

引文格式:郝文禹,刘康,李国,等. 电池级硫酸锰溶液纯化条件探究[J]. 中国有色冶金,2024,53(6):113-119.

HAO Wenyu, LIU Kang, LI Guo, et al. Purification conditions of battery grade manganese sulfate solution[J]. China Nonferrous Metallurgy, 2024,53(6):113-119.

电池级硫酸锰溶液纯化条件探究

郝文禹, 刘康, 李国, 陈春梅

(中冶瑞木新能源科技有限公司, 河北唐山 063200)

[摘要] 针对目前硫酸锰溶液除钙过程烦琐、能耗高、成本高的问题,本文采用 P204 萃取溶液中钙离子的方法进行了试验探索,在确定水相 pH 值的基础上,考察了 P204 皂化率、反应温度、混合时间、P204 体积浓度和萃取级数等对萃余液中 Ca 浓度的影响,得到以下主要结论。实际萃取反应终点 pH 值低于最佳 pH 值 2.5~3.0,在萃取过程中需要通过有机相的皂化率来避免 pH 值过低反应终止;最佳萃取工艺参数为 P204 皂化率 10%、系统温度 35℃ 以上、混合时间 4 min 以上、P204 体积分数 20%、萃取级数大于 41 级,此条件下萃余液中的 Ca 含量指标符合《HG/T 4823—2015 电池用硫酸锰》标准中 $\omega_{Ca} \leq 0.01\%$ (即 $\omega_{Mn}:\omega_{Ca} \geq 3200$) 的要求;该方法一方面避免了氟离子的引入,消除氟离子对下道工序的干扰;另一方面大幅度削减酸碱使用量,实现了低成本纯化硫酸锰溶液,具有推广价值。

[关键词] 电池级硫酸锰溶液; 除钙; P204; 萃取; 皂化反应; 纯化; 萃取级数

[中图分类号] TF804.2; TF803.9 [文献标志码] A [文章编号] 1672-6103(2024)06-0113-07

DOI:10.19612/j.cnki.cn11-5066/tf.2024.06.013

0 引言

三元前驱体是锂电池正极材料的核心成分,随着三元锂电池市场需求不断增加,其市场也快速增长^[1]。锰作为镍钴锰三元系核心要素之一,主要发挥稳定结构的性能,随着磷酸铁锂、富锂锰基等新一代锂电池产能的扩张,锰在锂电池中的作用愈发凸显。当前,印尼镍湿法冶金中间产品氢氧化镍钴放量供应,使得氢氧化镍钴成为三元前驱体的主流原料。然而,其自身的高杂质含量与三元正极材料高纯度要求之间的矛盾已经成为行业面临的共性问题。其中钙作为杂质被引入三元前驱体的合成工序,因其沉淀 pH 值及沉淀系数和镍钴锰相差较大,对前驱体球貌、振实密度等造成诸多负面影响^[2]。因此如何低成本去除硫酸锰溶液中的钙杂质是行业内的技术难题^[3-5]。

目前硫酸锰溶液除杂净化的方法主要有化学沉淀法^[6-9]、重结晶法^[10-11]和溶剂萃取法^[12-15]。化学沉淀法是利用不同的化合物与溶液中的杂质离子形成沉淀,过滤后得到纯净的溶液。使用氟化物对硫酸锰溶液中的钙离子进行沉淀,同时引入的氟离子会对后端工序造成较大影响,因此需要对硫酸锰溶液进行全萃全反除氟,但实际上氟的去除率不足 50%。如果以此溶液进行蒸发结晶,氟离子会对蒸发器造成损害,影响设备的使用寿命,而且氟含量波动会导致三元前驱体产品一致性较差,影响产品质量的稳定性。重结晶法是利用硫酸锰在温度较高时溶解度降低的特性,对硫酸锰溶液进行结晶提纯,但此过程往往需要重复进行,因此过程烦琐,能耗较高,并且结晶过程中杂质离子会以沉淀形式进入晶体中,难以去除。溶剂萃取法针对酸浸得到的硫酸镍钴锰溶液中的锰元素,常采用全萃全反工艺进行提纯,锰以阳离子形式与 P204 萃取剂结合进入到有机相,再用稀硫酸对有机相进行反萃,从而得到纯净的硫酸锰溶液。该方法酸碱消耗量高,同时又增加后端水处理工序的负担,造成生产成本增加。

