜的反应时间为 4 h。

表 6 反应时间对 Mn^{2+} 转化率及氨水消耗量的影响

反应时间/h	Mn^{2+} 转化率/%	氨水消耗量/($mL \cdot L^{-1}$)
2	68.3	81
3	85.1	114
4	91.9	125
5	98.5	134
6	99.1	145

2.2 正交试验

菱锰矿浸出单因素实验结果表明,pH 值、反应温度、反应时间和沉淀剂 R 投加速度均对 Mn^{2+} 转化率有影响。以 Mn^{2+} 转化率为检测指标,对上述 4 个因素进行了 $L_9(3^4)$ 正交试验,结果如表 7 所示。

表 7 正交试验结果与计算分析

编号	pH 值 (A)	反应温度 (B)/°C	反应时间 (C)/h	沉淀剂 R 投加速度 (D)/($L \cdot h^{-1}$)	Mn^{2+} 转化率/%
1	6	50	3	0.3	44.8
2	6	60	4	0.4	58.2
3	6	70	5	0.5	54.6
4	7	50	4	0.5	87.6
5	7	60	5	0.3	81.2
6	7	70	3	0.4	68.5
7	8	50	5	0.4	85.9
8	8	60	3	0.5	84.4
9	8	70	4	0.3	82.0
K_1	157.6	218.3	197.7	208.0	
K_2	237.3	223.8	227.8	212.6	
K_3	252.7	205.1	221.7	230.6	
k_1	52.5	72.8	65.9	69.3	
k_2	79.1	74.6	75.9	70.8	
k_3	84.2	68.4	73.9	76.9	
极差	31.7	6.2	10.0	7.6	

正交试验结果表明,菱锰矿浸出液净化除杂最佳工艺为 $A_3B_2C_2D_3$,即 pH 值 8、反应温度 60 °C、反应时间 4 h、沉淀剂 R 投加速度 0.5 L/h。

2.3 验证实验

在 pH 值 8、反应温度 60 °C、反应时间 4 h、沉淀剂 R 投加速度 0.5 L/h 条件下,对菱锰矿浸出液进行净化除杂, Mn^{2+} 转化率为 94.3%,富锰沉淀相 ICP 检测结果见表 8。富锰相沉淀物中杂质元素含量较 $MnSO_4$ 粗溶液大幅度降低,除杂效果明显。

