

# Recovery of manganese from the mother liquor after vanadium precipitation during vanadium extraction with calcified roasting and acid leaching process

Juhua ZHANG<sup>1,2,3\*</sup>, Yue LIANG<sup>1,2,3</sup>, Wei ZHANG<sup>1,2,3</sup>, Zhengliang XUE<sup>1,2,3</sup>

1. Key Laboratory for Ferrous Metallurgy and Resources Utilization of Ministry of Education, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan, Hubei 430081, China

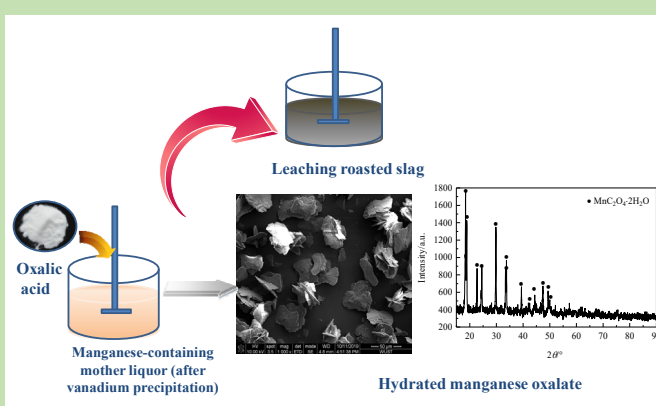
2. Hubei Provincial Key Laboratory for New Processes of Ironmaking and Steelmaking, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan, Hubei 430081, China

3. The State Key Laboratory of Refractories and Metallurgy, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan, Hubei 430081, China

**Abstract:** Recovering manganese resource from the mother liquor on one hand can improve the economic benefit of the whole process, and on the other hand is beneficial to realizing closed cycle of mother liquor and then can increase the environmental interest of the whole process because it can avoid the enrichment of Mn in the solution during recycling mother liquor which will bring side effect to the quality of vanadium pentoxide. Using oxalic acid to effectively separate the  $Mn^{2+}$  from the mother liquor was proposed and the

effects of the solution pH, adding amount coefficient of oxalic acid, reaction temperature and time on the recovery rate of Mn and phases composition of the precipitations were investigated, and the effect of the numbers of recycling mother liquor treated by oxalic acid to recover manganese on the leaching process was studied as well. The results showed that oxalic acid can effectively separate the manganese from the mother liquor and the recovery rate of manganese reached 94.33% under the conditions that the solution pH was 4.0, adding amount coefficient of oxalic acid was 1.5, reaction temperature was 50 °C and the reaction time lasted for 60 min. The obtained product was hydrated manganese oxalate with purity of 98%, present as tabular crystals and formed in flower cluster-like. After treated with oxalic acid to remove manganese, the mother liquor was recycled to leach the roasted slag, and it was found that the recycling numbers have little effect on the vanadium leaching rate and the concentration of manganese contained in the vanadium-bearing solution, indicating the proposed method was helpful for realization of closed-cycle of the waste water in the whole process of vanadium extraction with calcified roasting and acid leaching.

**Key words:** calcified vanadium extraction; mother liquor of vanadium precipitation; recovery of manganese; manganese oxalate; recycling of mother liquor



收稿: 2019-11-22, 修回: 2020-01-17, 网络发表: 2020-02-24, Received: 2019-11-22, Revised: 2020-01-17, Published online: 2020-02-24

基金项目: 国家自然科学基金青年基金(编号: 51804230); 湖北省教育厅科学研究计划资助项目(编号: Q20181108); 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, 山西省忻州市人, 博士, 副教授, 研究方向: 有色金属冶金, E-mail: zhangjuhua@wust.edu.cn.

**引用格式:** 张菊花, 梁月, 张伟, 等. 钙化-酸浸提钒沉钒母液中锰的回收. 过程工程学报, 2020, 20(10): 1174-1181.

Zhang J H, Liang Y, Zhang W, et al. Recovery of manganese from the mother liquor after vanadium precipitation during vanadium extraction with calcified roasting and acid leaching process (in Chinese). Chin. J. Process Eng., 2020, 20(10): 1174-1181, DOI: 10.12034/j.issn.1009-606X.219354.

## 钙化-酸浸提钒沉钒母液中锰的回收

张菊花<sup>1,2,3\*</sup>, 梁月<sup>1,2,3</sup>, 张伟<sup>1,2,3</sup>, 薛正良<sup>1,2,3</sup>

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. 武汉科技大学钢铁冶金新工艺湖北省重点实验室, 湖北 武汉 430081

3. 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

**摘 要:** 对钙化-酸浸提钒沉钒母液中锰资源的回收, 一方面可以提升提钒工艺的经济效益, 另一方面可避免母液循环时锰浓度不断累积而影响氧化钒产品质量, 从而有助于实现母液闭路循环而提升全流程的环境效益。本工作提出了采用草酸沉淀法高效回收沉钒母液中的 $\text{Mn}^{2+}$ , 考察溶液体系pH值、草酸加量系数、反应温度和时间对锰回收率及沉淀产物物相组成的影响, 以及草酸沉淀分离锰后母液的循环次数对钒浸出过程的影响。结果表明, 草酸沉淀法可高效分离沉钒母液中的 $\text{Mn}^{2+}$ , 在溶液体系 $\text{pH}=4.0$ 、草酸加量系数为1.5、反应温度为 $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、反应时间为 $60\text{ min}$ 的条件下, 锰回收率达94.33%, 所得产物为纯度大于98%的水合草酸锰, 为片状晶体, 并呈花簇状生长。将脱锰后的沉钒母液循环至酸浸段, 对钒浸出率及浸出液中锰的浓度没有明显影响, 表明该方法有助于实现钙化-酸浸提钒中废水的闭路循环。