[收稿日期] 2024-06-28

[第一作者] 郝文禹(1994—),男,河北唐山人,大学本科,工程师,主要从事镍钴锰分离提纯技术研发及生产管理工作,现任中冶瑞木新能源科技有限公司浸出净化车间副主任。

在综合研究以上工艺优劣势的基础上,本研究提出一种新的除钙工艺,萃取法除钙。该方法一是避免氟离子的引入,消除氟离子对下道工序的干扰;二是大幅度削减酸碱使用量,从而实现低成本纯化硫酸锰溶液。经试验验证,采取本试验工艺制作的电池级硫酸锰溶液,其钙含量指标符合《HG/T 4823—2015 电池用硫酸锰》标准中 $\omega_{Ca} \leq 0.01\%$ (即 $\omega_{Mn} : \omega_{Ca} \geq 3200$) 的要求。

1 试验介绍

1.1 试验仪器与试剂

1.1.1 试验原料及试剂

试验使用的萃前液来自于中冶瑞木新能源科技有限公司反锰液经过除铜锌后的滤液, pH 值为 7.0, 主要成分见表 1。试验中用到的主要试剂及级

表 2 试剂列表

Table 2

试剂名称	级别	产地	试剂名称	级别	产地
P204 萃取剂	工业级	三门峡中达化工有限公司	一水硫酸锰	工业级	广西禹鼎新材料科技有限公司
32% 氢氧化钠	工业级	唐山三友化工股份有限公司	磺化煤油	工业级	淄博宝君贸易有限责任公司
93% 硫酸	工业级	葫芦岛锌业股份有限公司	氢氧化钠	分析纯	国药集团化学试剂有限公司
EDTA	分析纯	国药集团化学试剂有限公司	硫酸锰溶液	工业级	中冶瑞木新能源科技有限公司

表 3 仪器列表

Table 3

仪器名称	产地	仪器名称	产地
HH-1A 数显 恒温磁力搅拌 水浴锅	常州荣华仪器 制造有限公司	PinAAde900T 原子吸收光 谱仪	美国珀金埃 尔默(PE)
电子天平	梅特勒-托利多 国际贸易(上 海)有限公司	PHS-3C pH 计	上海仪电科 学仪器股份 有限公司

1.3 试验原理

在反应时,萃取剂中的—H 与被萃物的金属阳离子发生交换,金属阳离子进入到有机相中形成萃合物,将金属离子从水相转载到有机相中,发生式(1)所述反应。



随着反应的进行,水相的氢离子浓度增大, pH 值降低,抑制反应的正向进行。因此, P204 使用前通常会与碱性物质混合进行预处理,例如氢氧化钠、碳酸钠等,此过程称为皂化,可以避免萃取反应过程

别等信息见表 2。

表 1 萃前液成分

Table 1

成分	Mn	Ca	Zn	Na
含量	118.27	0.34	0.0016	0.59

1.1.2 试验仪器

试验中用到的主要仪器及其产地信息见表 3。

1.2 试验方法

将一定体积的水相与不同皂化率的转皂后有机相按 O/A = 1 置于烧杯中,并于恒温磁力搅拌水浴锅中充分加热搅拌,使反应过程达到平衡。使用梨形分液漏斗进行分相,分相后的水相使用原子吸收光谱仪分析元素含量。

中 pH 值降低而影响反应的正向进行,发生式(2)所述反应。



通常采用适当的盐溶液对皂化有机物中的钠离子进行转皂置换,以除去反应过程引入的杂质 Na 离子,发生式(3)所述反应。



通过对比 P204 各金属离子萃取率与平衡 pH 值关系图(图 2),可以发现,在 pH 值环境为 2 ~ 3 时,钙、锰萃取率有较大差异,理论上可在此 pH 值区间用 P204 萃取分离硫酸锰溶液中的钙杂质,从而实现硫酸锰溶液的提纯。

