

doi:10.3969/j.issn.1007-7545.2024.01.002

单膜双室电沉积金属锰

刘波^{1,2}, 宋小三^{1,2}, 宋玺琛^{1,2}, 岳子琳^{1,2}, 范吉硕^{1,2}

(1. 兰州交通大学 甘肃省黄河水环境重点实验室, 兰州 730070;
2. 寒旱地区水资源综合利用教育部工程中心, 兰州 730070)

摘要: 鉴于含锰废水有毒有害, 提出阴离子交换膜代替隔膜处理含锰废水。首先采用单因素法探究最佳工艺参数, 在最佳条件下, 电流效率为 71.36%, 锰回收率为 85.6%, 酸回收率为 77.23%, 能耗为 7 784.78 kWh/t; 电解锰的宏观形态光滑均匀, 具有金属光泽。用 SEM 和 XRD 分析手段分析不同亚硒酸浓度对电解锰的影响, 结果表明, 当亚硒酸为 0.07 g/L 时, 电解锰微观结构表面均匀、致密性好、光滑、无枝晶且空洞最小, 晶体形态为 α -Mn。

关键词: 单膜双室; 电解锰; 影响因素; 电流效率; 亚硒酸

中图分类号: TF803.2⁺7

文献标志码: A

文章编号: 1007-7545(2024)01-0011-10

Single-Membrane Double-Chamber Electrodeposition Process of Manganese Metal

LIU Bo^{1,2}, SONG Xiaosan^{1,2}, SONG Xichen^{1,2}, YUE Zilin^{1,2}, FAN Jishuo^{1,2}

(1. Key Laboratory of Yellow River Water Environment of Gansu Province, Lanzhou Jiaotong University, Lanzhou 730070, China;

2. Ministry of Education Engineering Center for Comprehensive Utilization of Water Resources in
Cold and Arid Regions, Lanzhou 730070, China)

Abstract: In view of the toxic and harmful effects of manganese-containing wastewater, anion-exchange membrane was proposed instead of diaphragm to treat manganese-containing wastewater. First, the single factor method test was used to explore the optimum process parameters, and under the optimum conditions, the current efficiency is 71.36%, the recovery rate of manganese is 85.6%, the recovery rate of acid is 77.23%, and the energy consumption is 7 784.78 kWh/t. The macroscopic form of electrolytic manganese is smooth and homogeneous with metallic luster. The results of SEM and XRD analysis on the effect of different concentration of selenite on electrolytic manganese show that, when the selenite is 0.07 g/L, the microstructure of electrolytic manganese is uniform, densely packed, smooth, dendrite free and with minimum voids. The electrolytic manganese prepared is α -Mn with good crystallinity.

Key words: single-membrane double-chamber; electrolytic manganese; influence factor; current efficiency; selenite acid

世界上 90% 以上的锰用于钢铁工业, 以提高钢的硬度、强度、耐磨性和耐腐蚀性^[1]。锰具有非常低

的标准电极电位 ($E(\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}) = -1.83 \text{ V}$), 使 Mn^{2+} 更容易从水溶液中电沉积出金属锰^[2]。电解

收稿日期: 2023-08-30

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(52364055)

作者简介: 刘波(1995-), 男, 硕士; 通信作者: 宋小三(1979-), 男, 博士, 副教授

制备金属锰按电解液成分可分为氯盐体系和硫酸盐体系^[3]。氯盐体系具有导电性好、电压低、能耗低等优点,但由于电解过程中盐酸挥发及阳极释放氯气,污染环境,操作不便,因此,国内外企业大多采用硫酸盐体系进行电解。

传统的电解和布袋式隔膜电解将阴阳极室直接连通,施与阴极的电压耗于析氢,阳极的电压耗于析氧和产阳极泥^[4],其阳极泥会消耗电解液中的 Mn^{2+} 和添加剂,还会堵塞隔膜孔隙,造成槽电压上升,增加生产成本,同时阳极泥成分极其复杂^[5]。在电解过程中,阳极室内酸浓度增大,导致阴极析氢副反应加剧,造成能耗高、电流效率低、污染严重等问题,同时电解锰表面疏松多孔和不密实^[6]。

为了解决上述问题,郑凡等^[7]提出使用阴离子交换膜取代现有的布袋式隔膜,可避免阴极室 Mn^{2+} 迁移进入阳极室,在最佳工艺条件下,电流效率达到 68%,沉积的锰片平整、细腻、均匀、有金属光泽。本试验采用单膜双室电解工艺处理模拟高浓度含锰废水,阴极回收金属锰,阳极富集硫酸,减少酸污染对环境和空气的危害,实现清洁节能生产。研究了 Mn^{2+} 浓度、电解温度、电流密度、 $(NH_4)_2SO_4$ 浓度、初始 pH、添加剂和电解时间对电解效率、酸回收率和能耗的影响。并通过 SEM 和 XRD 探究不同亚硒酸(H_2SeO_3)浓度对电解锰的影响,为实际工程应用提供依据。

1 试验部分

1.1 材料

硫酸铵、硫酸锰、亚硒酸、氧化锌、重铬酸钾、硫酸、硅酸钠、高锰酸钾、氢氧化钠、酚酞、氨水、氯化钠,均为分析纯。

1.2 试验装置

实验室自制电解槽是一种新型的单膜双室电解槽,以耐腐蚀、耐高温的聚甲基丙烯酸甲酯为材料,电解槽内的阳极和阴极由阴离子交换膜隔开。阴极室电极采用 304 不锈钢(6 cm×5 cm)、电解液由 $MnSO_4$ 和 $(NH_4)_2SO_4$ 组成;阳极室电极材料采用钛基钽铂(6 cm×5 cm)、电解液为 H_2SO_4 ;离子交换膜为 TRJAM-10W 阴离子交换膜。

1.3 膜电解机理分析

在阴极室和阳极室中分别加入 100 mL 配制好的不同阴极和阳极电解液,然后将电解槽置于恒温水浴中,将温度精度控制在 ± 1 °C。采用直流稳压电源向其供电,试验过程中记录电压的变化,最后对