**关键词:** 钙化提钒; 沉钒母液; 锰回收; 草酸锰; 母液循环

中图分类号: TF111.31

文献标识码: A

文章编号: 1009-606X(2020)10-1174-08

### 1 前 言

钒属于高熔点稀有金属, 其延展性好、硬度高、无磁性, 以合金或化合物形式在冶金<sup>[1]</sup>、航空<sup>[2]</sup>、电池<sup>[3]</sup>、催化<sup>[4]</sup>领域应用广泛。钒在地壳中含量并不少, 比常见有色金属铜、锡、锌、镍都高, 但其分布极其分散, 已知钒储量有 98% 存在于钒钛磁铁矿中。我国钒钛磁铁矿主要集中于攀西地区, 但攀西地区的钒钛磁铁矿原矿中钒品位仅为 0.11%~0.44%<sup>[5]</sup>, 直接以钒钛磁铁矿为原料提钒, 原辅料消耗过多, 因此, 工业上提钒原料以钒渣为主。钒渣是钒钛磁铁矿精矿经高炉-转炉流程处理的副产品, 其 $\text{V}_2\text{O}_5$ 含量为 10%~25%。目前钒生产企业主要采用传统钠化-水浸技术提钒, 但迫于环保压力, 已积极与科研院所及高校合作开发更清洁高效的提钒工艺。钙化焙烧-稀硫酸浸出提钒<sup>[6,7]</sup>、亚熔盐加压溶浸提钒<sup>[8]</sup>、直接氧压酸浸提钒<sup>[9,10]</sup>、硫酸化焙烧提钒等提钒技术逐渐被提出。由于与钠化提钒相比, 钙化提钒可避免焙烧段有毒烟气的排出、高盐度沉钒废液及提钒尾渣的产生, 因此其备受关注<sup>[11,12]</sup>。

关于钙化焙烧的焙烧机理、钒提取率影响因素等均有深入的研究<sup>[6,7]</sup>, 但针对钙化-酸浸提钒流程的沉钒母液中主要有价元素的回收则鲜有报道。在传统钠化提钒工艺中, 由于碱性体系选择性强, 进入溶液中的杂质主要为 Si, P, 通过可溶性钙盐、镁盐或铝盐进行脱 P、脱

Si, 即可进入沉钒工序。沉钒母液中 $\text{Cr}^{6+}$ 经硫酸亚铁还原进行解毒处理, 然后加石灰乳提高体系 pH 值, 使 $\text{Cr}^{3+}$ 转化为沉淀。母液中氨氮则经蒸氨塔以氨气形式回收。若将除铬、脱氨后的母液直接循环, 溶液中的 $\text{Na}^+$ 不断富集, 为消除 $\text{Na}^+$ 对多钒酸铵的影响, 必须加入更多硫酸铵, 而体系中硫酸根浓度过大, 黏度增大, 易导致“冒槽”, 且所得产品中钠含量仍会增高。目前关于钠化提钒企业对沉钒母液中高浓度 $\text{Na}^+$ 的回收鲜有报道。钙化-稀酸浸出(浸出体系 pH 约为 2.5)提钒对钒渣原料中的杂质 Ca, Mg, Al, Si, Mn 选择性差, 在浸出过程中这些杂质大量进入溶液体系, 给后续沉钒产生不利影响<sup>[13]</sup>。采用“氟盐沉淀脱除 Ca, Mg 与中和沉淀脱除 Al, Si 相结合”的方法对溶液中杂质 Ca, Mg, Al 进行了高效分离, 同时 Si 去除率达 50%<sup>[12]</sup>。但溶液中杂质锰的脱除困难, 如采用氧化脱除法将 $\text{Mn}^{2+}$ 氧化为 $\text{MnO}_2$ 从溶液中分离, 氧化剂(如高锰酸钾<sup>[14]</sup>、次氯酸盐、过硫酸铵<sup>[15]</sup>、臭氧<sup>[16]</sup>等)的添加量不易准确把握, 加量小, 氧化程度低,  $\text{Mn}^{2+}$ 脱除率较低; 加量过高, 过量氧化剂产生新的杂质, 此外除锰过程中引入 $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ 等, 对后期母液再利用不利。且 $\text{Mn}^{2+}$ 被氧化后生成吸附性较强的水合氧化锰, 在沉降过程中会携带大量钒离子, 导致钒损失过高。经对比实验发现, 与水解沉钒相比, 铵盐沉钒可以降低杂质锰对多钒酸铵(APV)质量的影响, 而且氧化钒中少量杂质锰对氧化钒的应用影响有限。净化脱除 Ca, Mg, Al 和部