1.4 分析及计算方法

氢氧化钠和硫酸的物质的量浓度可根据其对应的密度由式(4)计算得出。

$$C = 1000\rho\omega/M \quad (4)$$

式中:C 为物质的量浓度, mol/L; ρ 为溶液的密度, g/cm³; ω 为该溶液的质量分数, %; M 为物质的相对分子质量。

有机相酸度采用滴定法检测, 并可根据式(5)计算得出。

$$C_1 \times V_1 = C_2 \times V_2 \quad (5)$$

式中: C_1 为有机相酸度 (H^+ 浓度), mol/L; V_1 为移取的有机相体积, L; C_2 为 NaOH 标准液的浓度, mol/L; V_2 为 NaOH 标准液的体积, L。

皂化率可由式(6)计算得出。

$$\eta = (N_2 - N_1) / N_2 \times 100\% \quad (6)$$

式中: η 为有机相皂化率, %; N_2 为有机相皂化前酸度 (H^+ 浓度), mol/L; N_1 为有机皂化后酸度 (H^+ 浓度), mol/L。

2 结果与讨论

2.1 水相 pH 值的确定

取 50 mL 体积分数 20% 的 P204 置于 200 mL 烧杯中, 另取 50 mL 萃前液与其混合; 放入恒温磁力搅拌水浴锅中充分搅拌 10 min, 水浴温度设定 50 °C (模拟生产系统温度); 置于分液漏斗中充分静置分相, 检测水相 pH 值。水相不改变, 重新取有机相与水相混合, 重复搅拌、分相, 直至水相 pH 值不再变化, 数据见图 1。

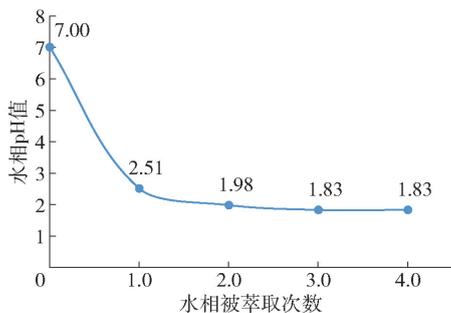


图 1 空载有机萃取水相 pH 值变化

Fig. 1 pH change of aqueous phase in no-load organic extraction

水相初始 pH 值为 7.00, 经过 4 次充分萃取, 最终 pH 值稳定在 1.83, 在此 pH 值环境下, Ca 萃取率只有 60% 左右, 不能满足生产要求。

由图 2 可以看出, P204 在用于 Mn、Ca 分离时, 水相的最佳 pH 值在 2.5 ~ 3.0 范围, 为了避免水相 pH 值降低而影响 Ca 的萃取率, 需将部分有机相进行皂化, 并将萃前液 pH 值加酸调整到 2.5 ~ 3.0 范围。

2.2 皂化率对萃余液 Ca 浓度的影响

通过改变反应中 P204 的皂化率考察其对萃余

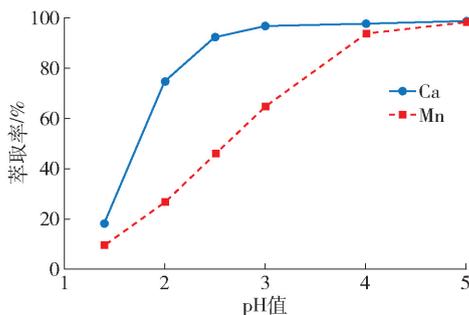


图 2 金属萃取率与平衡 pH 值关系图

Fig. 2 Relationship between metal extraction rate and equilibrium pH

液中 Ca 浓度的影响。

取 4 只 500 mL 烧杯, 分别加入 200 mL 体积分数为 20% 的 P204, 分别按 5%、10%、15%、20% 皂化率加入质量分数为 32% 的液碱进行皂化, 并充分搅拌, 皂化时间为 10 min; 分别按皂化用碱量的 1/2 加入溶解后的硫酸锰溶液, 充分搅拌, 静置后用分液漏斗分相, 将转皂有机相分别转移至 500 mL 烧杯中待用; 分别取转皂有机相 200 mL 置于 500 mL 烧杯中, 并向转皂有机相中分别加入 pH 值为 2.7 的萃前液 200 mL, 置于恒温磁力搅拌水浴锅中加热搅拌, 温度设定 50 °C, 搅拌时间 10 min; 搅拌完成后, 分别用分液漏斗进行分相, 水相置于烧杯中, 再加入转皂有机相 200 mL, 重复搅拌分相 5 次, 结果见图 3。