产品进行测试和分析。试验原理如图 1 所示。

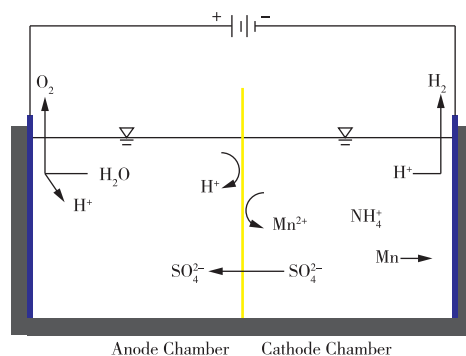
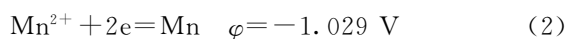
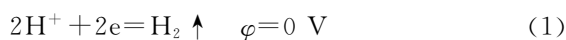


图 1 单膜双室电解试验原理图

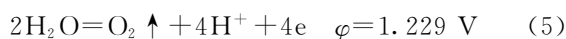
Fig. 1 Schematic diagram of single-membrane double-chamber electrolysis experiment

阴极室和阳极室电解过程中发生的主要反应式为(1)~(5)。

阴极室:



阳极室:



1.4 考察指标

1.4.1 电流效率

电流效率指电解过程中实际沉积量或溶解量与理论沉积量或溶解量的比值。

$$\eta_A = \frac{m_A}{q_A It} \times 100\% \quad (6)$$

式中, η_A 为阴极 Mn 电流效率(%); m_A 为阴极沉积物的质量(g); I 为电流(A); t 为电解时间(h); q_A 为 Mn 电化当量, 1.025 g/(A·h)。

1.4.2 酸回收率

硫酸回收率指阳极室电解后实际回收的硫酸量与理论回收量的比值。

$$y = \frac{(C_2 - C_1)VnF}{MI t} \times 100\% \quad (7)$$

式中, y 为酸回收率(%); C_1 、 C_2 分别为电解前后硫酸浓度(g/L); n 为转移电子数, $n=2$; F 为法拉第常数, $F=96485.33$ C/mol; M 为 H_2SO_4 摩尔质量, $M=98$ g/mol; V 为硫酸体积(L)。

1.4.3 锰回收率

采用反应结束后阴极液中 Mn^{2+} 浓度与初始阴极液 Mn^{2+} 浓度比值作为锰回收率。

$$\zeta = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100\% \quad (8)$$

式中, ζ 为锰回收率(%); C_0 、 C_t 分别为电解前后 Mn^{2+} 浓度(g/L)。

1.4.4 电能消耗计算

电能消耗(能耗)是考量能源利用率的重要指标。

$$W = \frac{U \times 1000}{q_A \times \eta_A} \quad (9)$$

式中, W 为能耗(kWh/t); U 为电压(V)。

1.5 表征分析

1.5.1 扫描电子显微镜(SEM)

采用 ZEISS GeminiSEM 500 型 SEM 分析锰微观形貌。

1.5.2 X-ray 衍射仪(XRD)

采用 BRUKER D8 ADVANCE 型 XRD 测定

电解锰的晶体结构,扫描范围 $20^\circ \sim 90^\circ$ 。

2 结果与分析

2.1 时间对膜电解效果的影响

时间对电流效率和酸回收率有重要的影响,控制 Mn^{2+} 浓度为 35 g/L、阴极电流密度为 400 A/m²、阳极电流密度为阴极电流密度的两倍、 $(NH_4)_2SO_4$ 浓度为 100 g/L、初始 pH 为 7.2、 H_2SeO_3 浓度为 0.035 g/L、温度为 40 °C、硫酸浓度 0.5 mol/L、在温度为 40 °C 条件下,选取 2~7 h 内 6 个不同梯度值进行试验。如图 2 所示,电解时间与锰回收率成正比,随电解时间增加,溶液中 Mn^{2+} 浓度会逐渐下降,直至耗尽。电流效率和酸回收率先上升后降低,能耗与之相反。综合考虑,电解 5 h 时,电流效率最大(61.43%),能耗最低(10 074.41 kWh/t)。

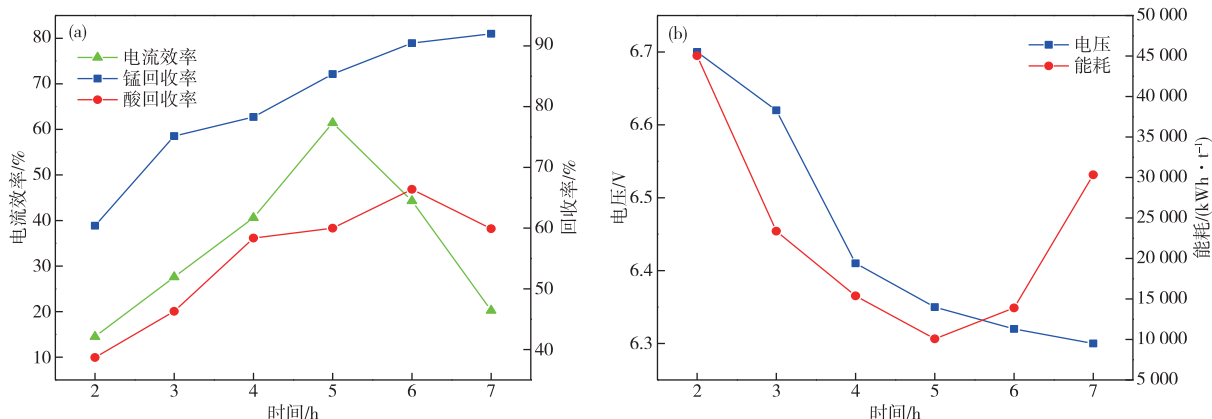


图 2 时间对电流效率与回收率(a)和电压与能耗(b)的影响

Fig. 2 Effects of time on current efficiency and recovery(a), and voltage and energy consumption(b)

2.2 阴极液 Mn^{2+} 浓度对膜电解效果的影响

溶液中足够的 Mn^{2+} 浓度是确保电沉积正常进行的基本条件之一, Mn^{2+} 浓度过低或过高都不利于电解正常进行。当 Mn^{2+} 浓度过低时,电沉积锰速度慢,并会引起电解锰起壳^[8],同时 H^+ 易在阴极放电导致电流效率降低^[9];当 Mn^{2+} 浓度太高时,将导致锰产物发黑^[10-11],易在阴极形成 $Mn(OH)_2$ 沉淀,影响电解锰的纯度和品质。因此,适宜浓度范围的 Mn^{2+} 不仅会提高电流效率,加快锰在阴极的沉积,而且还能降低能耗,提高电解锰的品质。根据 2.1 节得出的条件,选取 30~55 g/L 内的 6 个 Mn^{2+} 浓度进行试验。

