

硫酸锰液钙分离及碳酸锰的制备

何思雨¹, 黄瑞翔¹, 王旭倩¹, 陈飞宇², 付义凡², 张永奎¹

(1. 四川大学化学工程学院, 四川 成都 610065; 2. 四川中哲新材料科技有限公司, 四川 广元 628115)

摘要: 硫酸锰矿液存在低浓度钙离子难分离的问题, 不利于硫酸锰矿液的进一步利用。本研究对比了氟化法和氨化法分离硫酸锰矿液中钙的效果, 并详细探究了氟化铵用量、pH 值调节剂、碳酸铵沉淀剂用量、反应温度以及 pH 值对钙分离效果及锰离子损失的影响。实验表明, 氟化法分离钙的较佳条件为: 使用氨水调节 pH 值到 4.5, 氟化铵与锰的用量比为 3:1、碳酸铵与锰的用量为 3:4、反应温度为 90 ℃。氨化法分离钙的较佳 pH 值为 9.5。值得注意的是, 两种方法不仅能分离低浓度的钙, 也能使镁的分离率高于 90.0%。对比氟化法, 氨化法可使钙的分离率达到 83.3%, 且能将锰离子损失量降到较低。此外, 将氨化法分离钙镁后所得的硫酸锰溶液中的锰离子进行进一步利用, 成功制备出了高纯的碳酸锰。

关键词: 冶金工程; 低品位锰矿; 资源利用; 分离; 低浓度钙; 碳酸锰

doi:10.12476/kczhly.202410080271

中图分类号: TD989 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532 (2025) 04-0143-06

引用格式: 何思雨, 黄瑞翔, 王旭倩, 等. 硫酸锰液钙分离及碳酸锰的制备[J]. 矿产综合利用, 2025, 46(4): 143-148.

HE Siyu, HUANG Ruixiang, WANG Xuqian, et al. Calcium separation from manganese sulfate liquid and preparation of manganese carbonate[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2025, 46(4): 143-148.

硫酸锰是一种多功能的无机化合物, 目前被广泛应用于多个能源领域, 农业领域和环保领域^[1-2]。其中, 应用于能源产业的硫酸锰在电池工业中具有重要地位, 是电池正极三元材料最基础的锰源材料, 其需求随着电池行业的发展正在持续增长^[3]。值得注意的是, 在该行业中, 硫酸锰对杂质的含量要求非常严格, 其不仅要求硫酸锰的纯度达到 99%, 钙镁杂质含量之和也需要低于 0.05%, 以此确保电池材料的纯净度和稳定性^[4-5]。所以, 若要获得高纯度的硫酸锰, 制备硫酸锰的原材料纯度也必须达到要求。

中国的锰矿资源虽在全球占比 16.5%, 但品位普遍较低, 重金属杂质较多, 尤其还有大量难以去除的钙镁杂质离子, 且钙离子分离最为困难^[6]。目前钙镁杂质去除的常用方法有结晶法, 萃取法和化学沉淀法等。比如 Helen E. Farrah 等^[7]对硫酸

锰中的硫酸钙溶解度进行了研究, 得出通过提高硫酸锰的浓度来抑制硫酸钙在溶液中溶解量进而去除钙的目的。但这种方法会使得锰的损失率增大。刘洪刚通过萃取法脱除低品位锰矿中的钙镁, 使得钙和镁的萃取率分别达到 48.97% 和 72.06%, 锰的损失率为 6.35%^[8]。虽然锰的损失率较低, 但这种方法不能满足市场对电池级锰的纯度要求。值得注意的是, 化学沉淀法能较好地除钙镁。比如有研究表明, 通过用氟化锰作为沉淀剂, 可将钙和镁的沉淀率分别达到 95.00% 和 87.04%^[9]。然而, 许多相关的文献报道主要集中于钙镁的去除率, 却忽视了锰的损失率^[9-10]。此外, 对于硫酸锰溶液中低浓度钙离子分离的研究也甚少。因此, 探究出一种简单、能高效分离低浓度钙离子并损失少量锰离子的方法具有重要意义。本文分别采用氟化法和氨化法对硫酸锰溶液进行钙镁分