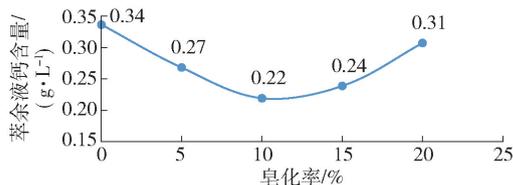


图 3 皂化率对萃余液 Ca 含量的影响

Fig. 3 Effect of saponification rate on Ca content in raffinate

由图 3 可知, P204 皂化率的变化会对反应后萃余液中 Ca 浓度产生比较显著的影响: 在皂化率低于 10% 时, 随着皂化率的增加, 萃余液中 Ca 含量随之降低; 皂化率在 10% 时, 萃余液中 Ca 含量达到最低, 为 0.22 g/L; 皂化率大于 10% 时, 随皂化率升高, 反应环境 pH 值随之升高, Mn、Ca 分离系数变小, 导致萃余液中 Ca 含量逐渐升高。因此, 经试验

验证, P204 皂化率为 10% 时反应条件最优。

2.3 反应温度对萃余液中 Ca 浓度的影响

通过改变反应的水浴温度来考察其对萃余液中 Ca 浓度的影响。

取 4 支 500 mL 烧杯, 用量筒分别量取 200 mL 体积分数 20%、皂化率 10% 的转皂有机相, 并分别加入 200 mL pH 值为 2.7 的萃前液。分别在 35 °C、40 °C、45 °C、50 °C 水浴锅中混合搅拌 10 min, 分液漏斗充分静置后分相。试验结果见图 4。

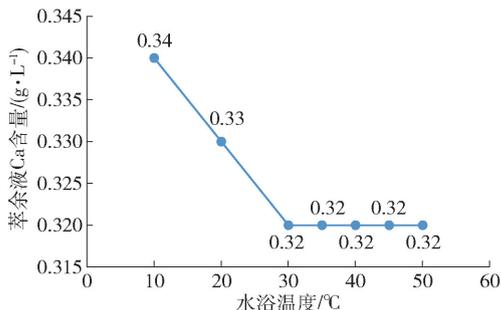


图 4 反应温度对萃余液 Ca 浓度的影响

Fig. 4 Effect of reaction temperature on Ca concentration of raffinate

由图 4 可知, 萃余液中 Ca 浓度在水浴温度高于 35 °C 时已趋于平稳, 不再受水浴温度的影响。因此, 本试验选择参考生产中的实际温度 50 °C 为最佳温度。

2.4 混合时间对萃余液中 Ca 浓度的影响

改变恒温水浴混合时间的长短, 考察其对萃余液中 Ca 浓度的影响。

取 4 支 500 mL 烧杯, 用量筒分别量取 200 mL 体积分数 20%、皂化率 10% 的转皂有机相, 并分别加入 200 mL pH 值为 2.7 的萃前液。分别在 50 °C 水浴恒温搅拌 2 min、4 min、6 min、8 min 后, 分液漏斗充分静置分相。试验结果见图 5。

由图 5 可知, 混合时间对萃余液中 Ca 浓度影响较小, 在恒温水浴混合 4 min 后, 反应已到达终点且 Ca 浓度不再变化。为保证反应充分进行, 本试验选择恒温水浴最佳混合时间为 6 min。

