

酸性钒溶液中锰的脱除研究进展

张菊花^{1,2,3}, 梁 月^{1,2,3}, 常雨微^{1,2,3}, 惠旭杰^{1,2,3}

(1. 武汉科技大学, 钢铁冶金及资源利用省部共建教育部重点实验室, 湖北 武汉 430081; 2. 武汉科技大学, 省部共建耐火材料与冶金国家重点实验室, 湖北 武汉 430081; 3. 武汉科技大学材料与冶金学院, 湖北 武汉 430081)

摘 要: 钙化焙烧-酸浸是一种极具应用前景的清洁提钒工艺, 但是所得酸性含钒溶液中锰的含量较高, 严重影响钒产品的品质及其应用, 因此, 对酸性钒溶液中锰的脱除研究亟不可待。对近年来国内外不同溶液体系以及酸性钒溶液中锰的去除进行了综述, 阐明了不同溶液锰的去除方法的原理、脱除条件以及除锰效果, 并对酸性钒溶液中杂质锰的脱除方法进行了探讨, 为高效、高选择性、低成本脱除酸性含钒溶液中的杂质锰提供理论和技术指导。基于酸性含钒溶液体系对除锰剂及除锰方法选择的具体要求, 在理论上过硫酸铵氧化法、萃取法和离子交换法适用于该体系中杂质锰的脱除, 但具体脱除效果、操作条件和作用机理需进一步研究。

关键词: 提钒; 酸性含钒溶液; 除锰; 化学沉淀; 萃取; 离子交换

中图分类号: TF841.3

文献标志码: A

文章编号: 1004-7638(2022)01-0019-09

DOI: 10.7513/j.issn.1004-7638.2022.01.004

开放科学 (资源服务) 标识码 (OSID):



听语音
与作者互动
聊科研

Research progress on removal of manganese from acidic vanadium solution

Zhang Juhua^{1,2,3}, Liang Yue^{1,2,3}, Chang Yuwei^{1,2,3}, Hui Xujie^{1,2,3}

(1. Key Laboratory for Ferrous Metallurgy and Resources Utilization of Ministry of Education, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430081, Hubei, China; 2. State Key Laboratory of Refractories and Metallurgy, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430081, Hubei, China; 3. School of Materials and Metallurgy, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430081, Hubei, China)

Abstract: Calcification roasting-acid immersion is a very promising clean process for vanadium extraction, but the resultant acidic vanadium solution contains a higher content of manganese, which seriously affects the quality and application of vanadium products. Thus the removal of manganese from the acidic vanadium solution is urgently needed. This paper summarized the removal of manganese from different solution systems at home and abroad. The principles, operational conditions and efficiency of removing manganese from different solutions were expounded and the feasibility for removal of manganese from the acidic vanadium solution via different methods were discussed, which will provide a theoretical and technical guidance for removal of impurity manganese in acidic vanadium solution with high efficiency, high selectivity and low cost. Based on the specific requirements for selecting remover and methods to remove the manganese from the acidic vanadium solution, ammonium persulfate oxidation method, solvent extraction method and ion exchange method are theoretically suitable for removing impurity manganese from this solution system. However, the specific removing efficiency, operational conditions and acting mechanism need to be further studied.

收稿日期: 2021-09-07

基金项目: 国家自然科学基金青年基金 (编号: 51804230, 51804228); 校青年科技骨干培育计划项目 (编号: 2017xz003)。

作者简介: 张菊花 (1985—), 女, 山西忻州人, 副教授, 研究方向为有色金属冶金, E-mail: zhangjuhua@wust.edu.cn。

Key words: vanadium extraction, acidic vanadium solution, manganese removal, chemical precipitation, solvent extraction, ion exchange

0 引言

钒是一种重要的战略资源^[1],主要赋存于钒钛磁铁矿和石煤中。钒钛磁铁矿精矿经过高炉—转炉得到钒渣^[2],钒渣是工业提钒的主要原料,除 V_2O_5 外,钒渣还含有铁、锰、钙、镁、硅、铝等大量杂质。常用的提钒工艺一般有钠化焙烧—水浸提钒、钙化焙烧—酸浸提钒、亚熔盐法提钒、无盐氧化焙烧提钒、熔融钒渣氧化提钒和直接浸出法提钒等。相对于目前工业上技术相对成熟的钠化焙烧—水浸提钒而言,钙化焙烧—酸浸提钒是一项颇具工业应用前景的提钒技术,其焙烧工序清洁高效、添加剂价廉易得、原料适用性强、废液和尾渣易于回收利用。钒渣经氧化钙化焙烧、酸浸处理,浸出过程中部分杂质如铁、铝可以在弱酸性范围内通过调节体系 pH 控制其溶解度,并使其水解脱除,但是杂质锰在浸出过程中约 10%~60% 会进入到酸性钒溶液中,影响后续钒的沉淀率和钒产品的质量,所以要经过特定的净化处理,去除酸浸液中的锰。此外,生产过程产生的废水中含有高浓度的锰,排放到自然界中会对环境造成严重污染,并且造成大量资源浪费。脱除回收溶液体系中的锰一方面可以提高伴生矿中目标金属产品的质量,另一方面可以实现锰资源的回收利用,节约资源并大大降低重金属排放对环境造成的影响^[3]。近年来,国内外关于溶液体系中锰的脱除进行了大量研究,但是针对于酸性含钒溶液中脱除杂质锰的研究鲜有报道。

锰的价态有很多,有 0 到+7 价之间所有的价态。酸性钒溶液中杂质锰的浓度较高,主要以 Mn^{2+} 的形式存在,且目标元素钒在酸性较高或碱性体系中均易与溶液中其他离子形成沉淀,给该溶液体系脱除锰带来困难。笔者梳理了关于酸性含钒溶液中锰脱除的研究现状,对近年来溶液体系中锰的脱除技术的研究进展进行综述,阐明了不同除锰方法的原理、脱除条件及脱除效果,目的是找到一种高效、高选择性、低成本的去除含钒酸浸液中杂质锰的方法。