如图 3 所示, Mn^{2+} 浓度为 30 g/L 时,在阴极附

近产生大量气泡,说明析氢电位降低,加剧析氢副反应,电解锰宏观表面分布不均、电流效率最低,能耗最高。随着 Mn^{2+} 浓度的增加,电流效率、酸回收率和锰回收率先上升后下降,而电压和能耗趋势相反。 Mn^{2+} 浓度为 45 g/L 时,电流效率最大,为 67.41%,电解锰宏观形态不光滑、颜色光泽略暗,小部分起壳。而 Mn^{2+} 浓度为 40 g/L 时,酸回收率最高,为 80.54%,电解锰宏观形态光滑致密、厚度均匀,颜色为银白色光泽且表面形态最佳。 Mn^{2+} 浓度为 55 g/L 时,电流效率下降,起壳严重、易脱落。考虑到产品质量和经济效益,最佳 Mn^{2+} 浓度应控制在 40 g/L,此时电流效率为 65.36%,能耗为 9 304.64 kWh/t。

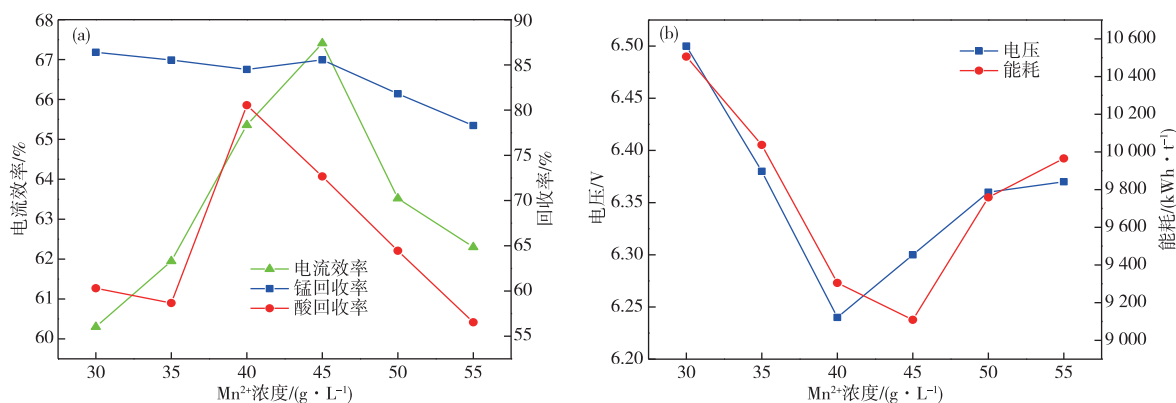
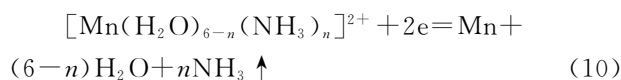


图 3 Mn²⁺ 浓度对电流效率与回收率 (a) 和电压与能耗 (b) 的影响

Fig. 3 Effects of Mn²⁺ concentration on current efficiency and recovery (a), and voltage and energy consumption (b)

2.3 (NH₄)₂SO₄ 浓度对膜电解效果的影响

在电解液中加入 (NH₄)₂SO₄ 不仅能提高溶液导电性, 还可以作为缓冲剂。在溶液中增加 (NH₄)₂SO₄ 浓度可以增强 Mn²⁺ 在溶液中的稳定性, 防止在高 pH 下的水解^[12]。此外, (NH₄)₂SO₄ 与 Mn²⁺ 形成 Mn(NH₄)₂²⁺、Mn(NH₄)₂²⁺ 等锰氨硫酸复盐^[8], 增大了阴极极化, 有助于析出银白色且致密的金属锰, 锰电沉积反应如式(10)^[13]所示。但铵盐的加入量要严格把控, 浓度过大自身易析出, 影响电解, 过小又起不到缓冲剂的作用^[14]。



根据 2.2 节得出的条件, 选取 70~120 g/L 内 6 个 (NH₄)₂SO₄ 浓度值进行试验。如图 4 所示, 随着 (NH₄)₂SO₄ 浓度增加, 电流效率、酸回收率及锰回收率先上升后下降趋势, 而电压和能耗趋势相反; 在浓度为 100 g/L 时, 电流效率最大为 65.22%, 能耗最低为 9 145.28 kWh/t。分析认为, (NH₄)₂SO₄ 浓度较低时, 阴极液中导电离子少, 电阻增大, 导电性变差, 电流效率降低; 若 (NH₄)₂SO₄ 浓度较高时, 阴极液中导电离子过量, 溶液黏度变大, 电阻升高, 导致低电流效率和高能耗。NH₄⁺ 会在阴极上放电形成 NH₃, 大量的 Mn²⁺ 与 NH₃ 结合形成锰氨络合物, 增大了电解锰的难度^[2]。综合考虑, (NH₄)₂SO₄ 浓度控制在 100 g/L。

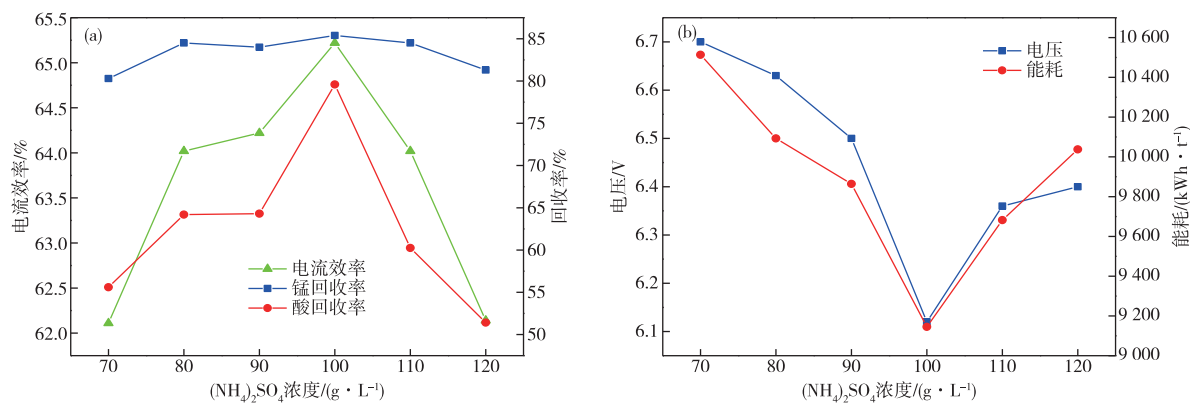


图 4 (NH₄)₂SO₄ 浓度对电流效率与回收率 (a) 和电压与能耗 (b) 的影响

Fig. 4 Effects of (NH₄)₂SO₄ concentration on current efficiency and recovery (a), and voltage and energy consumption (b)