2.5 萃取剂浓度对萃余液 Ca 浓度的影响

改变萃取剂 P204 体积分数, 考察萃取剂浓度对萃余液中 Ca 浓度的影响。

取 3 支 500 mL 烧杯, 分别加入 200 mL pH 值为 2.7 的萃前液, 再分别加入 200 mL 皂化率为 10%,

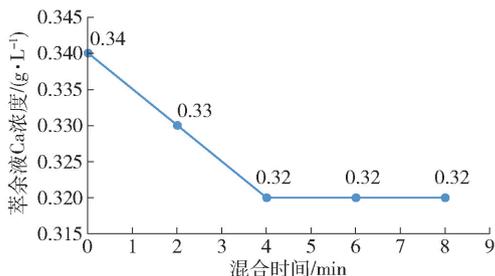


图 5 混合时间对萃余液 Ca 浓度的影响

Fig. 5 Effect of mixing time on Ca concentration of raffinate

体积分数 10%、20%、30% 的转皂有机相, 在 50 °C 恒温水浴中充分搅拌 6 min 后, 分别用分液漏斗进行分相, 水相分别置于烧杯中, 再各加入 200 mL 皂化率为 10%, 体积分数分别为 10%、20%、30% 的转皂有机相, 重复搅拌分相 9 次。数据见图 6。

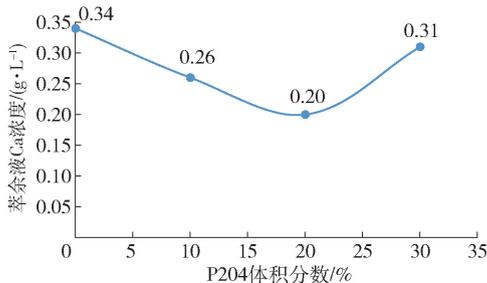


图 6 萃剂浓度对萃余液 Ca 浓度的影响

Fig. 6 Effect of raffinate concentration on Ca concentration of raffinate

由图 6 知, 萃取剂浓度的变化对萃余液中 Ca 浓度影响较为显著。当萃取剂体积分数低于 20% 时, 萃余液中 Ca 浓度随着萃取剂浓度的提高而降低; 萃取剂体积分数在 20% 时, 萃余液中 Ca 浓度达到最低, 为 0.20 g/L; 在萃取剂体积分数高于 20% 时, 萃余液中 Ca 浓度随着萃取剂浓度的提高而升高。因此, 本试验选择最佳萃取剂浓度为 20%。

2.6 萃取级数对萃余液 Ca 浓度的影响

采用 P204 萃取硫酸锰溶液中的钙时, 单级萃取效率低, 萃余液中 Ca 浓度变化不大, 因此每 10 级萃取取样检测萃余液中 Ca 浓度, 共进行 50 级萃取。

1) 1~10 级萃取。取 300 mL pH 值为 2.7 的萃前液, 置于 1 L 烧杯中, 再向其中加入 300 mL 体积分数 20%、皂化率 10% 的转皂有机相, 在恒温 50 °C 水浴锅中充分搅拌 6 min 后, 用分液漏斗进行分相,

水相置于烧杯中;再次加入 300 mL 体积分数 20%、皂化率 10% 转皂有机相进行萃取操作;再重复萃取操作 9 次。第 10 次分相后,取水相 250 mL 置于烧杯中待用,另取 50 mL 作为样品进行检测。

2) 11~20 级萃取。向 10 级萃取后的 250 mL 萃余液中加入 250 mL 体积分数 20%、皂化率 10% 的转皂有机相,进行萃取操作;重复此萃取操作 9 次。第 10 次分相后,取水相 200 mL 置于烧杯中待用,另取 50 mL 作为样品进行检测。

3) 21~30 级萃取。向 20 级萃取后的 200 mL 萃余液中加入 200 mL 体积分数 20%、皂化率 10% 的转皂有机相,进行萃取操作;再重复此萃取操作 9

次。第 10 次分相后,取水相 150 mL 置于烧杯中待用,另取 50 mL 作为样品进行检测。

4) 31~40 级萃取。向 30 级萃取后的 150 mL 萃余液中加入 150 mL 体积分数 20%、皂化率 10% 的转皂有机相,进行萃取操作;再重复此萃取操作 9 次。第 10 次分相后,取水相 100 mL 置于烧杯中待用,另取 50 mL 作为样品进行检测。

5) 41~50 级萃取。向 40 级萃取后的 100 mL 萃余液中加入 100 mL 体积分数 20%、皂化率 10% 的转皂有机相,进行萃取操作;再重复此萃取操作 9 次。第 10 次分相后,取水相 50 mL 作为检测样品。