1 酸性含钒溶液中杂质锰脱除条件的探讨

图 1 是 25 ℃ 和 100 ℃ 下的 $Mn-H_2O$ 系 $E-pH$

关系,从图 1 可见,无论温度为 25 ℃ 或者 100 ℃ 时,当 pH 值高于 7.6 之后, Mn^{2+} 就不能稳定存在。

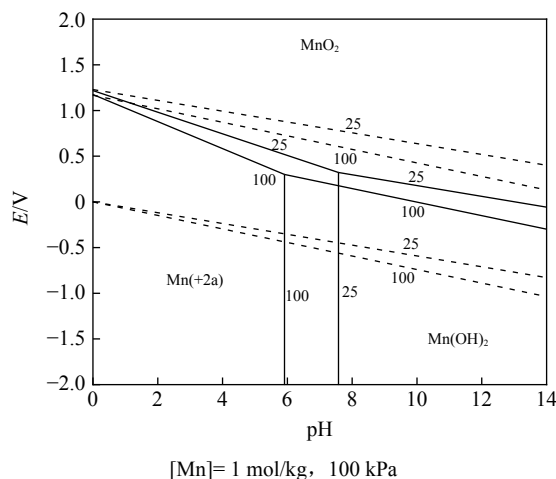


图 1 25 ℃ 和 100 ℃ 下的 $Mn-H_2O$ 系 $E-pH$ 关系
Fig. 1 $E-pH$ graph for $Mn-H_2O$ system at 25 °C and 100 °C

酸性钒溶液中杂质锰的脱除效率要综合考虑锰的脱除率和钒的损失率,同时要避免向体系中引入新离子。不同于镍、钴、锌等含锰溶液体系中,目标元素在 $pH < 6.0$ 范围内均能以稳定的二价阳离子形式存在(如图 2 所示)。钒溶液中钒的存在形式与体系 pH 值关系密切,由图 3 可知,当 pH 值低于 2.5 时, $V(V)$ 以阳离子 VO_2^+ 形式存在,随着体系 pH 值升高,其质子化转化为钒酸,当 pH 值大于 4.5(100 ℃)或者 5.0(25 ℃)时,钒酸逐渐去质子化转化为钒酸根阴离子,而这些阴离子极易与溶液中的杂质离子 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Mn^{2+} 形成钒酸盐沉淀,同时体系中以正硅酸形式存在的杂质硅随着 pH 升高,其聚合反应速率加快,pH 为 5.0 时,其稳定性最差,凝聚时间最短。所以要想在尽量保证不损失钒的前提下回收溶液中的锰,就要适当的调整溶液体系的酸碱度和钒的浓度,避免溶液中钒转化成阴离子,避免溶液中杂质硅大量絮凝而产生无选择性吸附。所以,酸性钒溶液中杂质 Mn 的脱除需在 $pH \leq 5.0$ 的范围内进行。上述原因为该溶液体系中杂质 Mn 的高效、高选择性脱除带了诸多困难。

2 溶液体系中锰脱除的研究进展

近年来,关于溶液体系中杂质锰脱除的研究日益成熟,主要有化学沉淀法、萃取法、吸附法、电化

学法和离子交换法等。这些研究为酸性含钒溶液中锰的脱除提供了新思路及技术指导。

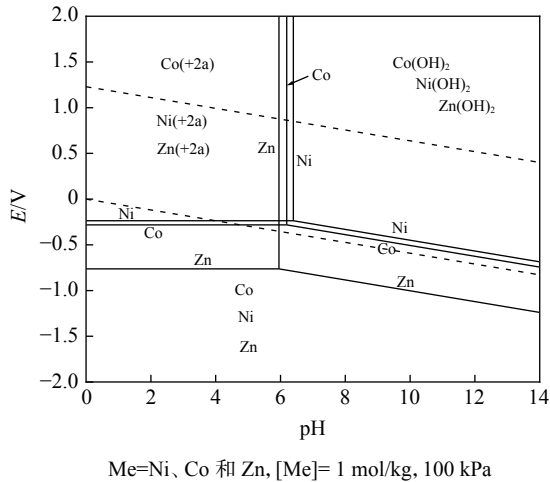


图 2 25 °C 下 Me-H₂O 系 E-pH 关系

Fig. 2 E-pH graph for Me-H₂O system at 25 °C

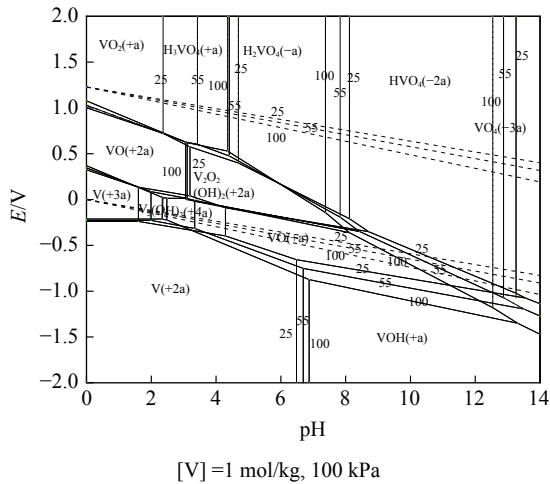


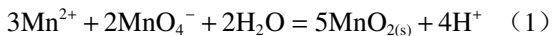
图 3 25, 55 °C 和 100 °C 下的 V-H₂O 系 E-pH 关系

Fig. 3 E-pH diagram for V-H₂O system at 25, 55 °C and 100 °C

2.1 化学沉淀法

2.1.1 高锰酸钾沉淀法

高锰酸钾是一种强氧化剂, 可以把溶液中的二价锰氧化为二氧化锰, 同时自身还原成二氧化锰沉淀, 反应式为:

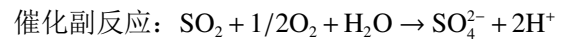
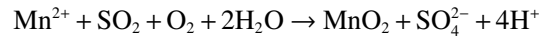
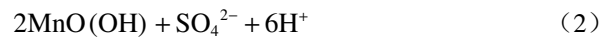


在酸性溶液中, 高锰酸钾的氧化还原电位为 1.69 V, 在碱性的溶液中, 高锰酸钾的氧化还原电位为 1.14 V, 低于酸性溶液中的氧化还原电位。所以高锰酸钾在酸性溶液中的除锰效果更佳。应皆荣^[4]利用高锰酸钾去除酸性氧化钴溶液中的 Mn^{2+} , 研究结果表明, 一定用量的高锰酸钾在酸性条件下可以将溶液中的 Mn^{2+} 氧化为二氧化锰沉淀, 从而去除锰