分 Si 后的含钒溶液采用铵盐沉钒, 可获得 98 级粉状氧化钒<sup>[17]</sup>。钙化-酸浸提钒工艺的沉钒母液中几乎不含 Na<sup>+</sup>, 可以返回至酸浸段, 实现母液闭路循环, 但母液中的 Mn<sup>2+</sup>在循环过程中不断积累, 势必影响终产品的品质, 且锰是一种重要的工业原料, 尤其在钢铁工业中具有显著地位, 因此有必要对沉钒母液中的 Mn<sup>2+</sup>进行回收。目前针对钙化-酸浸提钒工艺的沉钒母液中 Mn<sup>2+</sup>的回收的相关报道较少。回收母液中 Mn<sup>2+</sup>的同时要求不引入新的杂质, 同时要在酸性体系中进行才能保证所得锰产品的纯度。基于 C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 与 Mn<sup>2+</sup>反应能生成溶度积常数较小的 MnC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, 且过量草酸可通过氧化处理, 并未向母液体系引入其他杂质离子, 因此本工作采用草酸回收 Mn<sup>2+</sup>。在回收锰的同时, 由于草酸还原性较强, 可将母液中剩余的 V<sup>5+</sup> 还原为 V<sup>4+</sup> 和 V<sup>3+</sup>, 根据  $E_{\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}^0 > E_{\text{V}^{5+}/\text{V}^{4+}}^0 > E_{\text{V}^{4+}/\text{V}^{3+}}^0$  ( $E$  为电极电位)可知, 向除锰后的母液中加双氧水即可去除过量草酸, 并将低价态钒重新氧化为五价钒, 将母液循环至酸浸段以浸出焙烧熟料。本工作详细考察了草酸沉淀法回收沉钒母液中锰的影响因素及相应的影响规律, 及回收锰后的母液的循环对

钒浸出过程的影响, 为进一步完善钙化-酸浸提钒工艺的理论, 为推动钙化提钒的清洁化生产提供理论和技术依据。

2 实验

2.1 实验原料

实验所用的沉钒母液来自于钙化提钒-稀酸浸出-沉淀净化-铵盐沉钒流程。沉钒母液中主要离子组分见表 1, 溶液在室温下的 pH 值为 2.0。沉钒前钒原液中总钒浓度为 19.8 g/L, 铵盐沉钒的钒沉淀率超过 96%。由表 1 可见, 沉钒母液中残留钒浓度为 0.69 g/L。由于铵盐沉钒可以降低锰对产品氧化钒质量的影响, 本流程中终产品氧化钒中锰含量为 0.8%, 母液中锰的浓度与原液相差不大。若将沉钒母液闭路循环, 可进一步提高全流程中钒的总回收率, 同时锰的浓度不断累积, 影响氧化钒产品品质。因此, 应先回收沉钒母液中 Mn<sup>2+</sup>, 然后再将母液返回酸浸段循环利用。

表 1 沉钒母液的主要离子成分  
Table 1 Main composition of mother liquor after vanadium precipitation

Element	V	Mn	Ca	Mg	Fe	Al	Ti	Cr	P	Si
Concentration/(g/L)	0.69	5.99	0.016	0.061	0.007	0.006	0.003	0.010	0.055	0.70

2.2 实验试剂与实验方法

草酸沉淀 Mn<sup>2+</sup>所用草酸为分析纯级, 实验过程中采用稀硫酸(H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>:H<sub>2</sub>O=1:4, 体积比)、氨水 26wt%调节 pH 值, 试剂均购自国药集团化学试剂有限公司。

实验装置示意图见图 1。

实验方法: 用量筒量取一定体积的沉钒母液, 转入玻璃烧瓶中, 将烧瓶置于恒温水浴中。温度升至设定值后按一定加量系数向烧瓶中加入草酸, 并启动搅拌装置, 搅拌速度恒为 200 r/min, 根据实验研究内容需要用氨水或稀硫酸调节体系的 pH 值, 烧瓶口用胶塞密封, 然后开始计时。反应结束后, 采用布氏漏斗、循环水式真空泵过滤浆料, 收集滤液、滤饼, 测量滤液体积, 采用电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES, 美国珀金埃尔默公司)分析溶液中残留 Mn<sup>2+</sup>浓度, 计算锰回收率。将过滤所得沉淀产物置于空气中自然风干, 待其质量恒定后, 进行 X 射线衍射(XRD, 荷兰帕纳科公司)分析。

锰回收率  $\eta$ (%) 计算公式如下:

$$\eta = \frac{C_0V_0 - C_1V_1}{C_0V_0} \times 100\%$$

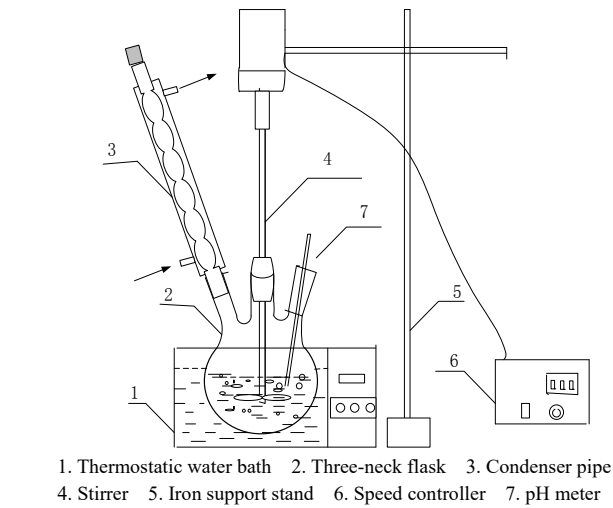


图 1 沉钒母液中回收锰的实验装置图  
Fig.1 The set-up diagram for manganese recovery from the mother liquor after vanadium precipitation

