

doi:10.3969/j.issn.1007-7545.2024.02.004

亚硫酸铵对锰电解反应与析氢反应的影响

叶昌美,李武斌,黄健,李勇,张谊,胡志同,吴占新

(贵州省新材料研究开发基地,贵阳 550014)

摘要:采用 CV、LSV 等电化学方法研究了阴极电化学机制,同时通过 SEM、XPS 等表征方法考察亚硫酸铵对阴极表面、锰晶体结构的影响。结果表明:氢在不锈钢阴极表面析出和锰在不锈钢阴极表面沉积的起始电位分别为 -0.95 、 -1.40 V;亚硫酸铵对析氢反应具有明显的抑制作用,降低锰沉积的电流,减小直流电耗。当亚硫酸铵用量为 SeO_2 的 4 倍时,锰沉积电流效率高达 67.42%,亚硫酸铵有望成为替代 SeO_2 的添加剂。在沉积锰的小区域能谱图中,能捕捉到 100% 纯度的锰,利于后期高纯锰的研发。

关键词:锰电解反应;亚硫酸铵;析氢反应;循环伏安

中图分类号:TF792 **文献标志码:**A **文章编号:**1007-7545(2024)02-0023-05

Effects of Ammonium Sulfite on Manganese Electrolysis Reaction and Hydrogen Evolution Reaction

YE Changmei, LI Wubin, HUANG Jian, LI Yong, ZHANG Yi, HU Zhitong, WU Zhanxin

(Guizhou New Materials Research and Development Institute, Guiyang 550014, China)

Abstract: The cathodic electrochemical mechanism was studied using electrochemical methods such as CV and LSV, and the effects of ammonium sulfite on structure of cathode surface and manganese crystal were investigated using analytical methods such as SEM and XPS. The results show that on the surface of the stainless steel cathode, the initial potential for hydrogen precipitation is -0.95 V, while the initial potential for manganese deposition is -1.40 V. Ammonium sulfite has a significant inhibitory effect on hydrogen evolution reaction, reducing the current of manganese deposition and DC power consumption. When the amount of ammonium sulfite is four times that of SeO_2 , the current efficiency of manganese deposition is as high as 67.42%, and ammonium sulfite is expected to become an additive to replace SeO_2 . In the small-scale energy spectrum of deposited manganese, 100% purity of Mn can be captured, which is beneficial for the development of high-purity manganese in the later stage.

Key words: manganese electrolysis reaction; ammonium sulfite; hydrogen evolution reaction; cyclic voltammetry

金属锰是一种重要的工业原料,在冶金、轻工业、化工、新材料等方面具有广泛应用。电解法是生产金属锰的主要方法,工业上普遍利用电解硫酸锰水溶液得到金属锰。而氢离子的电极电势远高于锰离子的电极电势,导致电沉积中极易发生析氢反应。

目前国内的电解锰工艺普遍使用的 SeO_2 添加剂能显著增加电解锰过程的电流效率,并显著抑制析氢反应^[1]。由于 SeO_2 属于二类 B 级无机剧毒物,电解过程中会存在以下问题^[2-7]:残留在电沉积废水、阳极泥和锰渣中的硒,会造成环境污染;在电解过程

收稿日期:2023-09-19

基金项目:贵州科学院青年科学基金项目(黔科院 J 字[2023]6 号,黔科院科专合字[2020]05 号)

作者简介:叶昌美(1993-),女,硕士,工程师;通信作者:李武斌(1984-),男,硕士,正高级工程师

中,二氧化硒会形成硒沉淀堵塞隔膜,同时与锰形成合金而进入产品,降低产品质量。另外,SeO₂价格昂贵导致锰产品成本高。因此,有必要研发绿色高效的新型无硒添加剂。

近年来,国内外学者对电解锰添加剂做了一些探索性研究,朱华等^[8]研究了(NH₄)₂SO₃添加剂对析氢和锰沉积反应的影响,结果表明,(NH₄)₂SO₃可以促进锰沉积,但抑制氢的作用不明显。刘兵^[9]采用低含量SO₂为主添加剂,并加入5种辅料,获得晶型为 α -Mn的沉积锰,电流效率可达69.57%。田熙科等^[10]采用3种聚合物和硼酸配制的添加剂,电流效率达到70%,但电解过程中高聚物组分因分解导致在电解液中不断积累,对锰的电沉积造成影响。杨超等^[11]以醋酸盐、聚丙烯酰胺、磷酸盐配制的添加剂在电解液中会产生大量的絮状物磷酸盐沉淀黏附在沉积锰上,导致产品锰中磷含量高,不符合电解锰产品低磷指标。DING等^[12]以SO₂为主添加剂,辅助添加剂三种氮基化合物(硫脲、硫氢酸铵、聚丙烯酰胺),研究其对电解锰的影响,结果表明:硫氢酸铵对电极表面的反应过程有抑制作用,降低电流效率;而聚丙烯酰胺与硫脲具有协同作用,可以降低能耗和提升产品品质。