离子。周风云^[5]利用高锰酸钾作为氧化剂去除硫酸镍浸出液中的锰, 控制浸出液的 pH 在 4 左右时, 锰的脱除率可以达到 92% 左右。陈莹博^[6]利用高锰酸钾去除废旧锂电池正极材料酸浸液中的锰, 研究发现, 当溶液的 pH 为 5.5, 反应温度为 10 °C, 反应时间控制在 10 min 左右时, 溶液中的锰得以有效去除。

2.1.2 SO_2/O_2 沉淀法

SO_2 是一种还原剂, 适当比例的 SO_2/O_2 混合物是一种强氧化剂, 可以有效地去除溶液中的锰^[7]。主要反应机理为:



在 pH 为 1~6 和温度为 25~80 °C 的范围内, Mn^{2+} 会自发的氧化为沉淀 $\text{MnO}_2/\text{Mn}_2\text{O}_3$, 在 pH<3 时, Mn^{2+} 的氧化速度较慢, pH>4 时, Mn^{2+} 的氧化速度迅速增加^[8]。Zhang^[9]利用 SO_2/O_2 氧化沉淀法对红土废液中的锰进行脱除。结果发现, 在 pH 为 6~7 范围内, 当锰含量小于 10 mg/L 时, 锰的去除率达到了 99.5%。Menard^[10]在 80 °C 下向中性浸锌溶液中通入 SO_2 和 O_2 的混合气体来氧化沉淀锰, 研究发现控制合适的 SO_2 和 O_2 的比例和气体流速等因素, SO_2 和 O_2 混合气体可以有效地去除中性浸锌溶液中的锰。

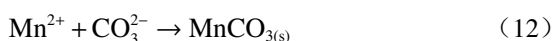
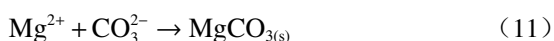
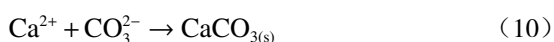
2.1.3 氢氧化物和碳酸盐沉淀法

溶液中的金属离子以氢氧化物和碳酸盐形式沉淀脱除是湿法冶金中溶液净化的主要方法。Zhang^[11]研究了通过 NaOH 和 NaCO_3 对典型红土镍矿废液中的锰进行去除和回收。在溶液温度为 60 °C, pH 为 8 左右时, NaOH 和 NaCO_3 对溶液中锰的去除与回收均有一定效果, 锰的沉淀率达到了 90%。Silva^[12]利用石灰石去除低锰 (16.5 mg/L) 工业废水中的锰, 研究发现使用粉末状的方解石灰石对锰的去除效果良好, 溶液初始 pH 影响除锰效果。当溶液初始 pH 为 5.5 时, 溶液中锰的去除率仅有 42.6%, 当溶液 pH 为 8.8 时, 锰的去除率达到了 97%。Silva^[13]又尝试用碳酸钠和石灰石混合物去除高锰 (2 000 mg/L) 矿井水中的锰, 研究发现当溶

液的 pH 高于 8.5 时, 锰的去除率达 99.9%。

2.1.4 CO₂ 沉淀法

虽然碳酸盐沉淀被认为是一种有效的除锰方法, 但这种传统方法所得碳酸锰沉淀物纯度低。有学者研究向高浓度含锰废液中鼓入 CO₂ 来回收其中的锰。MnCO₃ 的溶度积低于 CaCO₃ 和 MgCO₃ 的溶度积, 所以 MnCO₃ 沉淀更容易生成, 反应机理如下^[14]:



在该溶液体系中, CO₃²⁻ 的浓度随着 pH 的升高而升高。根据式(13)和式(14)可以计算出碳酸锰完全沉淀时所需的理论 pH 值为 6.6, 此时溶液中的 CO₃²⁻ 接近饱和, 如果 pH 过高会生成难溶的 CaCO₃ 和 MgCO₃ 沉淀, 从而影响了 MnCO₃ 沉淀的纯度。

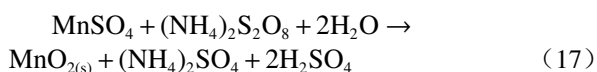
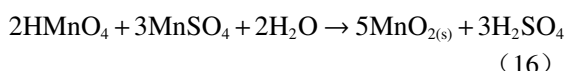
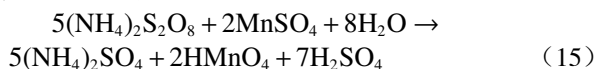
$$\text{pH} = \frac{\lg K_{\text{sp}} - \lg [\text{Me}^{2+}] - \lg [K_{\text{a},1} K_{\text{a},2} K_{\text{HP}}(\text{CO}_2)]}{2} \quad (13)$$

$$\text{pH} = 14 + \frac{\lg K_{\text{sp}} - \lg [\text{Me}^{2+}]}{2} \quad (14)$$

杜兵^[15] 利用 CO₂ 和氨水回收电解锰滤渣液中可溶性锰, 用氨水调节电解液的 pH 为 7.5, 此时锰的溶出率为 75% 左右; Wang^[16] 向电解锰滤渣液中同时鼓入 CO₂ 和氨气, 发现氨气和 CO₂ 组合使用沉淀锰的效果较好, 且在 pH 为 6~12 时锰的沉淀效果更好。杜冬云^[17] 和梅颖^[14] 利用 CO₂ 选择性分离含锰废水中的锰, 研究发现当控制 pH 为 6.6 时, 锰的回收率可达到 99.79%。

2.1.5 过硫酸铵沉淀法

过硫酸铵是一种强氧化剂, 可以将 Mn²⁺ 氧化为 MnO₄⁻, MnO₄⁻ 继续与硫酸锰发生反应生成 MnO₂ 沉淀。反应式为:



使用过硫酸铵去除溶液中的锰离子对溶液含锰

量没有强制要求, 但是其他条件例如体系 pH 值要严格控制。过硫酸铵在 ZnSO₄ 溶液体系中应用较为广泛, 并且表现出良好的除锰效果。范兴祥^[18] 选择过硫酸铵法去除 ZnSO₄ 溶液中的 Mn²⁺, 通过一系列的试验发现, 最佳的 pH 值为 5.4, 在此 pH 下, Mn²⁺ 易被氧化为亚二氧化锰沉淀, 但是若提高 pH 值, 使 pH 超过 5.6 时, 硫酸锌水解会产生氢氧化锌沉淀。杨志锋^[19] 研究了过硫酸铵在湿法炼锌系统中的应用, 发现 pH 控制在 5.2~5.4 范围内除锰效果最好, 锰脱除率达到了 95% 以上。笔者以往研究^[20] 尝试将过硫酸铵作为氧化剂应用到酸性含钒溶液中以达到除锰的目的。研究发现, 当反应温度为 80 ℃, 过硫酸铵的加量系数为 1.0, 搅拌时间为 3 h, 静置时间为 3 h, pH 为 5.0 的条件下, 锰的去除率可达到 85.44%, 但与此同时, 钒的损失率也达到了 31.34%。

2.1.6 草酸盐沉淀法

在酸性条件下, 草酸根离子易与溶液中锰离子结合生成溶解度较低的草酸锰沉淀, 从而使得杂质锰从溶液体系中去除。有学者利用草酸盐去除酸性钒液中的锰, 并对最佳试验条件进行了一系列探究。杨晓^[21] 利用草酸钠、草酸钾和草酸铵去除提钒酸浸液中的锰, 通过一系列的试验对比发现, 草酸铵、草酸钠和草酸钾的除锰效果接近, 但是草酸铵作为除锰剂时, 钒的损失率很高。草酸钠和草酸铵的除锰率相近, 但是草酸钠的成本较低, 所以草酸钠是最合适的除锰剂, 在 pH 为 3、反应温度为 20 ℃、反应时间为 60 min 的条件下, 除锰率可达到 92%, 钒的损失率达到 0.5% 以下。笔者采用草酸作为除锰剂回收酸性沉钒母液中的锰离子, 研究^[2] 发现, 当溶液的 pH 从 2.0 上升至 4.0 时, 除锰率也随之上升, 从 20% 提高到 75%, 再增大 pH 值, 除锰率无太大波动。草酸加量系数增加, 锰回收率也随之增加, $\alpha = n(\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4)/n(\text{Mn}^{2+}) = 1.5$ 是最佳草酸加量系数。若草酸加入量过多, 则后期会消耗大量的过氧化氢来去除溶液中残留的草酸, 成本太高。反应温度和反应时间对锰的回收率也有一定影响, 当反应温度控制在 50 ℃, 反应时间控制在 60 min 时, 除锰率最高。所以, pH 为 4.00±0.05, 加量系数为 1.5, 反应温度为 50 ℃, 反应时间为 60 min 时, 除锰率最高, 达到 94% 以上。

2.2 萃取法

溶剂萃取是从溶液中分离各种组分的有效方法,

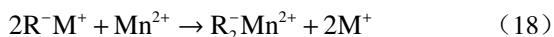
利用溶质在互不相溶的溶剂里溶解度的不同, 用一种溶剂把溶质从另一溶剂所组成的溶液里提取出来。不同的溶液体系需选择不同的萃取剂。

田青云^[22]等人利用 P204(二乙基己基磷酸酯, D2EHPA)对高锰含铬溶液进行处理, 去除溶液中的锰。研究发现当 pH 在 1.0 ~ 4.5 范围变化, pH 值为 3.5 时, 萃取效果最好。Hossain^[23]利用改性二乙基己基磷酸酯 (D2EHPA) 去除钴电解液中的锰, 通过引入 Co^{2+} , 将 D2EHPA 转化为 Co-D2EHPA 来萃取溶液中的锰离子。研究发现, 当 pH 达到 3.5 时, 体积浓度为 25% 的 Co-D2EHPA 可以去除溶液中 70% 以上的 Mn, 且不会影响钴的回收率, 当 pH>5, 锰的去除率会提高, 但钴的损失率达 10%, 所以最佳 pH 值为 3.5。

在提钒工艺中, 萃取法常用于含钒浸出溶液的净化, 通过选用不同萃取剂、反萃剂、稀释剂等对含钒溶液进行净化除杂, 将钒与锰、镁、铝等杂质分离。郭秋松^[24]为制备超纯硫酸氧钒溶液, 采用 D2EHPA-TBP-磺化煤油作为协同萃取体系, 通过三级逆流萃取及二级逆流反萃取, 脱除硫酸浸取石煤获得的含钒溶液中的铁、锰、铬杂质。探究初始 pH 值、相比、反萃综合条件等因素对萃取过程的影响。结果表明, 调整初始溶液 pH 值为 2.6, 相比为 2 : 1, 对载钒有机相用低浓度纯钒液洗涤后, 用 0.6 mol/L 硫酸在相比为 2 : 1 条件下进行反萃取, 铁、锰、铬等杂质去除率为 99.1%。

2.3 离子交换法

离子交换法是借助固体离子交换剂中的离子与溶解在溶液或气体中的离子进行交换, 当液相中的锰离子被离子交换剂吸附于其表面时, 离子交换剂随后释放出等价离子到溶液中, 从而达到除锰的目的。离子交换树脂按照化学活性基团的种类可以分为阳离子树脂和阴离子树脂两大类, 它们可分别与溶液中的阳离子和阴离子进行离子交换。离子交换树脂吸附 Mn^{2+} 的过程如下:



其中, R-树脂母体; M^+ -树脂上可交换的离子。

庄海波^[25]采用 Sinco-430 型阳离子交换树脂脱除磷酸中的锰离子, 考察了流量、磷酸溶液初始锰浓度、温度对吸附效果的影响。研究发现: 增大进液流量、提高溶液初始锰浓度以及升高温度均有利于缩短树脂饱和时间, 但进液流量的增大会降低树脂的吸附率, 而温度的升高则会降低树脂的饱和吸

附量。张翔宇^[26]通过静态吸附试验、中试动态试验的方法, 研究了不同类型离子交换树脂对锰离子的吸附性能及回收特性。对比了 D113、732 和 D851 三种同类型吸附剂对 Mn^{2+} 的吸附能力, 结果表明: D851 树脂性能最优。Kononov^[27]等人研究了利用长链交联剂 (LCA) 合成的阳离子和阴离子交换剂回收不同酸碱度的溶液中的 Cr^{6+} 和 Mn^{2+} 。研究发现, 这种交换剂具有很好的离子渗透性、选择性和动力学性能。表 1 为浓度为 5 g/L 的锰离子在酸性水溶液中的吸附情况, 所有的阳离子交换剂对锰的吸附能力都很高。在阳离子交换剂 KB-2M 和 KB-2T 上观察到 Mn^{2+} 的定量回收, 分别与 DVEDEG (7%) 和 TVEPE (4%) 交联。其他树脂对锰离子的吸附率大于 90%。然而, 锰在阳离子交换剂 KB-2D(交联剂 DVB) 上的吸附率不超过 78% ~ 82%。