式中, C<sub>0</sub> 为沉钒母液中初始锰的浓度(g/L), V<sub>0</sub> 为沉钒母液体积(mL), C<sub>1</sub> 为滤液中残留锰的浓度(g/L), V<sub>1</sub> 为滤液体积(mL)。

分别考察溶液体系 pH 值、草酸添加量、反应温度

和时间对锰回收率的影响规律, 并优化操作参数。将分离锰后的沉钒母液返至酸浸段, 考察母液循环次数对钒浸出过程的影响。

### 3 结果与讨论

#### 3.1 pH 值的影响

固定其他反应条件: 反应温度为  $25^{\circ}\text{C}$ , 搅拌速度  $200\text{ r/min}$ , 反应时间为  $120\text{ min}$ , 草酸加量系数  $\alpha[n(\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4):n(\text{Mn}^{2+})=1.0]$ , 考察溶液体系 pH 值对锰回收率的影响, 结果如图 2 所示。可以看出, 在实验选取的 pH 范围内, 锰回收率受 pH 值的影响变化显著, pH 值由 2.0 增加至 4.0 时, 锰回收率由 20% 提升至 75%, 提高了 55 个百分点。这是由于体系 pH 值的提高促进了草酸的电离, 体系中游离草酸根浓度增大, 促进草酸锰生成量增加。继续提升 pH 值, 锰回收率基本不再变化, 且氨水添加量增加, 母液返回至酸浸段浸出焙烧熟料时补充的新鲜硫酸量也需增加, 所以, 较佳的体系 pH 值选择为  $\text{pH}=4.0\pm 0.05$ 。

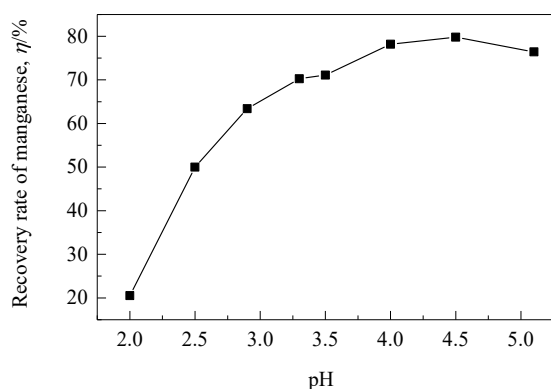


图 2 溶液体系 pH 值对锰回收率的影响

Fig.2 Effect of aqueous pH value on recovery rate of manganese

实验过程中发现  $\text{pH}=2.0$  时, 获得少量沉淀, 随着体系逐渐调节为弱酸性, 沉淀产物质量逐渐增加。不同 pH 值下所得沉淀产物的 XRD 谱如图 3 所示。当 pH 值为 2.0 时, 产物中没有发现锰化合物的特征峰, 主要产物为硅酸钙和硅酸铁锰沉淀; 当 pH 值高于 3.2 时, 沉淀中主要为水合草酸锰和少量草酸铁锰的复合盐, 继续提高 pH 值, 沉淀产物中出现了少量  $\text{CaCO}_3$ , 这是由于随着溶液逐渐转变为弱酸性, 溶液中的  $\text{Fe}^{3+}$  和  $\text{V}^{5+}$  被  $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$  还原为  $\text{Fe}^{2+}$  及  $\text{V}^{4+}$  和  $\text{V}^{3+}$ , 溶液颜色转变为蓝绿色, 而  $\text{Fe}^{2+}$  较  $\text{Fe}^{3+}$  在弱酸性条件下更稳定, 不易沉淀, 因此产物中没有铁化合物的特征峰。此外,  $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$  被氧化生成二氧化碳, 部分溶解于溶液中形成  $\text{CO}_3^{2-}$ , 与母

液中残留的  $\text{Ca}^{2+}$  形成了碳酸钙沉淀 ( $\text{CaCO}_3$ )。pH 升高至 5.1 时, 水合草酸锰的特征峰强度进一步增加, 表明弱酸性条件有利于水合草酸锰晶体的形成。但在本溶液体系中, 继续提高 pH 值, 会引起溶液中其他残留杂质如  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Si}^{4+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  水解沉淀, 由图 2 知, pH 由 4.0 升高至 5.1, 锰回收率变化不明显, 因此继续提高体系 pH 值既降低了产物水合草酸锰的纯度, 也不利于母液循环至稀酸浸出段以实现闭路循环。