5 组检测样品中 Ca 浓度结果见图 7。

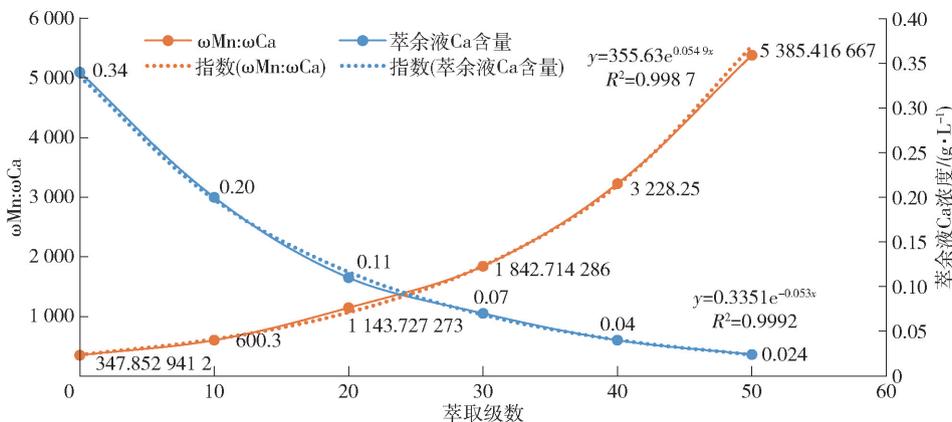


图 7 萃取级数对萃余液中锰钙质量分数比的影响

Fig. 7 Influence of extraction stage on mass fraction ratio of manganese and calcium in raffinate

由图 7 可知,可以通过改变萃取级数来影响反应后萃余液中 Ca 浓度,且萃取级数的变化对萃余液中 Ca 浓度的影响较为显著。在 P204 体积浓度为 20%,皂化率为 10% 的条件下,经过公式 $Y = 355.63e^{0.0549x}$ 可以得出,当萃取级数大于 41 级时,萃余液中 Ca 含量指标符合《HG/T 4823—2015 电池用硫酸锰》标准中 $\omega_{Ca} \leq 0.01\%$ (即 $\omega_{Mn} : \omega_{Ca} \geq 3200$) 的要求。

3 试验结论

针对硫酸锰溶液的净化,本文采用萃取法除钙。在根据金属萃取率-pH 平衡关系图确定水相 pH 值基础上,考察了 P204 皂化率、反应温度、混合时间、P204 体积分数、萃取级数对萃余液中 Ca 浓度的影响,得到以下主要结论。

1) 金属萃取率-pH 平衡关系表明,水相最佳 pH 值为 2.5~3.0,但实际用空载有机萃取时反应

终点的 pH 值低于该 pH 值,因此,在萃取过程中不仅要控制好原料液的 pH 值,还要控制好有机相的皂化率,避免在萃取反应过程中因 pH 值过低造成反应终止。

2) 最佳萃取工艺参数为 P204 皂化率 10%、系统温度 35℃ 以上、混合时间 4 min 以上、P204 体积分数 20%、萃取级数大于 41 级,此条件下,萃余液中 Ca 含量指标符合《HG/T 4823—2015 电池用硫酸锰》标准中 $\omega_{Ca} \leq 0.01\%$ (即 $\omega_{Mn} : \omega_{Ca} \geq 3200$) 的要求。

3) 该方法一方面避免了氟离子的引入,消除氟离子对下道工序的干扰;另一方面大幅度削减酸碱使用量,实现了低成本纯化硫酸锰溶液,具有推广价值。

[参考文献]

[1] 戴冬阳,刘志雄,孙琳,等. 萃取法脱除工业级硫酸锰溶液中钙和镁离子[J]. 吉首大学学报(自然科学版), 2016, 37(5): 55.