2.4 电流密度对膜电解效果的影响

在电解试验中, 电解反应过电位的大小及锰在阴极沉积状态与电流密度有关^[15]。随电流密度增大, 槽电压和能耗呈现逐渐升高的趋势; 电流密度越

小, 电流效率越高^[16]。阴极电流密度过低, 阴极板沉积的金属锰无光泽。若阴极电流密度过大, 电流效率会下降, 沉积的锰表面粗糙, 易产生树枝状产品, 甚至造成膜损坏^[17]。国内电解锰厂电流密度控

制在 $300\sim 450\text{ A/m}^2$ [18]。

根据 2.3 节得出的条件,选取 $250\sim 500\text{ A/m}^2$ 内 6 个电流密度值进行试验。如图 5 所示,随着电流密度的增加,酸回收率先上升后降低,当电流密度为 350 A/m^2 时,酸回收率最大,约为 75.5% ,此时电流效率和锰回收率分别为 70.02% 和 84% 。锰回收率、电压和能耗与电流密度成正相关,而与阴

极电流效率成负相关。在大电流密度下阴极析氧和还原反应的过电位越大,导致电解槽电压升高,伴随能耗增大 [19-21],影响 Mn^{2+} 在阴极的还原,从锰回收率知电解液中 Mn^{2+} 几乎被完全消耗。实践证明,采用较低电流密度时,产品不仅品质好,而且能耗更低。综合考虑,最佳阴极电流密度应控制在 350 A/m^2 。

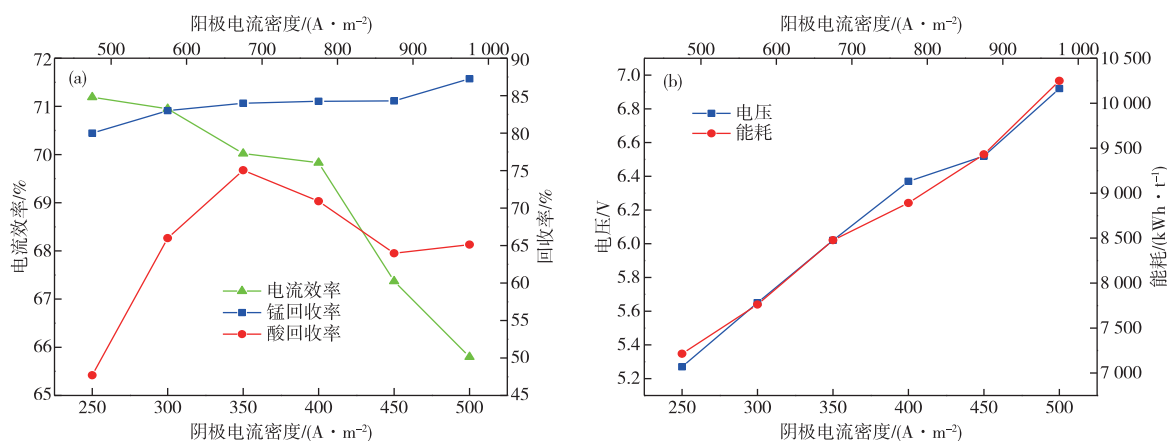


图 5 电流密度对电流效率与回收率(a)和电压与能耗(b)的影响

Fig. 5 Effects of current density on current efficiency and recovery (a), and voltage and energy consumption (b)

2.5 阴极液初始 pH 对膜电解效果的影响

在任何 pH 下, Mn^{2+} 的还原总伴随析氢副反应的发生,而铵盐的投加使电解液偏酸性。电解液 pH 过低,锰的电活性较高,阴极呈酸性,溶液中 H^+ 离子含量高,易发生析氢反应而影响电流效率 [22]。电解液 pH 过高,易发生水解产生 $\text{Mn}(\text{OH})_2$ 与 $\text{MnO}(\text{OH})_2$ 沉淀,不但影响锰析出的纯度,还堵塞膜孔,降低膜的选择透过性 [23]。所以,根据 2.4 节得出的条件,选取 $7\sim 8.0$ 内 6 个 pH 进行试验。

如图 6 所示,随着 pH 的增大,电流效率、锰回收率和酸回收率先升高后降低,但电压和能耗却相反。综合考虑,在 pH 为 7.4 时,电流效率和锰回收率最大,分别为 69.94% 和 85.2% ,此时电压和能耗最低,分别为 5.7 V 和 $7\,942.84\text{ kWh/t}$ 。分析原因,阴极液 pH 过低时,析氢副反应剧烈,电解锰出现脱皮和小孔、产物密度降低,能耗高,电流效率低。当 pH 增大,溶液中 H^+ 越来越少,从而抑制析氢副反应,提高电流效率,降低能耗。当 pH 超过 7.4 时,溶液中存在氢氧根离子变多,溶液颜色由浅黄色变得更深,易于 Mn^{2+} 水解形成 $\text{Mn}(\text{OH})_2$ 沉淀以及生成锰铵络合物,同时电解液黏度增大,沉淀物易堵塞离子膜通道,影响膜的选

择透过性,导致膜电阻电位变高,电流效率降低,能耗损失严重 [24]。

2.6 电解温度对膜电解效果的影响

低温电解锰更适用于膜电解,而在高温条件下,膜会严重损害,同时电解效率也会降低。传统电解金属锰一般要求温度为 $40\text{ }^\circ\text{C}$ 左右,根据 2.5 节得出的条件,选取 $30\sim 55\text{ }^\circ\text{C}$ 内 6 个温度值进行研究。