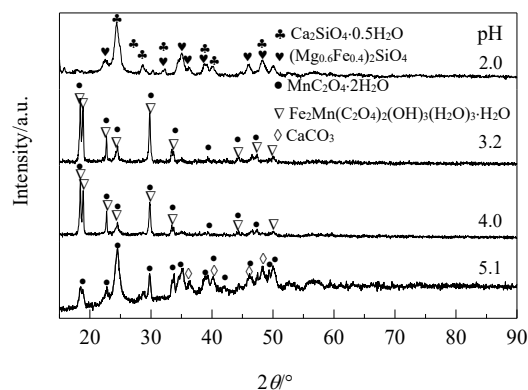


图 3 不同 pH 值下沉淀产物的 XRD 谱

Fig.3 XRD patterns of precipitations under different pH values

#### 3.2 草酸加量系数的影响

固定其他反应条件: 体系  $\text{pH}=4.0\pm 0.05$ , 反应温度为  $25^{\circ}\text{C}$ , 搅拌速度  $200\text{ r/min}$ , 反应时间为  $60\text{ min}$ , 草酸加量系数  $\alpha[n(\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4):n(\text{Mn}^{2+})=1.0]$ , 考察草酸加量系数  $\alpha[n(\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4)/n(\text{Mn}^{2+})]$  对锰回收率的影响, 结果如图 4 所示。草酸加量系数为 0.8 和 1.5 的沉淀产物的 XRD 谱如图 5 所示。由图 4 可知, 随沉淀剂草酸加量系数增加, 锰回收率迅速提高。草酸加量系数由 0.8 增加至 1.5 时, 锰回收率由 54.88% 增加至 92.05%。在实验室条件下, 草酸加量系数分别为 0.8, 1.0, 1.2 和 1.5 时, 所得沉淀产物的质量分别为 0.605, 0.919, 1.133 和 1.417 g, 这也表明增加草酸加量, 锰回收率增加, 与图 4 结果一致。但草酸过量越多, 后期消耗的氧化剂双氧水越多, 成本越高, 且锰回收率  $>90\%$  以后, 母液中残留的锰含量对母液循环影响不大, 因此, 加量系数选择 1.5 为宜。

由图 5 可以看出, 草酸加量不足 ( $\alpha=0.8$ ) 时, 溶液中  $\text{Fe}^{2+}$  和  $\text{V}^{5+}$  不能被全部还原, 因此部分  $\text{Fe}^{3+}$  和  $\text{Fe}^{2+}$  与  $\text{Mn}^{2+}$  发生共沉淀, 生成草酸铁锰复合物。提高草酸加量系数 ( $\alpha=1.5$ ), 其沉淀产物主要为单斜晶型水合草酸锰, 未发现其他物相的特征峰, 表明此时  $\text{Fe}^{3+}$  和  $\text{V}^{5+}$  已基本被还原为弱酸性溶液中较稳定的低价态离子。

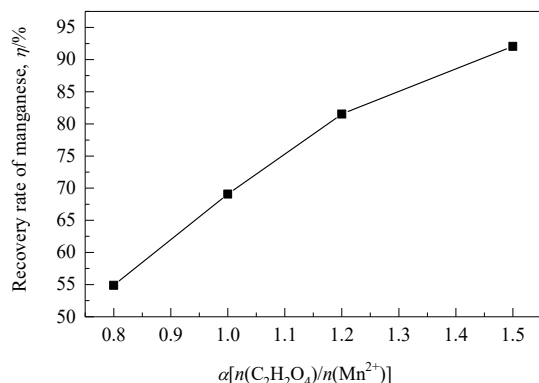


图4 草酸加量系数对锰回收率的影响

Fig.4 Effect of adding amount coefficient of  $C_2H_2O_4$  on the recovery rate of manganese

### 3.3 温度和时间的影响

图6为锰回收率随反应温度和反应时间的变化趋势( $\alpha=1.5$ ,  $pH=4.00\pm0.05$ , 搅拌速度 200 r/min)。由于草酸受热易升华、易分解,且温度过高也会降低氨水在溶液中的溶解度,所以本实验考察的温度范围为25~50℃。由图6可以看出,反应温度对锰回收率影响显著,相同反应时间内,温度越高,锰回收率增加幅度越大,反应时间为15 min时,温度25、35和50℃下的锰回收率分别为84.80%、86.92%和88.68%。延长反应时间,各温度下的锰回收率均继续增加,当反应时间为60 min时,各温度下相应的锰回收率分别为86.60%、90.77%和94.33%,溶液中残留  $Mn^{2+}$  的浓度分别为0.80、0.55和0.34 g/L。继续延长时至120 min,25和35℃下的锰回收率增速变缓,反应趋于平衡,50℃下锰回收率则稳定在93.50%~94.30%之间,但始终高于25和35℃下的锰回收率。通过热力学软件 HSC Chemistry 6 计算表明草酸锰生成反应的焓变大于零,为吸热反应,

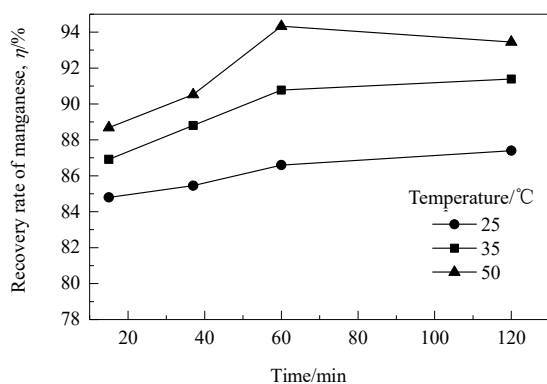


图6 反应温度和时间对锰回收率的影响

Fig.6 Effect of reaction temperature and time on recovery rate of manganese

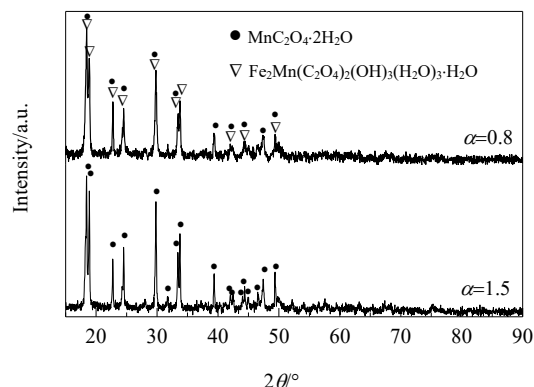


图5 加量系数分别为0.8和1.5时沉淀产物的XRD谱

Fig.5 XRD patterns for the precipitations obtained at adding amount coefficient of 0.8 and 1.5

