

萃取法脱除硫酸锰溶液中的钙离子

曹敏, 付国燕, 林洁媛, 韩国强, 孙宁磊
(中国恩菲工程技术有限公司, 北京 100038)

[摘要] 随着电池工业的快速发展,硫酸锰作为锂离子电池正极材料的主要原材料,其产品质量和性能的要求越来越高,迫切需要一种成本低廉、能实现大规模分离硫酸锰溶液中钙的新方法。本文采用对人体毒害量小,价格低廉的萃取剂 P204 优先萃取钙,再利用锰皂皂化机理,抑制锰离子的萃取,在不损失锰离子的同时,去除硫酸锰溶液中的钙离子,得到了符合电池级高纯硫酸锰提取要求的溶液。考察了水相平衡 pH、萃取温度、O/A 相比、皂化率、萃取级数等条件对锰、钙分离效率的影响。实验结果表明,P204 萃取钙的优化条件为:钠皂化率为 15%,pH 值为 2,萃取温度 35 °C,O/A 相比为 1:1.5。经 30 级锰皂错流萃取后,硫酸锰溶液中钙浓度为 0.02 g/L,钙萃取率为 94.47%,而锰损失率仅为 0.02%。

[关键词] 硫酸锰溶液; 锰皂; 钠皂; 溶剂萃取; 钙锰分离; 错流萃取

[中图分类号] TF792 **[文献标志码]** A **[文章编号]** 2097-2423(2025)01-0044-05

DOI:10.19610/j.cnki.cn10-1873/tf.2025.01.007

0 引言

硫酸锰是自然界中一种极其重要的锰盐,世界上大约 80% 的锰产品由硫酸锰或者硫酸锰溶液制备而成^[1-2]。硫酸锰作为锂离子电池正极材料的主要原材料^[2],其纯度直接决定了正极材料的性能和质量^[3]。而鉴于国内钙锰矿资源大部分为高贫杂矿,钙含量一般很高,为 1%~10%。在沉淀浸出过程中,钙元素会很快被溶解到浸出液体系中。由于钙、锰的性质结构相似,两者一般很难被分离,所以钙、锰分离工艺一直被认为是目前我国锰行业急需和解决的难题之一^[4-7]。

目前,去除硫酸锰溶液中钙离子的方法有沉淀剂沉淀法、化学吸附法、蒸发结晶法和溶剂萃取法。沉淀剂沉淀法主要采用氟化物进行化学沉淀,沉淀完成后残余的氟离子对设备要求较高,且也会进一步污染生产环境^[4,8];而采用化学吸附法去除溶液

中钙、镁离子,处理量低,处理效果不达标,钙含量 > 0.02 g/L^[9-10],且运行成本普遍较高,不适用于钙、镁离子浓度相对较高的溶液;蒸发结晶法往往需要进行连续多重结晶,才能保证得到纯度较高的硫酸锰产品,且蒸发结晶对设备要求较高^[11];而溶剂萃取法因具有钙镁去除率高、试验操作简单、生产成本低廉、易于大规模实现多次连续作业等众多优点,受到业内广泛重视。

常用的钙、锰萃取剂有 P204、P507。许多研究^[12-17]提出在硫酸体系中,P204 萃取金属离子的 pH₅₀ 顺序一般为 Mg(II) > Mn(II) > Ca(II),即当溶液中锰离子开始萃取时,钙已发生了萃取,P204 对钙没有选择性。谢红艳^[14]采用 P204 萃取剂对含钙和镁的硫酸锰溶液进行萃取分离,在 P204 萃取剂皂化率为 80%、O/A 相比为 1:1、萃取剂浓度为 40%、萃取 pH 为 5.0、萃取温度为 30~40 °C 的条件下,含锰 21.20 g/L 的净化液的锰萃取率为 95%,钙离子浓度降为 30 mg/L,仅能达到饲料级产品的技术要求。阳卫军等^[17]同样采用 P204 去除贫软锰矿浸出液中的钙离子,在皂化率为 60%、萃取剂浓度为 30%、温度 25 °C、O/A 相比为 3:1、萃取 pH 为 6 的条件下进行单级萃取,钙萃取率为 99.37%,锰损失率较高,为 22.69%。P507 萃取金属离子时的 pH₅₀ 顺序为 Mn(II) ≈ Ca(II) > Mg(II),表明 P507 在萃取锰离子的同时萃取钙离子,不能高选择性实现锰和钙离子萃取分离^[18]。刘洪刚等^[5]采用萃取