如图 7 所示,随着温度的升高,溶液的电导率增大,电流效率、锰回收率和酸回收率先上升后降低,电压和能耗趋势相反。当温度为 $45\text{ }^\circ\text{C}$ 时,电流效率和酸回收率最高,分别为 69.55% 和 79.81% ,能耗最低,为 $8\,589.36\text{ kWh/t}$ 。通过分析可知:随着温度的升高,电解过程中阴极板上的气泡明显增多,析氢反应越来越剧烈,导致电流效率下降。当电解液温度低于 $45\text{ }^\circ\text{C}$ 时,离子交换膜的孔径增大,离子交换膜的导电性增强,阴极还原反应的过电位、膜电阻、槽电压和能耗降低 [25-26]。当温度超过 $45\text{ }^\circ\text{C}$ 时,氢析出比锰析出的电化极化减少得更快一些,更有利于氢析出 [27],导致槽液出现返碱现象,电流效率急速下降,析出的锰表面“不致密”、“起壳”和“爆板”现象严重,同时 NH_3 溢出现象严重。综合考虑,最佳温度应控制在 $45\text{ }^\circ\text{C}$ 。

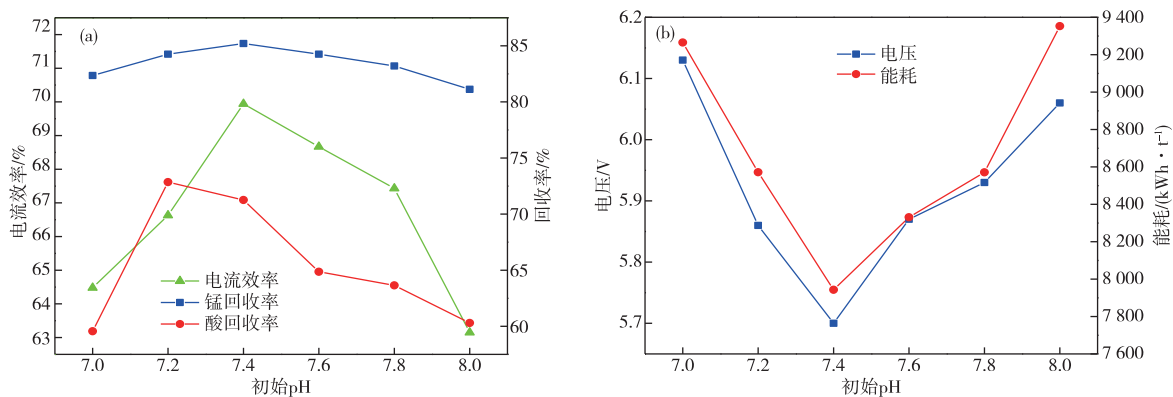


图 6 初始 pH 对电流效率与回收率(a)和电压与能耗(b)的影响
 Fig. 6 Effects of initial pH value on current efficiency and recovery(a), and voltage and energy consumption(b)

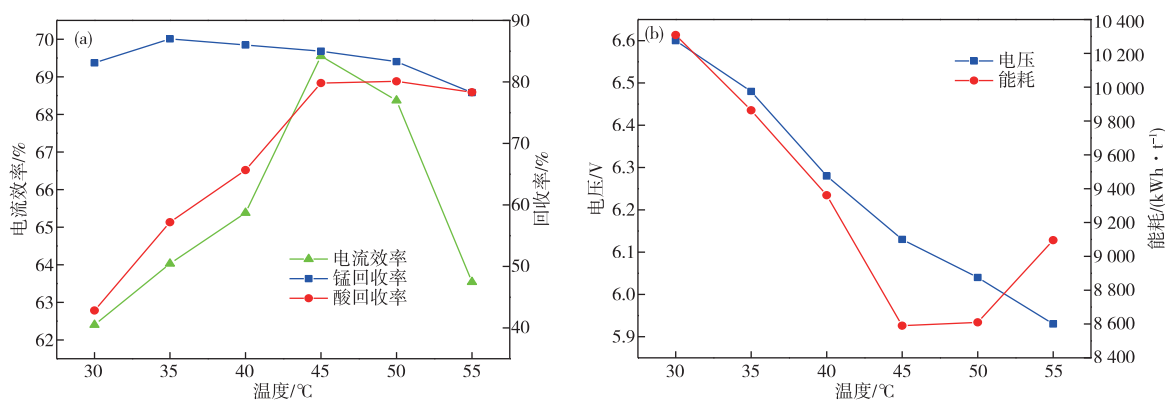


图 7 温度对电流效率与回收率(a)和电压与能耗(b)的影响
 Fig. 7 Effects of temperature on current efficiency and recovery(a), and voltage and energy consumption(b)

2.7 添加剂对膜电解效果的影响

H_2SeO_3 对电解锰的品质起决定性的作用,可以抑制析氢反应、抗氧化和促进晶型转变等,改善电解锰的性能,解决能耗高和电流效率低的问题^[28-29]。国外电解锰普遍采用 SO_2 ,虽然电解锰纯度高,但电流效率低,且 SO_2 有毒有害并污染环境^[24,30]。本文探究 H_2SeO_3 对膜电解效率的影响, H_2SeO_3 在阴极先被还原成硒原子覆盖在阴极表面,接着硒原子进一步被还原生成多聚硒阴离子,这种离子对锰原子有很好的吸附性,锰原子很快就被吸附覆盖在极板表面,由于氢在锰表面的超电势大于氢在阴极板的超电势,就进一步阻碍了氢的析出,从而达到提高电流效率的目的^[11]。根据 2.6 节得出的条件,选取 0~0.175 g/L 内 6 个 H_2SeO_3 浓度进行试验。

如图 8 所示,溶液中无 H_2SeO_3 时,锰的回收率

很低,原因是阴极电解液中存在大量的锰铵络合物及铵盐以瘤状聚集在槽底部,电解过程中析氢副反应剧烈,沉积在极板上的锰宏观形态发黑,表面附着锰铵络合物等杂质。随着 H_2SeO_3 浓度的增加,电流效率和酸回收率先上升后降低,而电压和能耗则相反。原因是适当增加 H_2SeO_3 会提高析氢过电位,减少氢在阴极的析出,同时保持溶液的还原性,使 Mn^{2+} 不易被氧化,提高电流效率。当 H_2SeO_3 过量时,电解锰的宏观形态密度不均匀,锰片上布满了细小的金属颗粒,没有金属光泽,电流效率和纯度下降,一直增加浓度并不能明显改善电解过程。考虑到产品质量和经济效益,最佳 H_2SeO_3 浓度应控制在 0.07 g/L,此条件下电流效率、锰回收率和酸回收率最大,分别为 71.36%、85.6%和 77.23%,能耗最低,为 7 784.78 kWh/t,电沉积锰表面平整,金属光泽明显,沉积层厚度均匀。