反应平衡常数  $K$  随温度增加而增大,如  $K_{25^\circ C}=9.043\times10^3$ ,  $K_{35^\circ C}=9.971\times10^3$ ,  $K_{50^\circ C}=1.221\times10^4$ , 因此反应进行程度随温度升高而增加,相应地溶液中残留的  $Mn^{2+}$  浓度不断减少。因此确定适宜的反应温度为50℃、反应时间为60 min。

当温度高于50℃时,  $MnC_2O_4\cdot 2H_2O$  开始发生分解反应,失去结晶水变为  $MnC_2O_4$ 。但  $MnC_2O_4$  相对稳定,温度低于214℃不会发生明显分解。为了保证产物  $MnC_2O_4\cdot 2H_2O$  的稳定,本实验中将沉淀产物置于空气中放置数天风干至质量不再变化,然后选择不同反应温度和反应时间下的样品进行XRD分析,结果如图7所示。可以看出,反应温度为25和50℃、反应时间为60 min时,产物中主要物相为单斜晶型水合草酸锰,而温度为35℃、时间为15 min时的产物中主要为水合草酸锰,此外,还有少量水合草酸铁锰的复合盐,表明反应时间15 min时,体系内的  $Fe^{3+}$  没有完全被还原为  $Fe^{2+}$ ,随  $Mn^{2+}$  一同被沉淀下来。

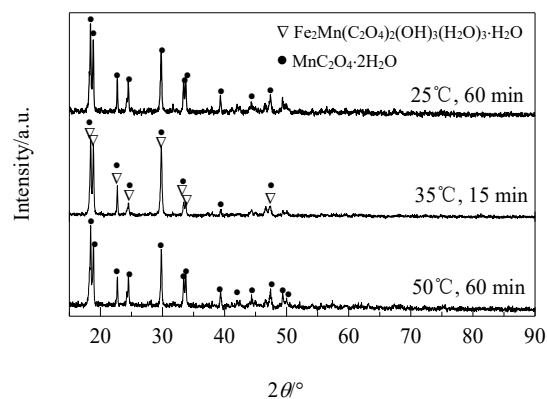


图7 不同反应温度和时间下沉淀产物的XRD谱

Fig.7 XRD patterns of the precipitations obtained under different temperatures and times

取少量风干后的粉末样品(反应温度 50℃, 反应时间 60 min)进行形貌观察, 其扫描电镜图如图 8 所示。从图 8 可看出, 所得水合草酸锰为片状晶体, 长度 25~50 μm, 并簇生在一起, 呈花簇状。

将锰沉淀产物置于干燥箱中, 于 100℃下脱除结晶水, 对脱除结晶水的样品进行成分分析, 结果见表 2。经检测所得样品中锰含量为 37.92wt%, 主要杂质有 SO<sub>3</sub>, 由于原沉钒母液中含大量 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, 因此所得草酸锰中 SO<sub>3</sub> 主要以硫酸盐形式存在。草酸锰中 Mn 的理论含量为 38.46wt%, 所得草酸锰中 Mn 含量为 37.92%, 由

此推断样品 MnC<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 纯度大于 98%。目前市面销售的化学纯草酸锰纯度 ≥98.0%, 分析纯级草酸锰含量 ≥99.0%, 本实验所得草酸锰纯度可达到化学纯(试剂纯)的标准。

本实验所用锰沉淀剂草酸的市面零售价为 3500~4000 元/吨, 所得产品草酸锰的价格约为 20000 元/吨, 因此采用该方法对母液中锰的回收提升了全流程的经济效益。此外, 母液中锰的回收是钙化提钒清洁工艺的一个重要环节, 有助于该工艺中母液实现闭路循环, 大大降低了母液处理成本, 环境效益明显。

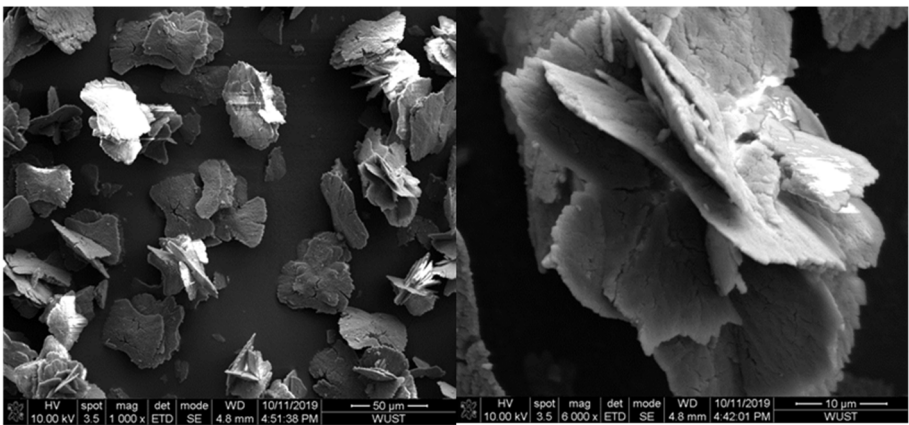


图 8 沉淀产物的 SEM 照片  
Fig.8 SEM images for the precipitation

表 2 产品草酸锰的成分分析  
Table 2 Chemical composition of the product of manganese oxalate