[收稿日期] 2024-09-10

[作者简介] 曹敏(1990—),女,山东济宁人,博士,高级工程师,主要从事有色冶金方面的研发工作。

[引用格式] 曹敏,付国燕,林洁媛,等.萃取法脱除硫酸锰溶液中的钙离子[J].绿色矿冶,2025,41(1):44-48,54.

CAO Min, FU Guoyan, LIN Jieyuan, et al. Removal of calcium ions from manganese sulfate solution by extraction[J]. Sustainable Mining and Metallurgy, 2025, 41(1): 44-48, 54.

剂 P507 对钙、镁浓度较高的硫酸锰溶液进行萃取,以 30% P507 加入 70% 的磺化煤油作为萃取剂,在原料液 pH 值为 0.2、O/A 相比为 1:1 的条件下进行常温五级逆流萃取,结果表明在锰损失率为 6.35% 的情况下,钙的萃取率仅能达到 48.97%。因此,P204 和 P507 对于锰与钙的分离效果不佳。

因此,结合前人经验及前期研究,本文利用反向思维,采用对人体毒害小,价格低,萃取 pH 条件相对温和的 P204,利用其优先萃取钙的机理,提取硫酸锰溶液中的钙离子,利用锰皂化机理,抑制锰离子的萃取,并通过优化工艺条件,在不损失锰离子的同时,去除硫酸锰溶液中的钙离子,得到了符合电池级高纯硫酸锰提取要求的溶液。仅通过改变萃取工艺,未增加设备,减少硫酸锰液后续处理过程,工艺操作简单,成本低廉,具有较好的工业应用前景。

1 材料与方法

1.1 试验材料

原料:以某厂 MHP 浸出萃取得到的硫酸锰溶液为基准,使用去离子水(25 °C/18 MΩ)配制含 Ca^{2+} 和 Mn^{2+} 的模拟溶液,模拟液成分见表 1。

表 1 模拟液成分

元素	钙	锰
含量/ $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	0.38	101.1

试剂:工业用 32 碱和工业用 93% 的硫酸;购自重庆康普化学有限公司的萃取剂 P204(95%)与稀释剂磺化煤油;硫酸锰(分析纯)和硫酸钙(分析纯);去离子水。

1.2 试验方法

首先将工业用 P204 萃取剂及磺化煤油稀释剂以不同体积浓度进行混合,得到 P204 萃取有机相,使用 250 mL 梨形分液漏斗进行萃取实验,将有机相与萃取模拟液(水相)按照一定相比加入分液漏斗中,置于萃取振荡器(TTL-800 型)中萃取 4 min,保证萃取过程达到平衡。然后静置等待溶液分相,取出萃余液,采用去油滤膜过滤去油后,借助电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES)进行元素含量检测,并用差量法计算有机相中钙、锰离子浓度,再计算钙、锰离子萃取率,使用 pH 计(雷磁 PHS-3C)测试水相 pH 值,使用前用 pH 值为 4.00 和 6.86 的标准缓冲溶液进行校准。

1.3 P204 萃杂原理

P204 萃取剂即 2-乙基己基磷酸双酯,又为磷酸二异辛酯。P204 萃取剂在非极性溶剂类(如煤油)介质中,一般仅以二偶聚体化合物(H_2A_2)出现。酸根阴离子与金属离子直接成键,进入金属离子内配位层,取代内配位层的水合水,生成中性配合物转入有机相,完成萃取过程。

金属离子与 P204 反应可简写为:



根据公式(1)可知,P204 萃取剂萃取金属阳离子,是直接通过其活性基团 P(O)OH 上的氢离子与水相中金属阳离子之间的交换反应逐步实现的。萃取分离过程中,析出的阳离子 H^+ 导致水相溶液的 pH 降低;当水相 pH 值下降至一定的程度时,离子的萃取过程将会终止,从而影响水相中金属离子的萃取效率。因此,需要加入碱中和进入水相中的 H^+ 。工业上,在萃取之前一般先对有机相进行皂化处理,即先使用碱(以 NaOH 为例)与酸性萃取剂进行中和反应(式(2)),目的是减少酸度对萃取剂萃取容量的影响。对于红土镍矿硫酸浸出液而言,原有溶液体系并不含 Na^+ ,为了避免向体系中引入 Na^+ ,在进行钠皂处理后,需对钠皂有机相进行镍皂处理,反应式见式(3)。



2 结果与讨论

2.1 单级萃取试验

以配制的等浓度的含钙硫酸锰溶液为研究对象,进行单级萃取试验。考察溶液 pH 值、温度、萃取相比、皂化等因素对含钙硫酸锰溶液萃取效果的影响,得到单级萃取最优试验参数。

2.1.1 原液 pH 值对 P204 萃取效果的影响

根据《湿法冶金手册》中不同金属离子萃取性能与 pH 关系可知,P204 萃取钙离子的 pH 为 1.3 ~ 3.0,锰离子的 pH 为 1.5 ~ 4.0。因此,在萃取温度为 25 °C、有机相中 P204 萃取剂体积浓度为 10%、O/A 相比(油水相比)为 1:1、萃取时间为 4 min 的条件下,考察了不同的萃取 pH 值(1.5、1.75、2.0、2.5、3.0)对萃取效果的影响,结果如图 1 所示。

由图 1 可知,在 pH 为 1.5 时,钙、锰的萃取率为 4.32% 和 0.89%;在 pH 为 3 时,钙、锰的萃取率都在 34% 以上;而在 pH 为 2 时,钙的萃取率为

8.11%，锰的萃取率为1.59%，钙萃取率是锰的5.1倍。虽然通过P204萃取不能实现钙、锰的完全分离，但是可分离部分钙和锰。因此，通过合理控制适宜的萃取pH条件，在保证锰损失率尽可能低的前提下，实现硫酸锰溶液中的大部分钙离子萃取脱离，优选pH为2。

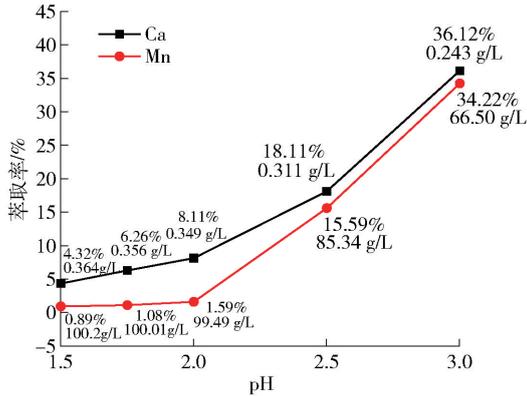


图1 原液pH对钙、锰萃取率的影响

2.1.2 萃取温度对P204萃取效果的影响

在硫酸锰溶液pH为2、有机相中P204萃取剂体积浓度为10%、O/A相比(油水相比)为1:1、萃取时间为4 min的条件下，考察不同萃取温度(25℃、35℃、45℃)对萃取效果的影响，结果如图2所示。