- DAI Dongyang, LIU Zhixiong, SUN Lin, et al. Removal of Ca and Mg Ions from Industrial Manganese Sulfate Solution by Solvent Extraction [J]. Journal of Jishou University (Natural Science Edition), 2016, 37(5):55.
- [2] 王伟东,仇卫华,丁倩倩,等. 锂离子电池三元材料工艺技术及生产应用[M]. 北京:化学工业出版社,2015:215-216.
WANG Weidong, QIU Weihua, DING Qianqian, et al. Nickel Cobalt Manganese Based Cathode Materials for Li-ion Batteries Technology Production and Application [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2015:215-216.
- [3] 谭柱中,梅光贵,李维健,等. 锰冶金学[M]. 长沙:中南大学出版社,2004:667-678.
TAN Zhuzhong, MEI Guanggui, LI Weijian, et al. Metallurgy of Manganese [M]. Changsha: Zhongnan University Press, 2004:667-678.
- [4] 陈飞宇,吴烽. 高纯硫酸锰制备中除重金属新工艺的研究[J]. 中国锰业,2012,30(2):26-28.
CHEN Feiyu, WU Feng. A new technology in MnS with high purity acid manganese in preparation process off heavy metals [J]. China's Manganese Industry, 2012,30(2):26-28.
- [5] 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.
ZHANG Pengru, WANG Wenlei, YANG Chao, et al. Study on removal of magnesium from manganese sulfate solution with fluorination precipitation [J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2012(12):1-4.
- [6] 赵云浩,吴睿林,胡平,等. 高纯硫酸锰中的杂质特性及净化工艺研究[J]. 世界有色金属,2020(1):186-188.
ZHAO Yunhao, WU Ruilin, HU Ping, et al. Study on impurity characteristics and purification process of high purity manganese sulfate[J]. World Nonferrous Metals, 2020(1):186-188.
- [7] 刘月,明宪权,黄炳行,等. 氟化法制备高纯硫酸锰中氟含量的控制[J]. 矿冶工程,2021,41(3):98-102.
LIU Yue, MING Xianquan, HUANG Bingxing, et al. Control of fluorine content in high purity manganese sulfate prepared by fluorination[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2021,41(3):98-102.
- [8] ROUAUD O, HAVET M. Computation of the airflow in a pilot scale clean room using κ - ϵ turbulence models[J]. International Journal of Refrigeration, 2002, 25(1):351-361.
- [9] LIN Q, GU G, WANG H, et al. Separation of manganese from calcium and magnesium in sulfate solutions via carbonate precipitation [J]. Transaction of Nonferrous Metals Society of China, 2016, 26(4):1118-1125.
- [10] 刘京,武佳,马江涛,等. 硫酸锰制备及净化研究进展[J]. 中国锰业,2017,35(55):114-118.
LIU Jing, WU Jia, MA Jingtao, et al. A review of fabrication and purification of manganese sulphate [J]. China's Manganese Industry, 2017,35(55):114-118.
- [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.
HE Yulin, LI Fujie, LUO Zhihong, et al. Preparation of battery-grade manganese sulfate by purification of industrial-grade manganese sulfate with high-temperature crystallization method [J]. mining and Metallurgical Engineering, 2019, 39(3):85-88.
- [12] 陈家镛. 湿法冶金手册[M]. 北京:冶金工业出版社,2005:92-93.
CHEN Jiayong. Handbook of Hydrometallurgy [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2005:92-93.
- [13] 谢雪珍,叶有明,吴元花,等. 电解锰渣回收锰制备高纯硫酸锰的研究[J]. 有色金属(冶炼部分),2021(9):84-89.
XIE Xuezen, YE Youming, WU Yuanhua, et al. Study on preparation of high-purity manganese sulfate from electrolytic manganese slag [J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2021(9):84-89.
- [14] 曾军,陈进中,叶有明,等. 从含锰钴镍浸出液中萃取回收锰[J]. 有色金属(冶炼部分),2020(4):12-16.
ZENG JUN, CHEN Jinzhong, YE Youming, et al. Recovery of manganese from Mn, Co, Ni containing leaching solution by extraction [J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2020(4):12-16.
- [15] 高立刚,徐靖宸,李中林,等. P204 + P507 从钴浸出液中协同萃取除钙锰铜锌[J]. 有色金属(冶炼部分),2022(12):34-41.
GAO Ligang, XU Jingchen, LI Zhonglin, et al. Synergistic extraction of calcium, manganese, copper and zinc ions from cobalt leachate by P204 + P507 [J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2022(12):34-41.