Composition	Mn	SO <sub>3</sub>	MgO	SiO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> O	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	CaO	TiO <sub>2</sub>	P
Content/wt%	37.92	0.157	0.151	0.065	0.025	0.020	0.017	0.010	0.001

3.4 除锰后的母液循环对浸出过程的影响

从母液中回收锰后, 滴加双氧水将母液中的低价钒(V<sup>3+</sup>, V<sup>4+</sup>)氧化为高价钒(V<sup>5+</sup>), 母液颜色由浅蓝绿色转变为浅黄色, 然后再将母液循环至酸浸段用于浸出钙化焙烧后的钒渣熟料, 一方面可进一步回收母液中残留的有价钒元素, 提高钒利用率; 另一方面, 可实现沉钒母液的内循环, 减少环境污染。本实验中将第一轮沉钒母液回收锰之后返回下一轮的浸出段, 实验共进行 6 轮, 考察母液循环次数对钒浸出率及浸出液中杂质锰的浓度的影响, 进一步验证本工作提出的母液中锰回收方法的可靠性。

3.4.1 母液循环次数对钒浸出率的影响

在酸浸体系 pH=2.50±0.05、反应温度为 55℃、反应时间为 30 min、液固比=3:1(mL/g)、搅拌速度为 500 r/min 的条件下, 钒浸出率随除锰后母液循环次数的变化如图 9 所示。可以看出, 钒浸出率并未随母液循环次



图 9 母液循环次数对钒浸出率的影响  
Fig.9 Effect of the recycling number of mother liquor on the vanadium leaching rate

数的增加而发生明显变化, 在 90.83%~92.01%之间波动, 与采用新鲜溶液浸出时的钒浸出率差距不大, 表明母液经脱锰处理后用于浸出焙烧熟料, 对钒的浸出率没

有显著影响。

### 3.4.2 母液循环次数对浸出液中 $\text{Mn}^{2+}$ 的浓度的影响

在酸浸体系  $\text{pH}=2.50\pm0.05$ 、反应温度为  $55\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、反应时间为  $30\text{ min}$ 、液固比 $=3:1(\text{mL/g})$ 、搅拌速度为  $500\text{ r/min}$  的条件下,母液循环次数对钒浸出液中  $\text{Mn}^{2+}$  浓度的影响如图 10 所示。可以看出,沉钒母液循环利用次数由 1 增加至 6 时,  $\text{Mn}^{2+}$  的浓度在  $4.5\text{ g/L}$  左右波动,没有出现明显富集。显然母液中  $\text{Mn}^{2+}$  经过草酸沉淀回收后,残留的  $\text{Mn}^{2+}$  浓度很低,在母液循环过程中这部分残留  $\text{Mn}^{2+}$  对浸出溶液中  $\text{Mn}^{2+}$  浓度的影响程度低于浸出时  $\text{pH}$  值对锰溶出率的影响程度。所以采用草酸沉淀法回收母液中的锰不仅能提高锰资源的利用率,同时也有助于实现母液的闭路循环。

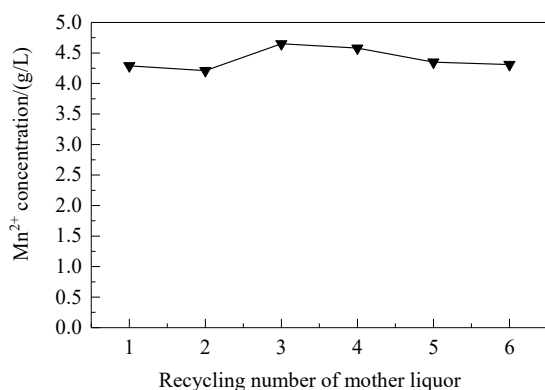


图 10 母液循环次数对钒浸出液中  $\text{Mn}^{2+}$  浓度的影响

Fig.10 Effect of the recycling number of mother liquor on the  $\text{Mn}^{2+}$  concentration contained in the vanadium leaching solution

## 4 结论

采用草酸沉淀法,高效回收沉钒母液中的锰,分别考察了溶液体系  $\text{pH}$  值、草酸加量系数、反应温度和时间对锰回收率及沉淀产物物相组成的影响,优化回收锰工艺参数,同时考察草酸回收分离锰后母液循环次数对钒浸出过程的影响,得到如下结论:

(1) 溶液体系  $\text{pH}$  值对沉钒母液中  $\text{Mn}^{2+}$  回收率及沉淀产物影响显著,  $\text{pH}$  值由 2.0 增大至 4.0 时,锰回收率增加了 55 个百分点,  $\text{pH}=2.0$  时,沉淀主要为硅酸盐;当  $\text{pH}>3.2$  时,沉淀主要为  $\text{MnC}_2\text{O}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{pH}=5.1$  时,沉淀中除水合草酸锰外,出现少量  $\text{CaCO}_3$ 。