收稿日期: 2024-10-08

作者简介: 何思雨 (1996-), 女, 博士研究生, 主要研究先进功能材料制备。

通信作者: 张永奎 (1966-), 男, 博士, 教授, 主要从事化学/生物冶金等研究。

离, 重点研究低浓度钙的分离率和锰的损失率, 并对比两种方法选择最优工艺所得的硫酸锰溶液进行进一步利用。

1 实验

1.1 实验原料

四川某锰厂的硫酸锰合格液主要离子含量为 Mn^{2+} 40.78 g/L, Ca^{2+} 0.836 g/L, Mg^{2+} 26.98 g/L。

由于该硫酸锰合格液中镁离子杂质含量过高, 不利于进一步利用, 因此对合格液进行了处理。经初步处理后, 最终所得硫酸锰溶液, 即实验所用原料主要成分含量为 Mn^{2+} 148.03 g/L, Ca^{2+} 0.40 g/L, Mg^{2+} 1.36 g/L。

1.2 实验试剂与仪器

主要试剂: 氢氧化钡、氟化铵、碳酸铵、氨水等, 药品纯度皆为分析纯。

主要仪器: 磁力搅拌水浴锅 (YH-CIS), 循环水式多用真空泵 (SHB-III), 电感耦合等离子发射光谱仪 (iCAP7400), X 射线衍射仪 (Rigaku D/max-TTR III)。

1.3 实验方法

1.3.1 氟化法分离钙

取硫酸锰溶液, 分别加入体积浓度为 1:12 的氨水和质量浓度 2.5% 的氢氧化钡溶液调节 pH 值至 4.5 稳定, 研究该两种 pH 值调节剂对氟化法分离钙的影响。之后分别加入与锰离子质量比为 1:1、2:1、3:1 的氟化铵固体, 置于 70 °C 水浴锅中搅拌反应 1 h, 研究氟化铵加入量的影响。反应完成后加入质量浓度 2.5% 的氢氧化钡溶液调节 pH 值至 6.5 保持稳定, 静置 1 h。在以上实验得到的较佳条件下, 将硫酸锰液分别稀释 2 倍和 5 倍, 研究低浓度硫酸锰液和高浓度硫酸锰液对氟化法分离钙的影响。此外, 还研究了碳酸铵的加入量的影响, 即在加入氟化铵固体后, 分别加入与锰的质量比为 0.25、0.5、0.75、1 的碳酸铵固体, 其余步骤与以上反应相同。最后, 调节反应温度到 50、70 和 90 °C, 研究温度对氟化法分离钙的影响。

1.3.2 氨化法分离钙

取硫酸锰液稀释一定倍数, 置于三角烧瓶反应釜中, 持续通入氮气排出其中的空气, 逐滴加入体积浓度为 1:3 的氨水, 分别调节 pH 值为

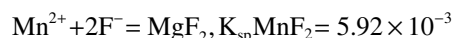
8.9、9.5、10.5 至稳定, 反应 1 h 后过滤。分别收集滤液和滤渣, 滤液用 ICP 测定钙镁锰离子浓度, 滤渣用于后续实验。将滤渣用浓盐酸与双氧水溶解, 并加入 2 g 盐酸羟胺去除未反应完的双氧水, 向其中通入二氧化碳和体积浓度为 1:1 的氨水调节 pH 值至 6.5, 反应 1 h, 过滤, 滤渣用 XRD 进行表征。

1.4 检测方法与表征

钙、镁和锰离子的浓度采用电感耦合等离子发射光谱仪进行测定。通过 X 射线衍射对制备的碳酸锰进行晶型测定。

1.5 主要涉及的原理

本研究利用氟化铵分离硫酸锰液中低浓度的钙, 一方面是因为硫酸锰液中存在铵盐和 F^- , 不会引入新的杂质元素, 另一方面, 氟化钙、氟化镁与氟化锰均是难溶物, 其中 25 °C 下 F^- 与 Mn^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} 在水溶液中的反应式及溶度积常数分别为:



加入稍过量的氟化铵, 钙离子、镁离子以及少量锰离子则可沉淀, 大部分锰以离子形式存在于溶液, 从而达到分离钙的目的。

利用氨化法分离钙是因为 $K_{\text{sp}}\text{Ca}(\text{OH})_2 = 5.5 \times 10^{-6}$, $K_{\text{sp}}\text{Mg}(\text{OH})_2 = 5.6 \times 10^{-12}$, $K_{\text{sp}}\text{Mn}(\text{OH})_2 = 1.9 \times 10^{-13}$, 理论上可通过三者溶解度的不同, 形成氢氧化锰沉淀, 从而使钙离子得到有效分离。

2 结果与讨论

2.1 氟化法分离钙

2.1.1 氟化铵加入量及 pH 值调节剂的影响

氟化铵加入量及 pH 值调节剂对钙分离的影响见图 1。随着氟化铵用量的增加, 溶液中钙、镁、锰三种离子的浓度均呈下降趋势。当氟化铵与锰的质量比从 1:1 增加到 2:1 时, 溶液中钙镁离子的浓度下降趋势较大, 这是因为 $K_{\text{sp}}\text{MnF}_2 > K_{\text{sp}}\text{CaF}_2 \approx K_{\text{sp}}\text{MgF}_2$, 钙和镁离子在同等浓度的氟离子作用下, 先于锰离子生成沉淀。之后, 随着氟化铵与锰的质量比增大, 钙离子浓度下降趋势逐渐减慢, 这可能与锰钙比过大, 生成 CaF_2 的难度较大

有关。此前，有研究通过氟化钠和乙醇结晶法协同处理一水硫酸锰，使得钙含量降低到0.004 2%，但工艺较为复杂^[1]。当只使用氟化锰分离硫酸锰溶液中的钙离子时，0.5 g/L的钙离子分离率可达到92%^[12]。尽管随着氟化铵与锰的质量比的增加，钙离子的分离率增大，但锰离子的损失率也逐渐增加。因此，在研究硫酸锰溶液中钙离子分离之时，不因一味关注钙离子的分离率，也应考虑锰离子的损失率。由表1可知，随着氟化铵用量的增加，使用氨水调节反应pH值组的锰和钙离

子浓度比始终呈增长趋势。而对于使用氢氧化钡调节pH值组则是呈先增长后逐渐降低的趋势。当氟化铵与锰质量比为2:1时，氢氧化钡调节pH值组锰钙比达到较大，为832。而当氟化铵与锰质量比为3:1时，氨水调节反应pH值组锰钙比达到较大，为1 050。由氨水调节的反应组，锰离子损失量更低。因此，以上结果可以表明，在氟化铵与锰质量比为3:1、采用氨水调节pH值时，钙分离的效果较佳，锰离子损失量较低。

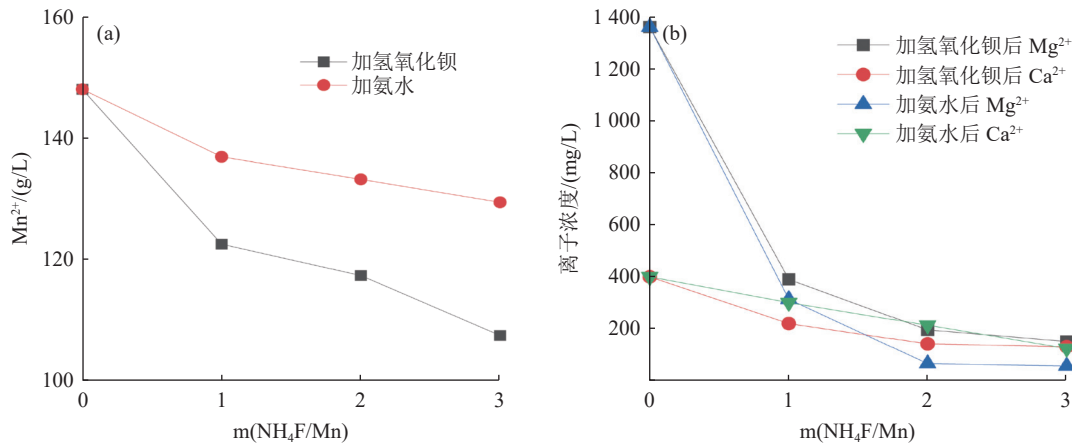


图1 不同氟化铵用量下分别使用氢氧化钡和氨水调节pH值的锰离子浓度(a)，分别使用氢氧化钡和氨水调节pH值的钙镁离子浓度(b)