Purification conditions of battery grade manganese sulfate solution

HAO Wenyu, LIU Kang, LI Guo, CHEN Chunmei

(MCC Ramu New Energy Technology Co., Ltd., Tangshan 063200, China)

Abstract: In view of the complicated calcium removal process, high energy consumption and high cost in the current sulfuric manganese solution purification, this paper explores the method of removing calcium ions from the solution using P204 extraction. Based on the determined aqueous phase pH value, the study examines the effects of P204 saponification rate, reaction temperature, mixing time, P204 volume concentration, and extraction grade on

the Ca concentration in the aqueous phase, and concludes the following main conclusions. The actual extraction reaction endpoint pH value is lower than the optimal pH value by 2.5 to 3.0, and the pH value needs to be maintained above the optimal value during the extraction process by adjusting the saponification rate of the organic phase. The optimal extraction process parameters are P204 saponification rate of 10%, system temperature of 35 °C or above, mixing time of 4 minutes or more, P204 volumetric concentration of 20%, and extraction grade of more than 41, under which the Ca content in the aqueous phase meets the requirement of HG/T 4823—2015 Battery Grade Sulfuric Manganese (i. e., $\omega_{\text{Ca}} \leq 0.01\%$, $\omega_{\text{Mn}} : \omega_{\text{Ca}} \geq 3\ 200$), and the method avoids the introduction of fluoride ions and eliminates the interference of fluoride ions on subsequent processes. At the same time, it greatly reduces the use of acid and alkali, achieving low-cost purification of sulfuric manganese solution, and has great promotion value.

Key words: battery-grade manganese sulfate solution; calcium removal; P204; extraction; saponification reaction; purification; extraction stage

我国科研人员成功研发太阳能驱动“盐湖提锂”新技术

近日,由南京大学教授朱嘉、中国科学院院士陈骏领衔的科研团队,通过模仿自然界中盐土植物的蒸腾过程,成功研发出一种高效且环保的太阳能“盐湖提锂”新技术。该技术有望推动我国高原盐湖锂产业实现绿色高质量发展,相关研究成果已在国际学术期刊《科学》上发表。

据论文第一作者、南京大学特任副研究员宋琰介绍,锂作为电动汽车电池等储能材料的关键矿物,主要以盐湖卤水和固体矿石两种形态存在于自然界中。我国高原地区盐湖众多,锂资源丰富,但湖水中的“镁锂比”较高,导致镁锂分离难度大,传统工艺生产的锂盐成本高、质量低。此外,高原地区生态环境脆弱,对锂产业发展提出了严格的环保要求。

针对这一难题,南京大学科研团队巧妙模仿了盐土植物在盐碱环境下的蒸腾作用原理,成功研制出“界面光热‘盐湖提锂’装置”。该装置由三层结构组成,在阳光照射下,蒸发器的纳米通道内产生超高压,该压力传递到离子分离层后,能够选择性地将卤水中的锂离子“驱赶”到储存层,最终通过水循环系统收集到高纯度的锂盐。

宋琰表示,在实验室模拟的昼夜交替和盐湖卤水环境中,该装置已连续稳定运行 528 小时,卤水的“镁锂比”从初始的 422 降至 2.5,锂的纯度提升了 160 多倍,充分验证了整套装置的可行性和高效率。

朱嘉指出,通过模块化拼装组合,该装置的面积可以灵活扩展,从而增加锂盐的产量。更重要的是,该装置完全依靠太阳能驱动,无需消耗额外的电力和化学药剂,特别适用于光照资源丰富但生态环境脆弱的高原地区,不仅降低了能耗,还实现了环保目标。

据了解,该团队计划在下阶段前往高原地区开展中试和产业化试验,针对高原各类盐湖的不同物理化学特性,进一步优化装置设计。在多方支持下,该团队有望早日形成实用的盐湖锂矿生产线,为我国锂产业的绿色发展贡献力量。

(资料来源:中国有色金属报)