析氢反应在锰电解过程中是不可避免的。目前,亚硫酸铵对锰电解过程的机理影响报道比较少。本文以亚硫酸铵为新型无硒添加剂,研究其对锰电解反应和析氢反应的影响,为设计无硒添加剂提供理论依据。

1 试验

1.1 试剂与仪器

分析纯试剂:硫酸锰、硫酸铵、亚硫酸铵、氨水等。水为去离子水。电解液由硫酸锰、硫酸铵的混合溶液加入亚硫酸铵后用氨水调pH=7.0配制^[13-14]。除特殊说明外,电解液浓度均为(g/L):Mn²⁺ 35、(NH₄)₂SO₄ 120。

仪器设备:HH-W420/W600型恒温水浴锅、P6107-C型电子天平、B6275-01型酸度计、101-1BS型恒温鼓风干燥箱、WYJ-15V10A智能直流稳压电源、CHI660B电化学工作站^[13]。

1.2 电化学测试

在三电极体系在电化学工作站进行电化学试验。不锈钢电极为工作电极,工作面积0.5 cm²,辅助电极为Pb-Sb-Sn-Ag四元合金电极,工作面积3 cm²,参比电极采用饱和Hg/Hg₂SO₄电极。先用

1 500~2 000目的金相砂纸打磨电极,再依次用去离子水和无水乙醇超声清洗,真空干燥箱中充分干燥备用。

1.3 电解试验

电解试验阳极为Pb-Sb-Sn-Ag四元合金,阴极为有效面积52 cm²的不锈钢板^[15-17],具体操作过程参见文献^[14]。电解时间6 h,温度采用水浴锅控制,用5%的重铬酸钾对得到的金属锰进行钝化后再水洗,70℃烘干,称重。电流效率计算公式见文献^[8]。

2 结果与讨论

2.1 添加剂对锰沉积的阴极电化学影响

图1为不同添加剂在相同电解条件下的循环伏安曲线。析氢和锰沉积反应在电解时是相互竞争关系^[18]。由图1可看出:在不含添加剂条件下,氢气的开始析出电位在a点附近,约为-0.95 V^[19]。加入添加剂后,SeO₂、亚硫酸铵在阴极上分别还原成Se和S,产生析氢超电压,循环伏安曲线上均出现明显的电沉积锰平台。当添加剂为亚硫酸铵时,其析氢电位c点明显较SeO₂为添加剂时的b点负移,析氢电流明显减小,从而直流电耗也减小,表明亚硫酸铵抑制析氢反应更明显。但是SeO₂可以增大阴极的极化度,对锰沉积的促进作用更明显,而亚硫酸铵的析氢还原峰与锰沉积峰区分度小。

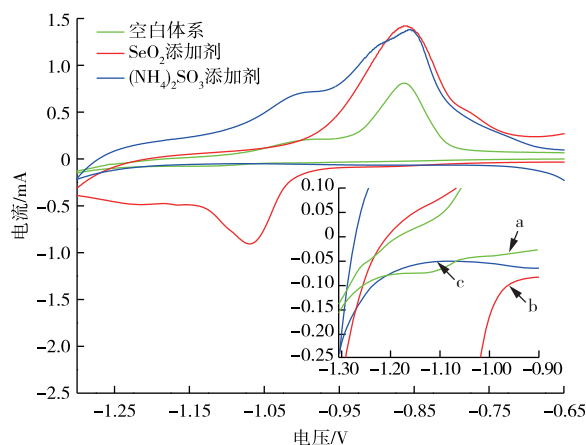


图1 不同添加剂时的循环伏安曲线

Fig. 1 Cyclic voltammetry curves for different additives

2.2 亚硫酸铵浓度对析氢过程的影响

不同亚硫酸铵浓度的循环伏安曲线如图2所示。从图2可见,3种浓度下的阴极电流均随着扫描电位负移快速增大。当加入不同浓度的亚硫酸铵时,电极表面的电流均减小,说明随着亚硫酸铵浓度的增大,对析氢反应的抑制效果越好。