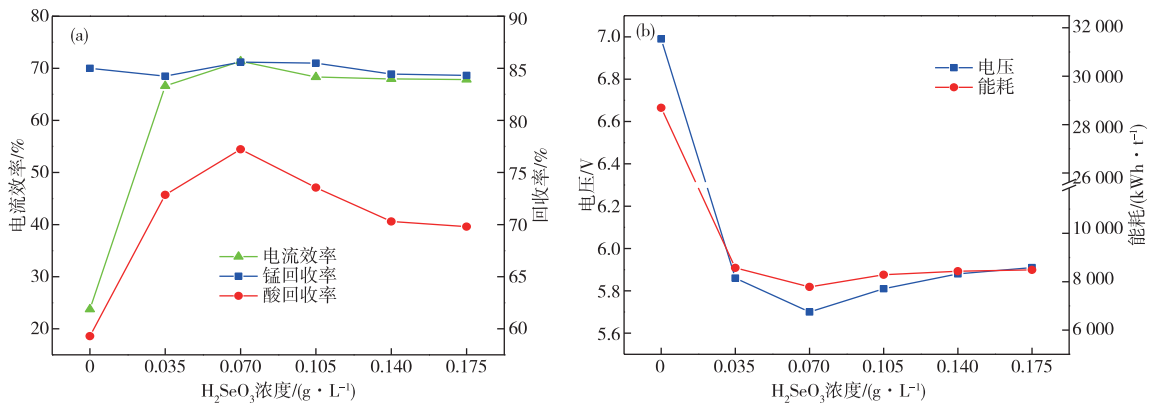


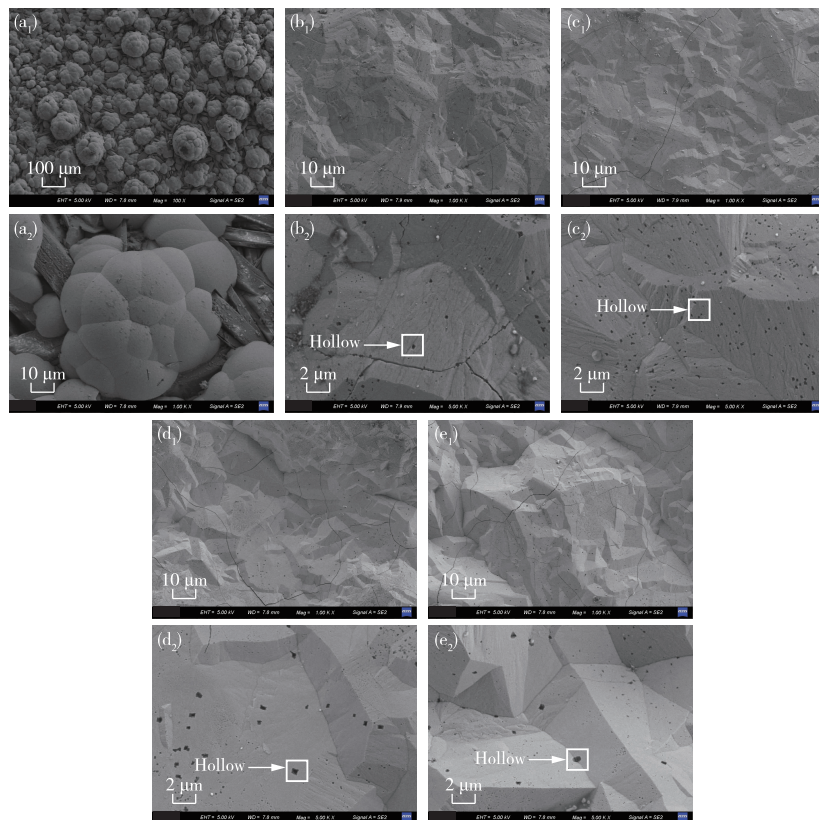
图 8 H_2SeO_3 浓度对电流效率与回收率(a)和电压与能耗(b)的影响

Fig. 8 Effects of H_2SeO_3 concentration on current efficiency and recovery(a), and voltage and energy consumption(b)

2.8 产品表面形貌分析

采用 SEM 和 XRD 分析不同浓度 H_2SeO_3 对电锰的微观结构和晶体结构的影响,结果如图 9 所示。在不含 H_2SeO_3 的情况下,在图 9(a₁)、(a₂)中可以观察到许多晶粒聚集在一起,每个晶粒表面都形成了花状结构,每个晶粒的球形生长和大小都不均匀,晶粒之间的交界处有明显的间隙,在晶粒的交界处更为明显,但整个晶粒仍有规

律地分布在阴极板上^[31]。图 9(b₁~e₂)中有明显的裂纹,这是在不锈钢上剥离锰片所造成的;电解锰形态良好,晶体连接紧密,纹理明显。图 9(b₂,c₂,d₂,e₂)中,电解锰阶梯条纹更加明显,各相生长均匀,层状堆叠,生长趋势符合螺旋位错机制。在金属微观层面观察到一些空洞,这是由析氢的副反应所造成的,其中图 9(c₂)空洞最小,表面更加均匀和光滑,无树枝状突起。



(a₁, a₂) H_2SeO_3 浓度 0 g/L; (b₁, b₂) H_2SeO_3 浓度 0.035 g/L; (c₁, c₂) H_2SeO_3 浓度 0.07 g/L;

(d₁, d₂) H_2SeO_3 浓度 0.105 g/L; (e₁, e₂) H_2SeO_3 浓度 0.14 g/L

图 9 不同 H_2SeO_3 浓度下电解锰 SEM 形貌

Fig. 9 SEM morphologies of electrolytic manganese at different H_2SeO_3 concentrations

根据电结晶成核原理^[32],当阴极极化达到一定大小时,就有可能形成晶核。极化的增强会加快晶核的生长速度,促进电沉积锰由 γ -Mn(体心立方晶系)向 α -Mn(体心立方晶系)的相变,使电沉积不断沉积锰,促进产品的平整和细化。图10是 H_2SeO_3 的含量分别为0.035 g/L和0.07 g/L时电解锰的XRD谱,衍射峰的宽窄反映了电解锰晶体的结晶度。电解锰的峰位、峰形和峰强大致相同。在(411)、(332)、(431)、(550)、(721)、(730)、(651)和(811)晶面上的特征衍射峰与 α 型锰-PDF#97-005-6133卡的特征衍射峰一致。在 $2\theta=42.56^\circ$ 处有一个强而窄的主峰,晶面(411)是电解锰晶体生长的最强和最佳取向。从最佳晶面指数可以推断,电解锰的晶体形态确定为 α -Mn。