表 1 不同酸度水溶液中锰的吸附回收率
Table 1 Sorption recovery of manganese (II) from aqueous solutions with different acidity

离子交换树脂	试验类型	回收率/%	log D
KB-2D (DVB)	A	82 ± 5	3.82 ± 0.23
	B	78 ± 4	3.75 ± 0.22
KB-2M (DVEDEG)	A	~ 100	4.26 ± 0.26
	B	~ 100	4.22 ± 0.25
KB-2M (DVETEG)	A	92 ± 5	4.02 ± 0.24
	B	90 ± 5	3.98 ± 0.19
KB-2M (DVEPG)	A	93 ± 5	4.11 ± 0.21
	B	90 ± 5	4.06 ± 0.24
KB-2T (TVEPE)	A	~ 100	4.25 ± 0.21
	B	~ 100	4.22 ± 0.25
KB-2S (DVS)	A	94 ± 5	4.07 ± 0.21
	B	92 ± 5	4.01 ± 0.19

注: 其中, A代表 $\text{Mn}(\text{II}) + 0.001 \text{ M HCl}$; B代表 $\text{Mn}(\text{II}) + 0.5 \text{ M HCl}$ 。

$D = \frac{EC}{C_{\text{eq}}}$ (EC为树脂与锰的交换容量; C_{eq} 为 $\text{Mn}(\text{II})$ 的平衡摩尔浓度);

log D为离子交换平衡常数。

在提钒工艺中, 离子交换法常用于含钒浸出溶液的净化。通过离子交换剂吸附含钒溶液中的钒, 使其与溶液中的杂质离子分离以达到净化目的。万洪强^[28]研究发现, 在低酸条件下, SO_4^{2-} 型 D301 树脂对石煤酸浸液中钒的吸附能力较强, 平衡吸附容量达 272 mg/g。当浸出液 pH<2.5 时, 钒同时存在阴离子和阳离子状态, 不同的 pH 值会改变其状态平衡关系, pH 值越高, 吸附能力越大。

2.4 吸附法

吸附是一种物质从液相转移到固体表面并通过物理化学作用结合到一起的过程。吸附剂有很多种,如活性炭、聚合物吸附剂和一些天然吸附剂,其吸附特点和吸附效果均不同,不同酸碱度溶液中选用的吸附剂类型也不同。

Goher^[29]研究了颗粒活性炭(GAC)和AmberliteIR-120 H(AIR-120 H)对排入伊斯梅利亚运河的废水中的铝、铁和锰的去除效果。通过间歇平衡试验发现,在室温下,pH为7,接触时间为30 min时除锰的效果最好,可以达到96.65%。García^[30]采用经NaCl溶液改性处理的沸石凝灰岩去除水溶液中的锰,试验发现除锰的最佳pH为6。Muhammad^[31]以家禽粪和农家肥料衍生的生物炭作为吸附剂去除水溶液中的锰,结果表明,在pH值为6、温度为25℃、接触时间为3 h时的吸附效果最好,并且吸附等温线符合Freundlich模型。Nevenka^[32]以塞尔维亚矿床的天然沸石凝灰岩作为吸附剂吸附水中的锰离子,研究表明锰离子主要吸附在斜沸石内。在25℃下,吸附等温线可以用Langmuir-Freundlich或Sips模型来描述,符合二阶模型。当pH值从3升高至6时,锰离子的吸附量逐渐增加。当pH大于6时,吸附量有所下降。

2.5 电化学法

电化学法是一种有效的处理重金属废水的方法,并且其运行成本低,基本不需要添加其他化学物质,不会造成二次污染。电化学法中常用的阳极材料是铝和铁,在电场作用下金属电极产生的阳离子形成“微絮凝剂”——铁或铝的氢氧化物,这种絮凝剂可以使水中的颗粒和一些胶体污染物凝聚在一起,或者沉淀并吸附污染物颗粒^[33]。

贺宁^[34]等人使用周期换向电凝法来处理含锰废水,并且探究了pH、电流密度、初始浓度对除锰效果的影响。结果表明,初始pH值越高,除锰效果越好,最佳pH为9,但是pH过高会影响废水中其他离子的絮凝效果。另外废水中锰含量越高除锰效果越好。Ganesan^[35]采用电凝法去除工业废水中的锰,以镁为阳极,镀锌铁为阴极,当pH为7,除锰率可达97.2%。Shafaei^[36]以铝为电极,运用电凝法去除废水中的锰,研究了初始pH值、外加电流密度、电解时间、溶液电导率和初始金属浓度对除锰率的影响。研究结果表明锰离子直接在阴极表面进行还原,通过水解与氢氧化铝形成氢氧化物,最佳的pH

值为7,溶液电导率对除锰率没有明显作用,但初始电导率很高,可降低能耗。当锰含量很高时(400 mg/L),电混凝的效率会降低,但锰离子的去除量增加。陈燕^[37]采用电解法处理工艺,回收提钒废水中的锰,实现金属锰的资源化利用。研究发现,控制电流密度150~350 A/m²、温度40℃、槽电压小于6 V、阴极pH值为7.0~8.5,通过向阴极区泵入新液以保持阴极区Mn²⁺在46 g/L,电解24 h可以将99%以上的锰提取出来。

上文综述了溶液体系除锰方法以及应用实例,除锰方法有很多,但并不是每种方法都适用于酸性含钒溶液体系。需要综合酸性含钒溶液体系pH、含锰量以及是否具备经济和环保效益等条件,多方面综合考量此方法是否适用。

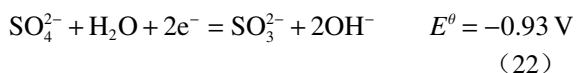
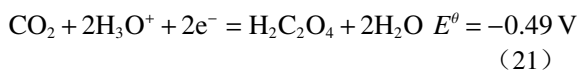
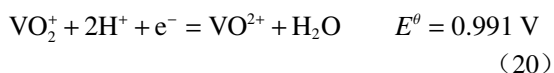
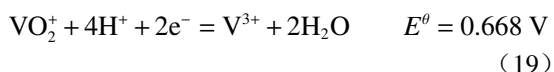
3 酸性含钒溶液杂质锰高效脱除的可行性分析