由图2可知，随着萃取温度的逐步升高，锰的萃取率逐渐降低。本着提高钙萃取率、降低锰萃取率、节约成本的原则，优选温度35℃。

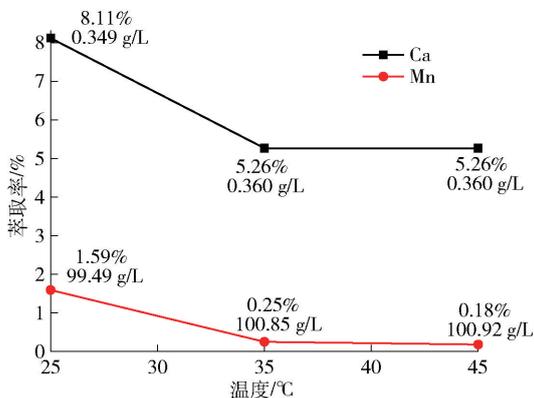


图2 萃取温度对钙锰萃取率的影响

2.1.3 萃取O/A相对萃取效果的影响

在硫酸锰溶液pH为2、P204体积浓度10%、萃取温度25℃、萃取时间为4 min的条件下，考察不同萃取O/A相对萃取效果的影响，结果如图3所示。

由图3可知，随着萃取O/A相比的逐步降低，

钙、锰离子的萃取率逐渐降低。当萃取O/A相比为3:1时，钙的萃取率为21.21%，锰的萃取率为1.74%。虽然钙的萃取率较高，但锰的萃取率也相对较高。而在O/A比1:1.5的条件下，锰的萃取率降低至0.57%。因此，优选O/A比1:1.5。

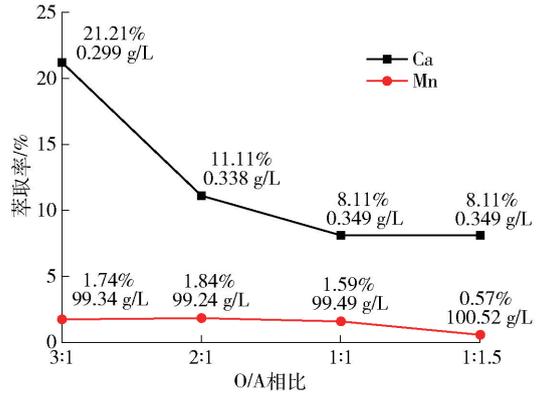


图3 萃取O/A相对钙、锰萃取率的影响

2.1.4 皂化对钙、锰萃取率的影响

经查阅文献^[16,18-19]，发现皂化率升高至50%以上时，锰萃取率明显升高，而低皂化率(<30%)下钙和锰分离效果较好。故使用10 mol/L NaOH溶液对体积分数为10%的有机相进行皂化，在硫酸锰溶液pH为2、萃取温度为25℃、萃取时间为4 min、萃取O/A相比为1:1的条件下，考察皂化率(0%、15%、30%、50%、70%)对萃取效果的影响，结果如图4所示。

因P204是一种弱酸性萃取剂，未皂化时以单分子形式出现，而经皂化处理后通常以离子盐的形式存在，这一存在形式有利于各种金属离子的萃取。故在钠皂化的情况下，钙的萃取率明显高于未皂化有机相的钙萃取率。由图4可知，在皂化率15%的条件下，钙的萃取率为21.21%，锰的萃取率为0.17%，钙锰分离效果最优，因此，优选皂化率为15%。

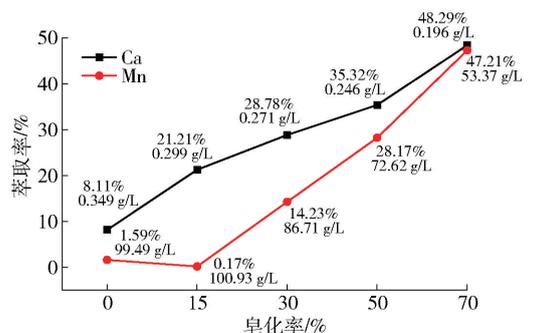


图4 不同钠皂有机相皂化率对钙、锰萃取率的影响

2.2 多级萃取试验

由P204萃取剂的单级萃取条件试验结果可知,在保证锰损失率处于最低值(0.17%)的条件下,钙的萃取率为21.21%,未能达到钙离子的去除要求。故需通过增加萃取级数,进行多级萃取,提高钙的萃取率。

2.2.1 错流萃取理论级数的确定

因在实验室试验过程中大级数逆流萃取不易实现,故采用错流法萃取。原料液 F 从萃取设备的第一级加入,先后经过各级与加入的萃取剂 S_i 进行萃取反应,得到萃余液 R_1, R_2, \dots 。从末级引出的萃余相 R_n 进入脱溶剂塔 N 中脱除溶剂 S_R ,得到萃余液 R'_n 。各级加入萃取剂 S_1, S_2, \dots ,并与前一级的萃余液进行混合萃取,得到萃取有机相 E_1, E_2, \dots ,萃取有机相先后从体系各级排出,汇集于一起后加入脱溶剂塔 N 进行脱除萃取剂 S_E ,得到萃取液 R'_E 。收集的萃取剂 S_R 和 S_E 可返回体系中循环再使用。对每一级反应进行物料平衡,可推导计算出如公式(4)所示物料的逆流萃取理论级数计算方程式。