Fig.1 Manganese concentration adjusted by using barium hydroxide and ammonia solution at different dosages of ammonium fluoride (a), calcium and magnesium concentration adjusted by using barium hydroxide and ammonia solution at pH value (b)

表1 不同氟化铵用量下分别加入氨水与氢氧化钡反应后 c(Mn/Ca)

Table 1 C(Mn/Ca) after adding ammonia water and barium hydroxide at different dosages of ammonium fluoride		
m(NH ₄ F/Mn)	加氢氧化钡c(Mn/Ca)	加氨水c(Mn/Ca)
1	557	455
2	832	626
3	826	1 051

表2 不同锰初始浓度下各离子沉淀率和 c(Mn/Ca)
Table 2 Precipitation efficiencies and c(Mn/Ca) of various ions at different initial manganese concentrations

硫酸锰液稀释倍数	Mn损失率	Ca沉淀率	Mg沉淀率	c(Mn/Ca)
1	7.5%	46.8%	77.0%	644
2	6.0%	27.7%	61.5%	481
5	3.9%	7.8%	39.9%	385

2.1.2 锰钙浓度的影响

不同稀释倍数的硫酸锰溶液对钙分离的影响见表2。随着硫酸锰溶液稀释倍数的升高，锰的损失率缓慢降低，而钙镁的沉淀率迅速降低。当稀释倍数升高至5时，锰的损失率下降到3.6%，钙的沉淀率下降到39%，锰钙浓度比也呈现下降趋势。在未经过稀释的原液中，锰钙浓度比可以达到645，而经过了5倍稀释的硫酸锰溶液，锰钙浓度比仅为382。以上结果表明，较高的锰钙浓度有利于氟化法分离硫酸锰溶液中的钙离子。

2.1.3 碳酸铵加入量的影响

在氟化法分离钙的反应中，大部分钙镁离子被沉淀出来，此时溶液中的沉淀以胶体的形式存在，难以过滤。因此，为了解决这一问题，向溶液中加入部分碳酸铵，碳酸铵会与锰离子反应生成碳酸锰沉淀，沉淀会对胶体产生吸附作用，从而达到以牺牲小部分锰离子的代价提高钙离子的沉淀率。图2为碳酸铵加入量对硫酸锰溶液中钙、镁、锰沉淀率的影响。随着碳酸铵的增加，锰离子损失率迅速升高，而后逐渐平稳。钙离子和镁离子的沉淀率升高趋势与锰离子的损失率趋

势一致。由表 3 可知,随着碳酸铵的加入量不断增加,锰钙离子的浓度比在不断升高,当碳酸铵与锰的质量比超过 0.5 以后,锰钙离子的浓度比升高幅度变小。当碳酸铵质量比为 1.0 时,锰钙离子