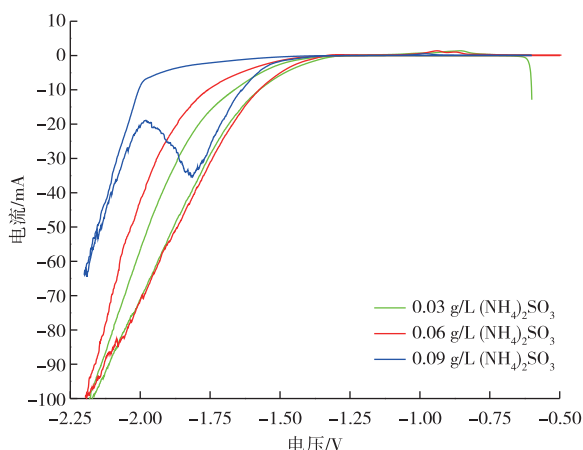


图2 不同亚硫酸铵浓度时的循环伏安曲线

Fig. 2 Cyclic voltammetry curves for different ammonium sulfite concentrations

在电解液中存在 NH_4^+ 和 SO_3^{2-} 的电离平衡, 而亚硫酸铵溶于水后呈碱性, 可以减少溶液中 H^+ 的浓度, 从而具有抑制析氢的作用。但亚硫酸铵添加量分别为 0.03 g/L 和 0.06 g/L 时的还原峰值无明显的区别, 而在电解试验中, 该两种浓度下的电流效率都低于 60%^[14], 而亚硫酸铵浓度为 0.09 g/L 时的电流效率高达 67.41%。说明该亚硫酸铵浓度为 0.03 g/L 和 0.06 g/L 时对析氢反应的抑制效果没有 0.09 g/L 时的大。

图3显示了不同浓度的亚硫酸铵添加剂对阴极极化性能的影响。对比3条阴极极化曲线, 随着亚硫酸铵浓度的增加, 其氢气析出电位明显负移。由图3可看出, 当亚硫酸铵浓度为 0.06 g/L 时, 在不锈钢电极上锰的开始析出电位为 -1.4 V 左右, 随后

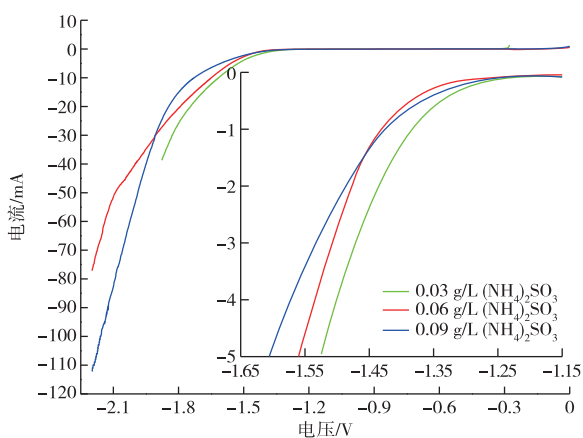


图3 不同亚硫酸铵浓度时的阴极极化性能

Fig. 3 Cathodic polarization curves at different ammonium sulfite concentrations

发生锰的还原反应, 并与析氢反应形成竞争关系。随着添加剂浓度的增加, 极化曲线后半段的斜率逐渐增大, 说明对锰的析出有促进作用。

2.3 亚硫酸铵对锰沉积的影响

在单因素试验中^[14]确定的最佳锰沉积条件后, 进行了3次综合试验, 锰沉积质量分别为 3.16、3.25、3.23 g, 平均 3.22 g; 锰沉积电流效率分别为 66.30%、68.19%、67.77%, 平均 67.42%。验证试验结果表明: 最佳锰沉积条件下平均锰沉积电流效率为 67.42%, 最高可达 68.19%。

2.4 SeO_2 与 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ 对电流效率的影响

计算结果表明, 0.03 g/L 的 SeO_2 与 0.12 g/L 的 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ 两种添加剂对锰沉积过程的电流效率分别为 70%^[20] 和 67.42%。可看出, 当 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ 为 0.12 g/L 时(浓度为 SeO_2 的 4 倍), 电流效率高达 67.42%, 仅比以 SeO_2 为添加剂时锰的沉积效率低 2.58 个百分点, 因此 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ 有望成为替代 SeO_2 的添加剂。

2.5 亚硫酸铵对沉积锰形貌的影响

为了考察 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ 添加剂对沉积锰的表面形貌的影响, 对产品进行 SEM 分析。从图4的 SEM 形貌可见, 在 $\text{MnSO}_4-(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 溶液中加入 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ 添加剂后, 锰是以不规则的小颗粒形式沉积, 并聚集成球状大颗粒(锰团簇)。球状大颗粒之间的结合不紧密, 分界明显; 而小颗粒之间就相对规则一点, 结合比较紧密。从图4中可看出不同粒径的团簇交替堆积, 表明沉积的锰结合较为紧密。