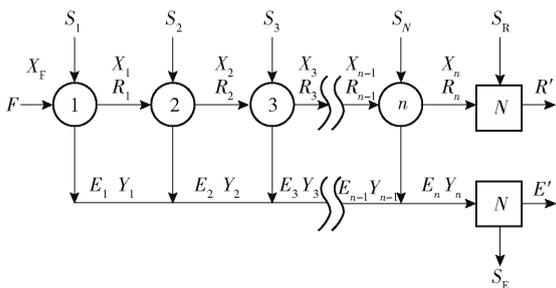


图5 错流萃取实验图

萃取理论级数

$$n = \frac{\lg\left(\frac{X_F}{X_n}\right)}{\lg(1 + \varepsilon)} \quad (4)$$

萃取率为:

$$\rho = 1 - \frac{1}{(1 + \varepsilon)^n} \quad (5)$$

式中, X_F 为原液中溶质浓度,% ; X_n 为第 n 级萃余液中溶质浓度,% ; Y_n 为第 n 级萃取相中溶质浓度,% ; ε 为萃取因数, $\varepsilon = Y_i/X_i$; n 为级数。

当硫酸锰原液中钙离子质量浓度为0.38 g/L时,萃余液中钙离子目标浓度为0.02 g/L,O/A相比为1:1.5时,钙的分配比为0.1~0.2(即理论萃取因数),将上述参数带入式(4)、(5)中,得到最大理论萃取级数约为30级。

2.2.2 多级错流萃取试验结果

2.2.2.1 钠皂有机多级错流萃取

根据上述分析计算得出的结果,考虑到在实际操作过程中每级的萃取效率一般达不到100%,所以应选取最大的萃取级数30级进行后续试验。采用单级萃取优选条件:硫酸锰溶液pH为2、P204体积浓度为10%、钠皂化率为15%、萃取温度35℃、O/A比1:1.5、萃取时间为4 min,进行30级钠皂有机错流萃取。分析10级、20级、30级萃余液中钙、锰浓度,结果如图6所示。

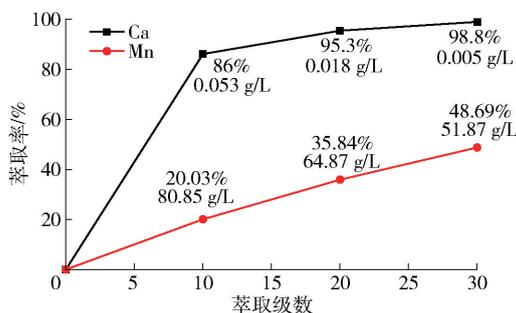
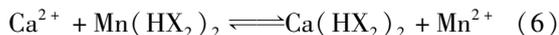


图6 钠皂有机错流萃取10、20、30级钙、锰的萃取率

由图6可知,采用钠皂有机多级错流萃取,随着萃取级数的增加,钙、锰的萃取率均显著提高。在萃取级数为10级时,钙的萃取率为86%,锰的萃取率为20.03%;在20级时,钙的萃取率为95.03%,锰的萃取率为35.84%;在30级时,钙的萃取率为98.80%,锰的萃取率为48.69%。在萃取级数达到20级以上时,硫酸锰液中钙含量可降低至0.02 g/L,但是Mn的损失率可达到35.84%。

2.2.2.2 锰皂有机多级错流萃取

钠皂有机多级萃取过程中,由于萃取级数较高,采用低皂化率的P204萃取时,锰萃取率提高至35%以上,造成锰的损失。为降低锰的萃取率,对钠皂有机萃取剂进行锰皂处理,既稳定了萃取有机相pH,又未引进钠离子。根据萃取平衡原理,有机相中的锰会抑制溶液中锰的萃取,降低锰萃取率,且利用有机相中的锰离子与硫酸锰原液中的钙离子进行置换(式(6)),既减少硫酸锰原液中锰离子的损失,又可增大了钙离子的萃取率。