的浓度比较高。考虑到经济性,以及在减少锰离子损失的基础上将钙的沉淀率达到极大化,碳酸铵与锰的质量比为 0.75 是较佳反应条件。

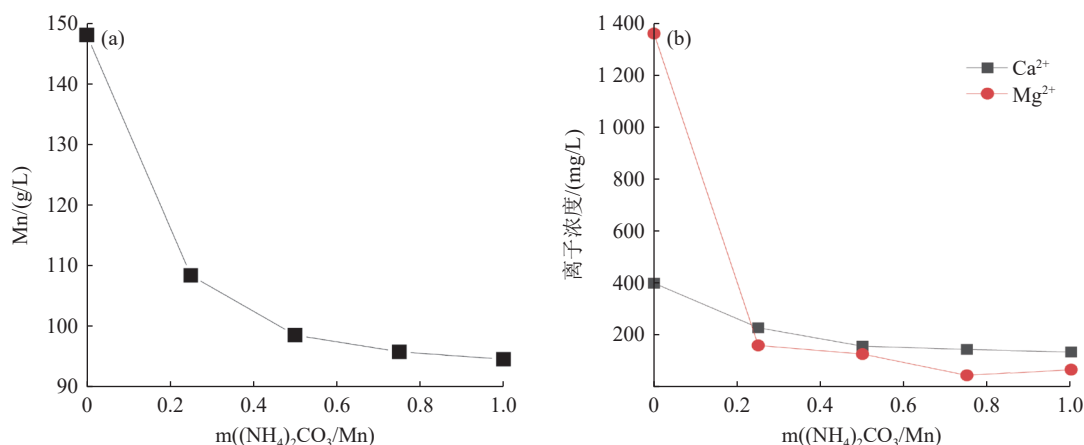


图 2 不同碳酸铵加入量下锰离子浓度 (a) 与钙镁离子浓度 (b)

Fig.2 Manganese concentration (a) and calcium magnesium concentration (b) at different amounts of ammonium carbonate addition

表 3 不同碳酸铵加入量反应后 c(Mn/Ca)
Table 3 C (Mn/Ca) after adding different amounts of ammonium carbonate

m((NH ₄) ₂ CO ₃ /Mn)	0	0.25	0.5	0.75	1
c(Mn/Ca)	370	474	624	659	690

2.1.4 反应温度的影响

硫酸锰溶液在不同温度下的钙分离效果见表 4。随着反应温度的增加,锰离子的损失率在 70 ℃ 时达到最高,为 30.1%,在 90 ℃ 时最低,为 25.3%。而钙和镁离子的沉淀率均随着温度的增加而升高。值得注意的是,钙离子受温度的影响较大,锰镁离子受温度的影响最小。此外,反应温度的升高使得锰钙离子比例增长速度变快,在温度为 90 ℃ 时锰钙浓度比值达到了 1 978,进一步证明该反应受温度的影响较大。以上结果表明,该反应的较佳温度条件为 90 ℃。

表 4 不同反应温度下各离子沉淀率和 c(Mn/Ca)
Table 4 Precipitation efficiencies of various ions at different reaction temperatures

反应温度/℃	Mn损失率/%	Ca沉淀率/%	Mg沉淀率/%	c(Mn/Ca)
50	25.6	43.9	96.3	490
70	30.1	73.9	96.6	991
90	25.3	82.5	97.0	1 978

2.2 氨化法分离钙

2.2.1 pH 值的影响

将硫酸锰溶液在不同 pH 值下进行氨化反应。

由于 $K_{sp}Ca(OH)_2 \gg K_{sp}Mn(OH)_2$, 大部分锰离子将转化为氢氧化锰沉淀,而钙则以离子的形式保留在溶液中。由于沉淀的氢氧化锰会被用于后续利用,所以该部分钙镁的沉淀率越高,反映出氢氧化锰中含有的钙镁杂质越高,暗示了钙分离的效果越差。由表 5 可知,随着 pH 值的增加,氨化反应后的镁离子沉淀率逐渐上升,而钙离子的沉淀率和锰离子的损失率呈现先升高后下降的趋势。考虑到经济性,在 pH 值为 9.5 的条件下进行氨化反应为较佳条件,即此时钙的分离率可达 83.3%,锰离子的损失率为 13%。相对于氟化法分离钙的较佳效果而言,即钙的分离率为 82.5%时,有 25.3% 的锰离子被损失,氨化法分离钙的效果较佳,锰离子损失率最低,且分离镁离子的效果与氟化法相近。

表 5 氨化反应不同 pH 值下离子沉淀率
Table 5 Ions precipitation efficiencies at different pH value in ammonification reaction

pH值	Mn损失率/%	Ca沉淀率/%	Mg沉淀率/%
8.9	67.9	14.8	7.0
9.5	87.0	16.7	7.6
10.5	84.2	11.1	20.8