(2) 草酸添加量不足( $\alpha=0.8$ )时,沉淀产物中出现草酸铁锰复合盐。

(3) 在体系  $\text{pH}=4.0\pm0.05$ 、草酸加量系数  $\alpha=1.5$ 、反应温度为  $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、反应时间为  $60\text{ min}$  的较佳实验条件下,沉钒母液中 94% 以上的锰被回收,残留  $\text{Mn}^{2+}$  降低至  $0.34$

$\text{g/L}$ , 所得水合草酸锰晶体呈片状,并簇生在一起,纯度大于 98%。

(4) 沉钒母液中的锰经草酸沉淀回收后,母液循环次数对钒浸出率没有明显影响,且钒浸出液中杂质  $\text{Mn}^{2+}$  没有出现明显富集,有利于实现沉钒母液的闭路循环。

## 参考文献

- [1] Solano-Alvarez W, Gonzalez L F, Bhadeshia H. The effect of vanadium alloying on the wear resistance of pearlitic rails [J]. *Wear*, 2019, 436/437: 203004.
- [2] Wan H L, Xu B Q, Wang L, et al. A novel method of AlV55 alloy production by utilizing AlV65 alloy scrap [J]. *Vacuum*, 2018, 155: 127–133.
- [3] Gilligan R, Nikoloski A N. The extraction of vanadium from titanomagnetites and other sources [J]. *Minerals Engineering*, 2020, 146: 106106.
- [4] Doke D S, Khomane S B, Pandhare S L, et al. Vanadium-based highly active and selective catalysts for oxidative dehydrogenation of ethyl lactate to ethyl pyruvate [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2019, 587: 117246.
- [5] 吴起鑫, 王建平, 车东, 等. 中国钒资源现状及可持续发展建议 [J]. *资源与产业*, 2016, 18(3): 29–33.
- [6] Wu Q X, Wang J P, Che D, et al. Situation analysis and sustainable development suggestions of vanadium resources in China [J]. *Resources & Industries*, 2016, 18(3): 29–33.
- [7] Zhang J H, Zhang W, Zhang L, et al. Mechanism of vanadium slag roasting with calcium oxide [J]. *International Journal of Mineral Processing*, 2015, 138: 20–29.
- [8] Zhang J H, Zhang W, Xue Z L. Oxidation kinetics of vanadium slag roasting in the presence of calcium oxide [J]. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, 2017, 38(5): 265–273.
- [9] Liu H B, Du H, Wang D W, et al. Kinetics analysis of decomposition of vanadium slag by KOH sub-molten salt method [J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2013, 23(5): 1489–1500.
- [10] Zhang G Q, Zhang T A, Lü G Z, et al. Extraction of vanadium from LD converter slag by pressure leaching process with titanium white waste acid [J]. *Rare Metal Materials Engineering*, 2015, 44(8): 1894–1898.
- [11] Liu Z H, Li Y, Chen M L, et al. Enhanced leaching of vanadium slag in acidic solution by eletro-oxidation [J]. *Hydrometallurgy*, 2016, 159: 1–5.
- [12] Zhang J H, Zhang W, Zhang L, et al. A critical review of technology for selective recovery of vanadium from leaching solution in  $\text{V}_2\text{O}_5$  production [J]. *Solvent Extraction and Ion Exchange*, 2014, 32(3): 221–248.
- [13] Zhang J H, Zhang W, Xue Z L. An environment-friendly process featuring calcified roasting and precipitation purification to prepare vanadium pentoxide from the converter vanadium slag [J]. *Metals*, 2018, 9(1): 103390.
- [14] 张菊花, 张伟, 张力, 等. 酸浸对钙化焙烧提钒工艺钒浸出率的影响 [J]. *东北大学学报(自然科学版)*, 2014, 35(11): 1574–1578.
- [15] Zhang J H, Zhang W, Zhang L, et al. Effect of acid leaching on the vanadium leaching rate in process of vanadium extraction using calcium roasting [J]. *Journal of Northeastern University (Natural Science)*, 2014, 35(11): 1574–1578.

- [14] 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): 58–60.  
Ying J R, Zhu D H, Bao F Y, et al. Removal of  $Mn^{2+}$  from  $CoCl_2$  solution by precipitation with  $KMnO_4$  [J]. Nonferrous Metals, 1996, 48(3): 58–60.
- [15] 范兴祥, 彭金辉, 张利波, 等. 过硫酸铵氧化法去除  $ZnSO_4$  溶液中  $Mn^{2+}$  的工艺研究 [J]. 有色矿冶, 2002, 18(2): 38–41.  
Fan X X, Peng J H, Zhang L B, et al. Process research of oxidizing removing manganese (II) ion in zinc sulfate solution by ammonium peroxydisulfate [J]. Non-ferrous Mining and Metallurgy, 2002, 18(2): 38–41.
- [16] Bolton G L, Sefton V B, Zubryckyj N. Removal of manganese and chloride ions from aqueous acidic zinc sulphate solutions: US 4379037 [P]. 1983–04–05.
- [17] 张菊花. 转炉钒渣制备  $V_2O_5$  清洁工艺的研究 [D]. 沈阳: 东北大学, 2014: 1–141.  
Zhang J H. A cleaner process for preparation of  $V_2O_5$  from converter vanadium slag [D]. Shenyang: Northeastern University, 2014: 1–141.