去除酸性含钒溶液中的锰时,必须保证不引入Na⁺、K⁺等新的杂质离子,并且保证整个除锰过程中溶液体系pH≤5.0,避免钒液中杂质离子如Mn²⁺、Ca²⁺、Mg²⁺与钒酸根阴离子反应生成钒酸盐沉淀以及溶液中Si⁴⁺形成胶体吸附溶液中的钒,否则会影响后续的钒沉淀率、氧化钒的纯度以及沉钒母液的循环利用。上文已综述溶液体系中常用的除锰方法有化学沉淀法、萃取法、吸附法、电化学法和离子交换法等。

高锰酸钾作为强氧化剂对于酸性溶液中锰的脱除具有一定效果,但高锰酸钾的用量难以控制,添加过多的高锰酸钾会出现“返锰”现象,影响除锰效果。另外,利用高锰酸钾除锰向酸性含钒溶液中引入了新的杂质K⁺,后期难以脱除,在铵盐沉钒过程中与NH₄⁺产生竞争,导致产品中K含量升高,所以并不适用于脱除酸性含钒溶液中的锰。

氢氧化物水解沉淀、碳酸盐沉淀和CO₂沉淀脱除锰所需pH远高于5.0,我们已知脱除酸性含钒溶液中杂质锰的首要条件是整个过程溶液体系pH≤5.0,所以这些方法并不符合条件。SO₂作为还原剂极易将酸性含钒溶液的高价钒还原成低价钒,并且此方法适用于pH>5.0的溶液。草酸能够在弱酸性范围内高效除锰,但其与SO₂/O₂一样,更适于脱除沉钒母液中的锰。如式(19)~(22)所示,V(V)转化为V(IV)和V(III)的标准电极电位远高于 $E_{\text{CO}_2/\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4}^\theta$ 和 $E_{\text{SO}_4^{2-}/\text{SO}_3^{2-}}^\theta$,采用这两种方法分离锰以净化酸性含钒

溶液的同时, 会使溶液中五价钒还原为低价钒, 而后续沉钒工序中又需将低价钒全部转化为五价钒, 这使整个工艺流程的工序更加复杂, 且原辅料消耗增加, 成本升高。



由上文研究可知, 过硫酸铵氧化法在酸性含钒溶液中有一定的除锰效果, 并且整个除杂过程 pH 值均在 5.0 以下, 符合脱锰条件。另外, 与高锰酸钾等其他氧化试剂相比, 利用过硫酸铵除锰不会引入钾离子等难处理的杂质离子, 因为在后续沉钒过程中也要引入铵根离子, 所以产生的铵根离子并没有对溶液体系本身造成太大的影响。但是据目前的研究来看, 过硫酸铵氧化法除锰面临的最大问题是其选择性不佳, 造成除锰过程中钒损失率较高, 所以如何保证提高除锰率的同时将钒的损失降到最低是目前急需解决的问题。

离子交换法具有选择性强、富集比高、工作环境好等优点。在提钒工艺中, 离子吸附常用于含钒浸出液的净化与分离。浸出液中五价钒酸根阴离子可与树脂上的阴离子交换基团相互交换, 从而与杂质离子分离。以目前研究来看, 去除溶液体系中的杂质锰通常使用阳离子树脂交换溶液体系中的 Mn^{2+} , 然而当酸性含钒溶液的 $\text{pH} < 2.5$ 时, 溶液中钒的离子存在形式较为复杂, 阴离子和阳离子共存, 如果选用阳离子交换剂除锰, 在一定程度上会导致一部分钒离子被交换, 从而造成钒的损失。另外, 离子吸附容量小, 并且耗时久。

溶剂萃取法选择性强、处理能力大、平衡速度快, 在溶液体系除锰和净化除杂酸性含钒溶液方面都表现出了良好的效果。上文已有研究表明, 在 pH 为 2.6 左右时, 选用 D2EHPA-TBP-磺化煤油协同萃取剂, 通过二段协同萃取方式可以净化酸性含钒溶液, 使溶液中铁铬锰有效去除。然而在酸性条件下,

为了提高萃取体系对钒与铁之间的选择性, 通常在进行萃取前使用还原剂将溶液中的钒还原为四价钒, 沉钒时又需将四价钒再次氧化为五价钒, 使净化工序流程变长、成本增高。另外, 当酸性钒液中杂质 Al、Si 含量较高时, 溶剂萃取过程易出现三相、浑浊等现象。

吸附剂吸附除锰为物理吸附, 选择性较差。利用吸附剂处理酸性钒溶液中的杂质锰时, 会将钒离子同杂质锰一同吸附上来, 造成钒的大量损失。吸附法多用于处理高浓度的重金属废水, 并不适用于溶液净化工序。如果利用电絮凝法处理酸性钒液中的锰, 阳极和阴极分别发生氧化还原反应产生絮凝剂吸附溶液体系中的锰, 由于絮凝剂的选择性很差, 会将溶液体系中的钒一并吸附上来, 造成大量钒损失。另外, 电化学法除锰能耗大, 电流效率很低, 并不符合当下节能减排的环保要求。

综上所述, 在酸性钒液脱锰研究中, 过硫酸铵氧化法、萃取法和离子交换法在一定程度上具有良好的脱锰效果。通过试验探究过硫酸铵、萃取剂和离子交换剂等条件, 以达到“保钒除锰”的目的。另外若单一萃取剂或离子交换剂并不能达到良好的试验效果, 可以尝试多种萃取剂或离子交换剂进行联合使用。

4 结论

总结来说, 去除酸性含钒溶液中的锰时, 必须保证不引入 Na^+ 、 K^+ 等新的杂质离子, 并且保证整个除锰过程中溶液体系 $\text{pH} \leq 5.0$ 。溶液体系中常用的除锰方法有化学沉淀法、萃取法、离子交换法、吸附法和电化学法等。