2.2.2 产物高纯碳酸锰的制备

鉴于氨化法分离钙的效果较佳,利用这一方法所得滤渣进行高纯碳酸锰的制备。将氨化反应

所得的氢氧化锰滤渣溶解,通入二氧化碳,并通过加入1:1浓度氨水调节pH值稳定至6.5,反应结束后,有白色固体生成,对固体进行XRD表征,分析样品物相结构。由图3可知,样品的结晶度很好,2 θ 为24.26°、31.32°、37.46°、41.44°、45.14°、51.60°呈现出碳酸锰的特征峰,说明产物为碳酸锰。最后对碳酸锰的含量进行测定,发现制备所得的碳酸锰纯度可达99.0%,钙镁含量总和小于0.02%,证明通过氨化法分离硫酸锰矿液中的低浓度钙,可制备出高纯度的锰产物。

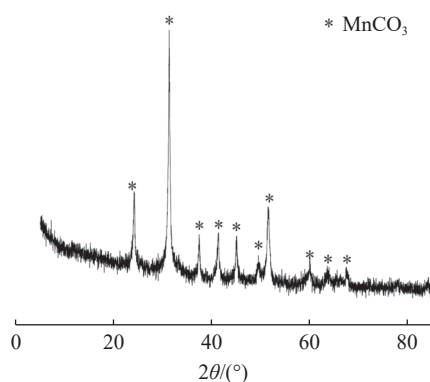


图3 样品的XRD

Fig.3 XRD pattern of the sample

3 结 论

(1) 使用了四川某锰厂的硫酸锰合格液,详细探究了氟化法在不同条件下分离其中低浓度钙的效果。较佳反应条件为:使用氨水调节反应pH值到4.5,氟化铵与锰的用量比为3:1、碳酸铵与锰的用量为3:4、反应温度为90℃时,钙的分离率可达82.5%,镁的分离率可达97.0%,锰的损失率为25.3%。

(2) 氨化法分离钙的较佳pH值为9.5,其中钙的分离率可达83.3%,镁的分离率可达92.4%,锰的损失率为13.0%。对比氟化法,氨化法的钙离子分离率最高,且锰离子损失率最低,优于氟化法。

(3) 将氨化法分离钙镁后所得的硫酸锰矿溶液中进行进一步利用,成功制备出了高纯的碳酸锰,证明了该方法的可行性。

参考文献:

- [1] 臧日冉,李致朋,张丽云,等.化学沉淀法去除硫酸锰溶液中K⁺和Na⁺的应用研究[J].中国锰业,2024,42(4):32-35.
ZANG R R, LI Z P, ZHANG L Y, et al. Application of

chemical precipitation method for removing K⁺ and Na⁺ from manganese sulfate solution[J]. China Manganese Industry, 2024, 42(4):32-35.

[2] 史磊,黄科林,赵双良,等.电池用硫酸锰深度除杂工艺研究进展[J].大众科技,2024,26(2):115-118.

SHI L, HUANG K L, ZHAO S L, et al. Research progress on deep impurity removal process of manganese sulfate for batteries[J]. Popular Technology, 2024, 26(2):115-118.

[3] 李超群,田宗平,曹健,等.锰系材料在电池工业上的应用分析[J].电源技术,2018,42(12):1915-1917.

LI C Q, TIAN Z P, CAO J, et al. Analysis of the application of manganese based materials in the battery industry[J]. Power Technology, 2018, 42(12):1915-1917.

[4] 鞠孜锐.锂离子电池镍钴锰三元系正极材料的研究及其在电池中的应用[D].青岛:青岛科技大学,2010.

JU Z R. Research on nickel cobalt manganese ternary positive electrode materials for lithium ion batteries and their applications in batteries[D]. Qingdao: Qingdao University of Science and Technology, 2010.

[5] 李丽华.正极锰酸锂动力电池的制备和性能研究[D].长沙:湖南大学,2012

LI L H. Preparation and performance study of positive lithium manganese oxide power battery[D]. Changsha: Hunan University, 2012

[6] 陈李泽方,连芳,毛磊.高纯硫酸锰溶液制备中主要杂质钙镁的去除研究[A].2016中国环境科学学会学术年会论文集(第四卷)[C].中国环境科学学会:中国环境科学学会,2016:815-819.