在硫酸锰溶液pH为2、P204体积浓度为10%、钠皂化率为15%、锰皂处理后有机中锰含量为0.75 g/L、萃取温度35℃、O/A比1:1.5、萃取时间为4 min的条件下,进行30级锰皂有机错流萃取,分析10级、20级、30级萃余液中钙、锰浓度,结果如

图7所示。

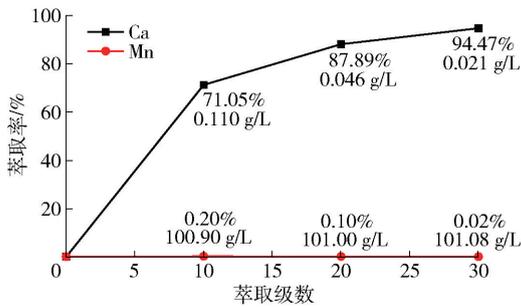


图7 锰皂有机错流萃取10、20、30级时钙、锰的萃取率

由图7可知,采用锰皂有机多级错流萃取过程中,随着萃取级数的增加,钙萃取率显著增加,而锰萃取率均在0.20%以下。在萃取级数为10级时,钙萃取率为71.05%;在萃取级数为20级时,钙的萃取率为87.89%;在萃取级数为30级时,钙萃取率达到94.47%,萃后硫酸锰溶液中钙浓度为0.02 g/L,即锰皂有机错流萃取30级时,钙离子浓度可达到所期目标,且几乎无锰离子损失。

3 结论

1) 利用P204优选萃钙的萃取机理提取硫酸锰溶液中的钙离子,并确定了P204萃取钙的适宜条件:有机相体积浓度为10%,钠皂化率为15%,O/A相比为1:1.5,萃取时间为4 min,pH值为2,萃取温度为35℃。

2) 对钠皂萃取有机相进行锰皂处理,有机相中锰含量为0.75 g/L,既稳定萃取过程水相pH,又未引进钠离子,还通过锰离子与钙离子的置换,净化硫酸锰溶液,减少锰离子损失。

3) 经30级锰皂有机错流萃取,钙的萃取率可达到94.47%,萃后硫酸锰溶液中钙浓度为0.02 g/L,而锰离子损失率仅为0.02%,达到了预期工艺目标。

[参考文献]

[1] 张宏,赵凯,陈飞宇,等. 电池级高纯一水硫酸锰的发展与应用前景[J]. 中国锰业,2014,32(2):6-8.
 [2] 蔡启果. 硫酸锰结晶净化实验研究[D]. 贵阳:贵州大学,2018.
 [3] 付存明,叶学海,张晓波,等. 镁掺杂对锰酸锂结构和