表8 富锰沉淀相 ICP 成分分析结果(质量分数) %

K	Na	Ca	Mg
0.021	0.041	0.259	0.049

对富锰相沉淀物进行 EDS 面扫分析,结果见图 1。由图 1 可知,在该反应条件下所得富锰相沉淀物中各杂质离子含量很低,分布较散,与 ICP 检测结果相符。

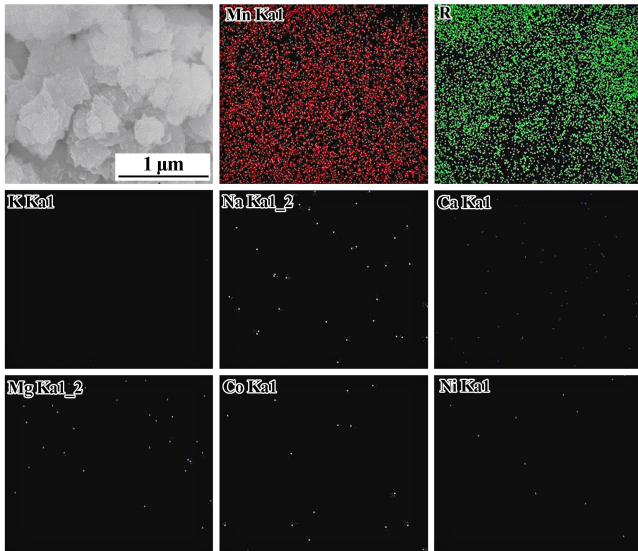


图1 富锰相沉淀物 EDS-Mapping 图

使用硫酸将富锰相沉淀物溶解为 $MnSO_4$ 溶液 (Mn^{2+} 质量浓度 30 g/L),再次在 pH 值 8、反应温度 60 °C、反应时间 4 h、沉淀剂 R 投加速度 0.5 L/h 条件下对该溶液进行除杂,得到二次净化除杂的高纯富锰相产物,并对溶液以及高纯富锰相产物中杂质元素含量进行分析,结果如表 9 所示。由表 9 可知,溶液中钾、钠、钙、镁等杂质质量浓度符合电池级 $MnSO_4$ 标准^[14],由此可知,所得富锰相沉淀物纯度较高,溶解后可得到高纯 $MnSO_4$ 溶液。在适宜条件下,沉淀法既实现了较高的 Mn^{2+} 转化率,也实现了短流程、高效净化除杂菱锰矿浸出液的目的。

表9 杂质元素含量分析结果

元素	高纯富锰相产物中杂质元素质量分数/%	溶液中杂质元素质量浓度/($mg \cdot L^{-1}$)
K	0.001	0.30
Na	0.000 9	0.27
Ca	0.018	5.40
Mg	0.014	4.20

3 结论

提出了沉淀法制备富锰相的思路,探究了沉淀剂

种类、沉淀剂投加速度、pH 值、反应温度、反应时间等对 Mn^{2+} 转化率的影响,得出以下结论。

1) 选用沉淀剂 R, Mn^{2+} 转化率为 82.3%,更容易形成富锰相沉淀物,达到浸出液除杂目的,且沉淀剂 R 经济易得。

2) 采用沉淀剂 R, Mn^{2+} 浓度为 38 g/L 的浸出液在 pH 值 8、反应温度 60 °C、反应时间 4 h、沉淀剂投加速度 0.5 L/h 条件下, Mn^{2+} 转化率为 94.3%。富锰相沉淀物中 K、Na、Ca、Mg 质量分数分别为 0.021%、0.041%、0.259%、0.049%,杂质去除率高。

3) 二次沉淀净化除杂得到的高纯富锰相沉淀物,经硫酸溶解后溶液中 K、Na、Ca、Mg 质量浓度分别为 0.30 mg/L、0.27 mg/L、5.40 mg/L、4.20 mg/L,能满足电池所需高纯 $MnSO_4$ 溶液的要求。

参考文献:

- [1] 陈福林,文永才,王志杰,等. 攀西某钒钛铁精矿提质技术研究[J]. 矿冶工程, 2023,43(5):77-79.
- [2] 钱振,谭杰,李重洋,等. 电解锰阳极液浸出菱锰矿的热力学和动力学研究[J]. 矿冶工程, 2022,42(1):77-80.
- [3] 王若枫,袁帅,刘应志,等. 全球锰矿资源现状及选矿技术进展[J]. 矿产保护与利用, 2023,43(1):14-23.
- [4] 张辉,宋达,王泽江,等. 菱锰矿开发利用及其制备硫酸锰工艺研究进展[J]. 盐科学与化工, 2023,52(2):13-16.
- [5] 吴睿林,向朝玉,何津会,等. 硫酸亚铁在高纯硫酸锰生产的应用[J]. 世界有色金属, 2019(19):274-276.
- [6] 张辉,宋达,王泽江,等. 硫酸锰水溶液中的净化除钙研究[J]. 盐科学与化工, 2023,52(1):22-25.
- [7] 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.
- [8] 王松,王家伟,勾碧波,等. 复盐结晶法对除菱锰矿浸出液中镁分配规律研究[J]. 无机盐工业, 2023,55(4):65-71.
- [9] 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.
- [10] LI X T, GUO Y N, MA X, et al. A novel phosphinic acid extractant and its application in the effective extraction of Mn^{2+} from Mn^{2+} - Mg^{2+} sulfate solution[J]. Hydrometallurgy, 2023,222:106172.
- [11] 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.
- [12] 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.
- [13] 邹兴. 高纯硫酸锰生产技术现状[J]. 中国锰业, 2018,36(6):4-6.
- [14] 中华人民共和国工业和信息化部. 电池用硫酸锰:HG/T 4823—2015[S]. 北京:化学工业出版社, 2015.

引用本文: 马德华,王家伟,王海峰,等. 菱锰矿浸出液沉淀法制备富锰相[J]. 矿冶工程, 2024,44(6):108-111.