CHENLI Z F, LIAN F, MAO L, et al. Study on the removal of major impurities calcium and magnesium in the preparation of high-purity manganese sulfate solution [A]. Proceedings of the 2016 Annual Conference of the Chinese Society of Environmental Sciences (Volume 4) [C]. Chinese Society of Environmental Sciences: Chinese Society of Environmental Sciences, 2016: 815-819

[7] Helen E. Farrah. Solubility of calcium sulfate salts in acidic man - ganease sulfate solutions from 30 to 105C[J]. Hydrometallurgy, 2007(86):13-21.

[8] 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,2006,26(1):34-37.

LIU H G, ZHU G C. Study on the removal of calcium and magnesium from manganese ore leachate by solvent extraction method[J]. China Manganese Industry, 2006, 26(1):34-37

[9] 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, 2012, 31(4,7):128-129

CHEN L J, LIU D W, PENG T J, et al. Research on purification process of manganese sulfate solution[J].

Enterprise Technology Development, 2012, 31(4,7):128-129

[10] 苏莎, 楚广, 吴洲华, 等. 硫酸锰溶液中去除钙镁杂质工艺研究[J]. 湖南有色金属, 2016, 32(2):57-61.

SU S, CHU G, WU Z H, et al. Research on the process of removing calcium and magnesium impurities from manganese sulfate solution[J]. Hunan Nonferrous Metals, 2016, 32(2):57-61

[11] 陈厚杨, 王开拓, 杨泽, 等. 氟化法协同乙醇高效去除硫酸锰溶液中 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} [J]. 广西大学学报 (自然科学版),

2021, 46(5):1259-1266

CHEN H Y, WANG K T, YANG Z, et al. Fluoridation synergistically removes Ca^{2+} , Mg^{2+} from sulfate-manganese solution with ethanol efficiently[J]. Journal of Guangxi University (Natural Science Edition), 2021, 46(5):1259-1266.

[12] 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+24

XIE Y X, YE Y M, XIE X Z, et al. Research on the process of removing calcium and magnesium from manganese sulfate by manganese fluoride precipitation method[J]. Chemical Technology and Development, 2020, 49(1):9-11+24

Calcium Separation from Manganese Sulfate Liquid and Preparation of Manganese Carbonate

HE Siyu¹, HUANG Ruixiang¹, WANG Xuqian¹, CHEN Feiyu², FU Yifan², ZHANG Yongkui¹
(1.College of Chemical Engineering, Sichuan University, Chengdu, Sichuan 610065, China; 2.Sichuan Zhongzhe New Material Technology Co., Ltd., Guangyuan, Sichuan 628115, China)

Abstract: The problem of difficult separation of low concentration calcium ions in manganese sulfate ore solution is not conducive to its further utilization. This study compared the effects of fluorination and ammonification methods on the separation of calcium from sulfuric acid manganese ore solution, and investigated in detail the effects of ammonium fluoride dosage, pH value regulator, ammonium carbonate precipitant dosage, reaction temperature, and pH value value on calcium separation efficiency and manganese ion loss. Experiments have shown that the optimal conditions for separating calcium by fluorination are: adjusting the pH value to 4.5 using ammonia water, a ratio of 3:1 between ammonium fluoride and manganese, a ratio of 3:4 between ammonium carbonate and manganese, and a reaction temperature of 90 °C. The optimal pH value for separating calcium by ammonification method is 9.5. It is worth noting that both methods can not only separate low concentrations of calcium, but also achieve a separation rate of over 90% for magnesium. Compared to the fluorination method, the ammonification method can achieve a calcium separation rate of 83.3% and minimize the loss of manganese ions. In addition, high-purity manganese carbonate was successfully prepared by further utilizing the manganese ions in the manganese sulfate solution obtained by the ammonification method for separating calcium and magnesium.

Keywords: metallurgical engineering; low-grade manganese ore; resource utilization; separation; low concentration calcium; manganese carbonate