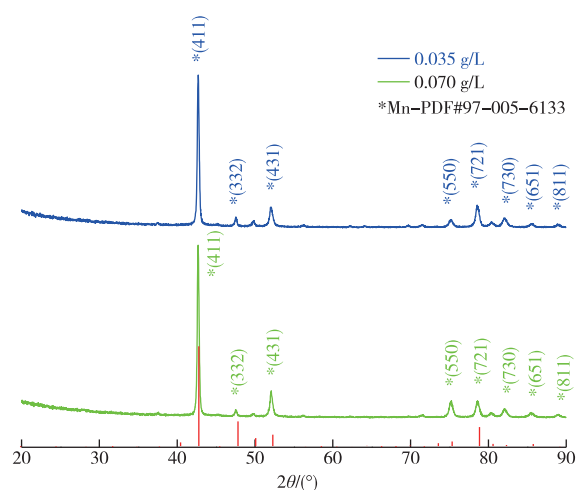


图10 不同 H_2SeO_3 浓度下电解锰的XRD谱

Fig. 10 XRD patterns of electrolytic manganese at different H_2SeO_3 concentrations

3 结论

1)与传统的单电解和隔膜电解工艺相比,单膜双室电解工艺的阴离子交换膜对阳离子具有选择透过性,阻碍阴极室和阳极室中阳离子的迁移。有效减少了析氢副反应的发生,也避免了阳极泥的产生。该工艺中,电解锰的同时还富集回收硫酸,回收的硫酸清澈透明,可用于配液、浸出和清洗极板,实现了资源的高效循环利用。

2)探究出最佳工艺参数为: Mn^{2+} 浓度40 g/L、阴极电流密度 $350 A/m^2$ 、阳极电流密度 $700 A/m^2$ 、极膜间距6 cm、 $(NH_4)_2SO_4$ 浓度100 g/L、初始pH=7.4、硫酸浓度0.5 mol/L、时间5 h、温度 $45^\circ C$ 、 H_2SeO_3 浓度0.07 g/L。此条件下电流效率为71.36%,

锰回收率为85.6%,酸回收率为77.23%,能耗为7784.78 kWh/t。

3)影响电流效率的最重要因素是电流密度,电流密度与电流效率成反比,与能耗成正比。电解液不含 H_2SeO_3 时,电解锰发黑,表面附着锰铵络合物等杂质影响电沉积,每个晶粒的球形生长且大小不均匀,晶粒之间衔接有明显的缝隙。当 H_2SeO_3 过量时,析出的锰片上布满小颗粒且无金属光泽;电解出现较大的空穴、密度不均匀。在 H_2SeO_3 为0.07 g/L条件下,电解锰微观形态空洞最小,晶粒之间结合紧密,光泽明显,沉积层厚度均匀,从最佳晶面指数确定晶体形态为 α -Mn。

参考文献

- [1] ZHANG D S, MA Z, SPASOVA M, et al. Formation mechanism of laser-synthesized iron-manganese alloy nanoparticles, manganese oxide nanosheets and nanofibers[J]. Particle & Particle Systems Characterization, 2017, 34(3): 1600225. DOI:10.1002/ppsc.201600225.
- [2] FERNÁNDEZ-BARCIA M, HOFFMANN V, OSWALD S, et al. Electrodeposition of manganese layers from sustainable sulfate based electrolytes[J]. Surface and Coatings Technology, 2018, 334: 261-268.
- [3] TSURTSUMIA G S, KOIAVA N S, GOGISHVILI N S, et al. Simultaneous production of electrolytic metallic manganese and electrolytic manganese dioxide in an AMI 7001S anion exchange membrane electrochemical reactor[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2015, 162(8): E96-E103.
- [4] 王子阳,常军,姚元勇,等. 藤茶提取物还原浸出电解锰阳极泥中的锰[J]. 有色金属(冶炼部分), 2023(2): 1-7.
- [5] WANG Z Y, CHANG J, YAO Y Y, et al. Leaching of manganese from electrolytic manganese anode slime with vine tea extract as reductant [J]. Nonferrous Metals(Extractive Metallurgy), 2023(2): 1-7.
- [6] ZHANG Y B, WANG J, LIU B B, et al. Extraction and separation of Mn and Pb from electrolytic manganese anodic slime(EMAS) via SO_2 roasting followed by acid leaching process[J]. JOM, 2020, 72(2): 925-932.
- [7] ITO H, KAWAGUCHI N, SOMEYA S, et al. Experimental investigation of electrolytic solution for anion exchange membrane water electrolysis [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2018, 43(36): 17030-17039.
- [7] 郑凡,黄炳行,闭伟宁,等. 阴离子交换膜无硒电解金属锰工艺及工业可行性探索[J]. 中国锰业, 2016, 34(5):