性能的影响[J]. 无机盐工业,2013,45(12):57-59.
 [4] 张彭汝,王文磊,杨超,等. 硫酸锰溶液氟化沉淀法除镁的研究[J]. 有色金属(冶炼部分),2012(12):1-4.
 [5] 刘洪刚,朱国才. 溶剂萃取法脱除锰矿浸出液中钙镁的研究[J]. 中国锰业,2008,26(1):34-37.
 [6] 杨超,王文磊,曾德文,等. 脱除硫酸锰溶液中杂质质的研究[J]. 有色金属(冶炼部分),2012(8):39-44.
 [7] 朱鹏,康禄华,鄢然,等. 从负载锰的P204有机相中反萃取锰试验研究[J]. 湿法冶金,2018,37(4):302-304.
 [8] 梅晶,叶华,李发增. 电池级硫酸锰的制备研究[J]. 中国锰业,2014,32(2):20-24.
 [9] 湛含辉,罗彦伟. 多孔吸附材料对钙离子的吸附研究[J]. 矿冶工程,2006,26(6):35-38.
 [10] ZHANG W, CHENG C Y. Manganese Metallurgy Review. Part II: Manganese Separation and recovery from Solution[J]. Hydrometallurgy, 2007, 89(34): 60-67.
 [11] 黎铨海,纪旦旦,粟海锋,等. 高温结晶法生产硫酸锰工艺研究[J]. 无机盐工业,2010,42(12):16-19.
 [12] RITCEY G M, ASHBROOK A W. Solvent extraction: principles and applications to process metallurgy [M]. Amsterdam: Elsevier, 1979: 106-107.
 [13] 高云静,李瑞杰,石海明,等. P204萃取钙、镁试验研究[J]. 绿色矿冶,2023,39(6):12-18.
 [14] 谢红艳. 复杂低品位锰矿及含锰烟尘加压酸浸-净化-萃取工艺研究[D]. 昆明:昆明理工大学,2013.
 [15] CHU Y C. Purification of synthetic laterite leach solution by solvent extraction using D2EHPA [J]. Hydrometallurgy, 2000, 56(3): 369-386.
 [16] LU J M, DREISINGER D, GLUCK T. Manganese electrodeposition: a literature review [J]. Hydrometallurgy, 2014, 141: 105-116.
 [17] 阳卫军,朱利军,屈晓娟. 萃取法去除贫软锰矿浸出液中钙、镁离子的研究[J]. 湖南大学学报(自然科学版),2014,41(12):83-88.
 [18] WANG Y S, ZENG L, ZHANG G Q, et al. A novel process on separation of manganese from calcium and magnesium using synergistic solvent extraction system [J]. Hydrometallurgy, 2019, 185: 55-60.
 [19] 蔡春林. 钴渣氨浸及萃取分离铜钴镍的研究[D]. 长沙:中南工业大学,2000.

(下转第54页)

and manganese in the raffinate is high. Direct precipitation of cobalt will affect the purity of cobalt hydroxide products, so neutralization precipitation method is used to remove iron. For the iron slag produced in the neutralization process, the cobalt content in the slag was reduced by slurry washing. The single factor and orthogonal experiments of iron slag slurry washing process conditions were carried out to analyze the effects of different washing water, pH value of reaction end point, time and liquid-solid ratio on cobalt washing efficiency and iron leaching rate in iron removal slag. The results show that the cobalt content of the obtained iron slag is less than 0.1%, the cobalt washing efficiency reaches 85%, and the iron leaching rate is less than 10% when the cobalt precipitation lean solution is used for washing, the reaction end point pH value is 3, the liquid-solid ratio is 5:1, and the washing time is 30 min.

Key words: neutralization precipitation; iron slag washing; slag containing cobalt; pH value; slurry; water balance

(上接第 48 页)

Removal of Calcium Ions from Manganese Sulfate Solution by Extraction

CAO Min, FU Guoyan, LIN Jieyuan, HAN Guoqiang, SUN Ninglei
(China ENFI Engineering Corporation, Beijing 100038, China)

Abstract: Due to the rapid development of the battery industry, manganese sulfate, as the main raw material for the cathode material of lithium ion batteries, the requirements of its product quality and performance are getting higher and higher. A new method with low cost and large-scale separation of calcium from manganese sulfate solution is urgently needed. In this paper, the extractant P204 with low toxicity and low price to human body was used to extract calcium preferentially, and then the manganese saponification mechanism was used to inhibit the extraction of manganese ions. The calcium ions in manganese sulfate solution were removed without losing manganese ions, and a solution that meets the requirements of battery-grade high-purity manganese sulfate extraction was obtained. The effects of aqueous phase equilibrium pH, extraction temperature, O/A ratio, saponification rate and extraction stage on the separation efficiency of manganese and calcium were investigated. The experimental results show that the optimum conditions for calcium extraction by P204 are as follows: sodium saponification rate of 15%, pH value of 2, extraction temperature of 35 °C, O/A ratio of 1:1.5. After 30-stage manganese soap cross-flow extraction, the calcium concentration in the manganese sulfate solution after extraction was 0.02 g/L, the calcium extraction rate was 94.47%, and the manganese loss rate was only 0.02%.

Key words: manganese sulfate solution; manganese soap; sodium soap; solvent extraction; separation of calcium and manganese; cross-flow extraction