就目前的研究来看, 吸附法、电化学法、高锰酸钾沉淀法、 SO_2/O_2 沉淀法、氢氧化物和碳酸盐沉淀法、 CO_2 沉淀法和草酸盐沉淀法并不是很适用于酸性含钒溶液中锰的脱除。过硫酸铵氧化法、萃取法和离子交换法在理论上对于脱除酸性含钒溶液中杂质锰可行。最佳脱除方案仍需根据溶液体系的 pH 等条件展开进一步探究。

酸性含钒浸出液中锰的有效脱除为后续净化沉钒等工作提供了便利, 同时也为钙化提钒清洁制备五氧化二钒工艺进一步发展与应用提供一种新思路 and 理论依据。

参考文献

- [1] Chang Fuzeng, Zhao Beibei, Huang Shanshan, *et al.* Research status and prospect of vanadium extraction technology from

- vanadium-titanium magnetite[J]. *Iron Steel Vanadium Titanium*, 2018, 39(5): 71–78.
(常福增, 赵备备, 黄山珊, 等. 钒钛磁铁矿提钒技术研究现状与展望[J]. *钢铁钒钛*, 2018, 39(5): 71–78.)
- [2] Zhang Juhua, Liang Yue, Zhang Wei, *et al.* Recovery of manganese from the mother liquor after vanadium precipitation during vanadium extraction with calcified roasting and acid leaching process[J]. *Chinese Journal of Process Engineering*, 2020, 20(10): 1174–1181.
(张菊花, 梁月, 张伟, 等. 钙化酸浸提钒沉钒母液中锰的回收[J]. *过程工程学报*, 2020, 20(10): 1174–1181.)
- [3] Gao Yi, Liu Hongjie. Manganese ore resources status and potential forecast[J]. *China Manganese Industry*, 2020, 38(2): 1–5.
(高艺, 刘宏杰. 锰矿资源现状及潜力预测[J]. *中国锰业*, 2020, 38(2): 1–5.)
- [4] Ying Jierong, Zhu Dahe, Bao Fuyi, *et al.* Removal of manganese from cobalt chloride solution by potassium permanganate oxidation precipitation[J]. *Nonferrous Metals*, 1996, 48(3): 4.
(应皆荣, 朱大和, 包福毅, 等. 高锰酸钾氧化沉淀法脱除氯化钴溶液中的锰[J]. *有色金属*, 1996, 48(3): 4.)
- [5] Zhou Fengyun. Discussion on the new process experience of removal of manganese and iron from wet nickel sulfate[J]. *Chemical Management*, 2014, 5(2): 213–214.
(周凤云. 从湿法硫酸镍中去除锰、铁的新工艺经验谈[J]. *化工管理*, 2014, 5(2): 213–214.)
- [6] Chen Yingbo, Wang Lei, Ma Jiejun, *et al.* Study on removal of manganese in acid leaching solution of cathode material of waste lithium battery by oxidation method[J]. *Non-ferrous Metal Engineering*, 2020, 10(1): 55–61.
(陈莹博, 王磊, 马洁琚, 等. 氧化法去除废旧锂电池正极材料酸浸液中锰的研究[J]. *有色金属工程*, 2020, 10(1): 55–61.)
- [7] Vincent M, George P, Demopoulos. Gas transfer kinetics and redox potential considerations in oxidative precipitation of manganese from an industrial zinc sulphate solution with SO_2/O_2 [J]. *Hydrometallurgy*, 2007, 89(1): 357–368.
- [8] Zhang W S, Cheng C Y. Manganese metallurgy review. Part II: Manganese separation and recovery from solution[J]. *Hydrometallurgy*, 2007, 89(3-4): 160–177.
- [9] Zhang W S, Singh P, Muir D. Oxidative precipitation of manganese with SO_2/O_2 and separation from cobalt and nickel[J]. *Hydrometallurgy*, 2002, 63(2): 127–135.
- [10] Menard V, George P, Demopoulos. Gas transfer kinetics and redox potential considerations in oxidative precipitation of manganese from an industrial zinc sulphate solution with SO_2/O_2 [J]. *Hydrometallurgy*, 2007, 89(3-4): 357–368.
- [11] Zhang W S, Cheng C Y, Pranolo Y. Investigation of methods for removal and recovery of manganese in hydrometallurgical processes[J]. *Hydrometallurgy*, 2010, 101(2): 58–63.
- [12] Silva A M, Cruz F L S, Lima R M F, *et al.* Manganese and limestone interactions during mine water treatment[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 181(1): 514–520.
- [13] Silva A M, Cunha E C, Silva F D R, *et al.* Treatment of high-manganese mine water with limestone and sodium carbonate[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2012, 29(1): 11–19.
- [14] Mei Ying, Xue Yuhua, Ye Hengpeng, *et al.* Selective separation and recovery of manganese in wastewater containing manganese by carbon dioxide[J]. *Journal of Chemical Industry*, 2017, 68(7): 2798–2804.
(梅颖, 薛余化, 叶恒朋, 等. 利用二氧化碳选择性分离回收含锰废水中的锰[J]. *化工学报*, 2017, 68(7): 2798–2804.)
- [15] Du Bing, Zhou Changbo, Zeng Ming, *et al.* Recovery of soluble manganese in electrolytic manganese slag[J]. *Chemical Environmental Protection*, 2010, 30(6): 56–59.
(杜兵, 周长波, 曾鸣, 等. 回收电解锰渣中的可溶性锰[J]. *化工环保*, 2010, 30(6): 56–59.)
- [16] Wang N F, Fang Z J, Sui P, *et al.* Recovery of soluble manganese from electrolyte manganese residue using a combination of ammonia and CO_2 [J]. *Hydrometallurgy*, 2016, 164(2): 288–294.
- [17] Du Dongyun, Mei Ying, Yu Chen, *et al.* Crystallization kinetics of soluble manganese in CO_2 recovery of electrolytic manganese slag[J]. *Journal of South-Central University for Nationalities (Natural Science Edition)*, 2017, 36(3): 1–5.
(杜冬云, 梅颖, 于宸, 等. CO_2 回收电解锰渣中可溶性锰的结晶动力学[J]. *中南民族大学学报(自然科学版)*, 2017, 36(3): 1–5.)
- [18] Fan Xingxiang, Peng Jinhui, Zhang Libo, *et al.* Study on the process of removing Mn^{2+} from ZnSO_4 solution by ammonium persulfate oxidation[J]. *Nonferrous Mining and Metallurgy*, 2002, 18(2): 38–41.
(范兴祥, 彭金辉, 张利波, 等. 过硫酸铵氧化法除去 ZnSO_4 溶液中 Mn^{2+} 的工艺研究[J]. *有色矿冶*, 2002, 18(2): 38–41.)
- [19] Yang Zhifeng, Ren Jie. Research and application of ammonium persulfate in removal of manganese in zinc smelting system[J]. *China Nonferrous Metals*, 2019, 48(2): 76–78.
(杨志锋, 任杰. 过硫酸铵在湿法锌冶炼系统中除锰的研究与应用[J]. *中国有色冶金*, 2019, 48(2): 76–78.)
- [20] Zhang Juhua. Research on V_2O_5 clean process of vanadium slag in converter[D]. Shenyang: Northeastern University, 2014.