- 75-78.
- ZHENG F, HUANG B X, BI W N, et al. Anion exchange membrane selenium-free electrolytic manganese metal process and industrial feasibility exploration[J]. *China's Manganese Industry*, 2016, 34(5): 75-78.
- [8] 罗东岳. 无硒电解锰添加剂的研制及电解生产工艺研究[D]. 北京: 中国地质大学, 2006.
- LUO D Y. Development of selenium-free electrolytic manganese additives and electrolytic production process[D]. Beijing: China University of Geosciences, 2006.
- [9] 谭柱中. “十一五”中国电解金属锰工业的发展和“十二五”展望[J]. *中国锰业*, 2011, 29(1): 1-4.
- TAN Z Z. Development of electrolytic manganese metal industry in China in the 11th Five Year-Plan and prospect of the 12th Five-Year Plan [J]. *China's Manganese Industry*, 2011, 29(1): 1-4.
- [10] 陈孟军. 电解锰产品发黑探讨[J]. *四川冶金*, 1995(3): 46-48, 40.
- CHEN M J. Discussion on blackening of electrolytic manganese products[J]. *Sichuan Metallurgy*, 1995(3): 46-48, 40.
- [11] 赖颖明. 电解金属锰绿色复合添加剂的研究[D]. 长沙: 中南大学, 2014.
- LAI Y M. Research on green composite additives for electrolytic manganese metal [D]. Changsha: Central South University, 2014.
- [12] 杨文翠. 锰电解沉积工艺及新型阳极研究[D]. 长沙: 中南大学, 2013.
- YANG W C. Research on manganese electrolytic deposition process and new anode [D]. Changsha: Central South University, 2013.
- [13] YANG F, JIANG L X, YU X Y, et al. Catalytic effects of NH_4^+ on hydrogen evolution and manganese electrodeposition on stainless steel[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2019, 29(11): 2430-2439.
- [14] 关文学, 王三反. 膜法组合工艺在电解锰产品中的影响因素分析[J]. *精细化工*, 2020, 37(3): 573-578.
- GUAN W X, WANG S F. Analysis of influencing factors of membrane combined process in electrolytic manganese products[J]. *Fine Chemical*, 2020, 37(3): 573-578.
- [15] SNIKERS J, GEYSSENS P, HOOGERSTRAETE T V, et al. Cobalt(II) liquid metal salts for high current density electrodeposition of cobalt[J]. *Dalton Transactions*, 2018, 47(14): 4975-4986.
- [16] 李晓龙. 硫酸体系中锌-二氧化锰同时电解的研究[D]. 西安: 西安建筑科技大学, 2005.
- LI X L. Study on the simultaneous electrolysis of zinc-manganese dioxide in sulfuric acid system[D]. Xi'an: Xi'an University of Architecture & Technology, 2005.
- [17] 姜波. 双膜三室高浓度硫酸锰废液处理回收技术研究[D]. 兰州: 兰州交通大学, 2019.
- JIANG B. Research on the treatment and recovery technology of high concentration manganese sulfate waste liquid with double membrane and three chambers[D]. Lanzhou: Lanzhou Jiaotong University, 2019.
- [18] 钟少林, 梅光贵, 钟竹前. 金属锰电解的电流效率分析[J]. *中国锰业*, 1991, 9(1): 56-60.
- ZHONG S L, MEI G G, ZHONG Z Q. Current efficiency analysis of manganese metal electrolysis[J]. *China's Manganese Industry*, 1991, 9(1): 56-60.
- [19] JIN B J, DREISINGER D B. A green electrorefining process for production of pure lead from methanesulfonic acid medium[J]. *Separation and Purification Technology*, 2016, 170: 199-207.
- [20] 郭平. 析氢反应与过电位的关系以及氢过电位的应用[J]. *河北化工*, 2009, 32(7): 12-15.
- GUO P. Relationship between hydrogen precipitation reaction and overpotential and application of hydrogen overpotential[J]. *Coal and Chemical Industry*, 2009, 32(7): 12-15.
- [21] 贾志军, 马洪运, 吴旭冉, 等. 电化学基础(V): 电极过程动力学及电荷传递过程[J]. *储能科学与技术*, 2013, 2(4): 402-409.
- JIA Z J, MA H Y, WU X R, et al. Fundamentals of electrochemistry(V): kinetics of electrode processes and charge transfer processes [J]. *Energy Storage Science and Technology*, 2013, 2(4): 402-409.
- [22] SONG X S, ZHOU J, SHUI B Y, et al. Electrodeposition of manganese metal and co-production of electrolytic manganese dioxide using single-membrane double-chamber electrolysis[J]. *Electrochemistry*, 2021: 21-00060. DOI: 10.5796/electrochemistry.21-00060
- [23] 郑洋洋. 高浓度含锰废水膜电解处理技术及应用研究[D]. 兰州: 兰州交通大学, 2021.
- ZHENG Y Y. Membrane electrolytic treatment of high concentration manganese containing wastewater [D]. Lanzhou: Lanzhou Jiaotong University, 2021.
- [24] PÉREZ-GARIBAY R, ROJAS-MONTES J C, BELLO-TEODORO S, et al. Effect of SeO_2 on the morphology of electrodeposited manganese[J]. *Journal of Applied Electrochemistry*, 2020, 50(12): 1291-1299.
- [25] ZHANG X, SUN Y Z, PAN J Q. A clean and highly efficient leaching-electrodeposition lead recovery route in HClO_4 solution[J]. *International Journal of Electrochemical*

- Science, 2017, 12: 6966-6979.
- [26] TSURTSUMIA G, SHENGELIA D, KOIAVA N, et al. Novel hydro-electrometallurgical technology for simultaneous production of manganese metal, electrolytic manganese dioxide, and manganese sulfate monohydrate[J]. Hydrometallurgy, 2019, 186: 260-268.
- [27] 曾昭盛. 金属锰电解能耗分析及节能措施[J]. 冶金能源, 1994(2): 10-13.
ZENG Z S. Analysis of energy consumption of manganese metal electrolysis and energy saving measures [J]. Energy for Metallurgical Industry, 1994(2): 10-13.
- [28] DING L F, FAN X, DU J, et al. Influence of three N-based auxiliary additives during the electrodeposition of manganese [J]. International Journal of Mineral Processing, 2014, 130: 34-41.
- [29] 迟晓鹏, 张瑞莹, 翁威, 等. 添加剂在电解锰中的应用及展望[J]. 金属矿山, 2023, 52(2): 77-84.
CHI X P, ZHANG R Y, WENG W, et al. Application and prospect of additives in manganese electrolysis[J]. Metal Mine, 2023, 52(2): 77-84.
- [30] 吴占新, 李勇, 李武斌, 等. 添加剂硫酸胍在电解锰中的应用[J]. 有色金属(冶炼部分), 2023(7): 9-14.
WU Z X, LI Y, LI W B, et al. Application of guanidine sulfate as an additive in manganese electrolysis [J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2023(7): 9-14.
- [31] PADHY S K, TRIPATHY B C, ALFANTAZI A. Effect of sodium alkyl sulfates on electrodeposition of manganese metal from sulfate solutions in the presence of sodium metabisulphite[J]. Hydrometallurgy, 2018, 177: 227-236.
- [32] SULCIUS A, GRISKONIS E, KANTMINIENE K, et al. Influence of different electrolysis parameters on electrodeposition of γ - and α -Mn from pure electrolytes: a review with special reference to Russian language literature[J]. Hydrometallurgy, 2013, 137: 33-37.