- (张菊花. 转炉钒渣制备V₂O₅清洁工艺的研究[D]. 沈阳: 东北大学, 2014.)
- [21] Yang Xiao, Li Daoyu. Experimental research on removal of manganese from vanadium residue acid leaching solution by oxalate[C]// The 12th Annual Meeting of China Iron and Steel Papers. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2019: 223-227.
(杨晓, 李道玉. 草酸盐从钒渣酸浸液中除锰试验研究[C]// 第十二届中国钢铁年会论文集. 北京: 冶金工业出版社, 2019: 223-227.)
- [22] Tian Qingyun, Jiang Can, Tan Zhengde, *et al.* Study on the recovery process of manganese extraction by P204[J]. *Guangdong Chemical Industry*, 2014, 41(1): 52-53.
(田青云, 姜灿, 谭正德, 等. P204对锰的萃取的回收工艺的研究[J]. *广东化工*, 2014, 41(1): 52-53.)
- [23] Hossain M R, Nash S, Rose G, *et al.* Cobalt loaded D2EHPA for selective separation of manganese from cobalt electrolyte solution[J]. *Hydrometallurgy*, 2011, 107(3): 137-140.
- [24] Guo Qiusong, Liu Zhiqiang, Zhu Wei, *et al.* D2 EHPA/TBP synergistic extraction to remove iron, chromium and manganese to prepare ultrapure vanadyl sulfate[J]. *Materials Research and Application*, 2013, 7(2): 77-81.
(郭秋松, 刘志强, 朱薇, 等. D2EHPA/TBP协同萃取除铁铬锰制备超纯硫酸氧钒[J]. *材料研究与应用*, 2013, 7(2): 77-81.)
- [25] Zhuang Haibo, Yang Lin, Deng Qiang, *et al.* Study on the dynamic adsorption of removing manganese ion in phosphoric acid by ion exchange method[J]. *Inorganic Salt Industry*, 2021, 53(1): 18-23.
(庄海波, 杨林, 邓强, 等. 离子交换法脱除磷酸中锰离子的动态吸附研究[J]. *无机盐工业*, 2021, 53(1): 18-23.)
- [26] Zhang Xiangyu, Song Baohua, Li Meng, *et al.* Study on the recovery of manganese in electrolytic metal manganese wastewater by ion exchange method[J]. *China Manganese Industry*, 2013, 31(4): 33-36.
(张翔宇, 宋宝华, 李萌, 等. 离子交换法回收电解金属锰废水中锰的研究[J]. *中国锰业*, 2013, 31(4): 33-36.)
- [27] Kononova G L, Bryuzgina O V, Apchitaeva Y, *et al.* Ion exchange recovery of chromium (VI) and manganese (II) from aqueous solutions[J]. *Arabian Journal of Chemistry*, 2019, 12(8): 34-37.
- [28] Wan Hongqiang, Ning Shunming. Study on the kinetics of ion exchange resin adsorption of vanadium[J]. *Mining and Metallurgical Engineering*, 2010, 30(4): 73-76.
(万洪强, 宁顺明. 离子交换树脂吸附钒的动力学研究[J]. *矿冶工程*, 2010, 30(4): 73-76.)
- [29] Goher M E, Hassan A M, Ibrahim A, *et al.* Removal of aluminum, iron and manganese ions from industrial wastes using granular activated carbon and Amberlite IR-120H[J]. *The Egyptian Journal of Aquatic Research*, 2015, 41(2): 155-164.
- [30] García-Mendieta A, Solache-Ríos M, Olguín M T. Evaluation of the sorption properties of a Mexican clinoptilolite-rich tuff for iron-manganese and iron-manganese systems[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2008, 118(1-3): 489-495.
- [31] Muhammad I, Batool S, Hidayat U, *et al.* Adsorption and thermodynamic mechanisms of manganese removal from aqueous media by biowaste-derived biochars[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2018, 266(1): 373-380.
- [32] Nevenka R, Djordje S, Sanja J, *et al.* Removal of aqueous manganese using the natural zeolitic tuff from the Vranjska Banja deposit in Serbia[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 172(2): 1450-1457.
- [33] Liu Shaozhong. Study on the application of electrochemical treatment of heavy metal wastewater[J]. *Industrial Water Treatment*, 2020, 30(4): 86-88.
(刘绍忠. 电化学法处理重金属废水的应用研究[J]. *工业水处理*, 2020, 30(4): 86-88.)
- [34] He Ning, Xiong Shan, Xiong Daowen, *et al.* Experimental study on the treatment of manganese-containing wastewater by electrocoagulation[J]. *Industrial Water and Wastewater*, 2013, 44(6): 24-26.
(贺宁, 熊珊, 熊道文, 等. 电絮凝法处理含锰废水试验研究[J]. *工业用水与废水*, 2013, 44(6): 24-26.)
- [35] Ganesan P, Lakshmi J, Sozhan G, *et al.* Removal of manganese from water by electrocoagulation: Adsorption, kinetics and thermodynamic studies[J]. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 2013, 91(3): 448-458.
- [36] Shafaei A, Rezayee M, Arami M, *et al.* Removal of Mn²⁺ ions from synthetic wastewater by electrocoagulation process[J]. *Desalination*, 2010, 260(1): 23-28.
- [37] Chen Yan. Experimental study on recovery of metallic manganese from vanadium extraction wastewater[J]. *Iron Steel Vanadium Titanium*, 2019, 40(4): 90-94.
(陈燕. 从提钒废水中回收金属锰的试验研究[J]. *钢铁钒钛*, 2019, 40(4): 90-94.)

实习编辑 唐 肖

编辑 杨冬梅