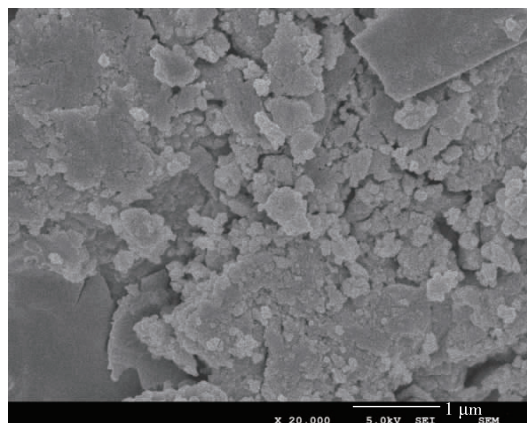
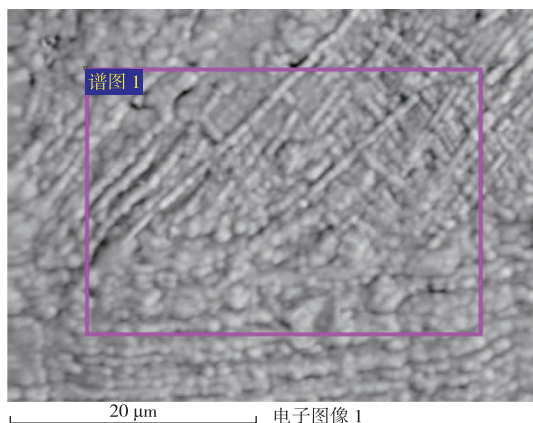


图4 $\text{MnSO}_4-(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4-(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ 体系中电解锰片的 SEM 形貌

Fig. 4 SEM image of electrolytic manganese sheets in $\text{MnSO}_4-(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4-(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ system

图5是沉积锰的区域能谱图,从图5可看出,不同粒径的条柱状交替堆积,紧密沉积结合在一起。并且这块区域沉积锰的纯度达到了100%,这



是相当可观的结果。在后期的试验研究中,若能使大部分或全部达到这样的效果,就可以生产高纯锰。

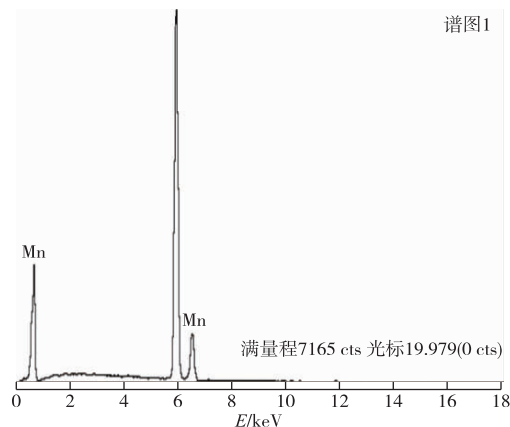


图5 $\text{MnSO}_4\text{-(NH}_4)_2\text{SO}_4\text{-(NH}_4)_2\text{SO}_3$ 体系中电解锰片的能谱图

Fig. 5 Energy spectrum of electrolytic manganese sheets in $\text{MnSO}_4\text{-(NH}_4)_2\text{SO}_4\text{-(NH}_4)_2\text{SO}_3$ system

3 结论

1)在不锈钢阴极表面,传统三电极体系中锰沉积的起始电位为 -1.40 V ,而氢的析出起始电位为 -0.95 V ,析氢反应在锰电解过程中是不可避免的。

2)亚硫酸铵添加剂对析氢反应具有明显的抑制作用,可减小直流电耗。

3)当 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ 用量为 SeO_2 的4倍时,锰的沉积电流效率高达67.42%, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ 有望成为替代 SeO_2 的添加剂。

4)在沉积锰的小区域能谱图中,能捕捉到100%的纯度,利于后期高纯锰的研发。

参考文献

- [1] 陶长元,刘作华,范兴. 电解锰节能减排理论与工程应用[M]. 重庆:重庆大学出版社,2018:1-2.
TAO C Y, LIU Z H, FAN X. Theory and engineering application of energy conservation and emission reduction in electrolytic manganese[M]. Chongqing: Chongqing University Press, 2018:1-2.
- [2] 谭柱中,梅光贵,李维健. 锰冶金学[M]. 长沙:中南大学出版社,2004:315-322.
TAN Z Z, MEI G G, LI W J. Metallurgy of manganese[M]. Changsha: Central South University Press, 2004:315-322.
- [3] FAN X, XI S Y, SUN D G, et al. Mn-Se interaction at the cathode interface during the electrolytic-manganese process[J]. Hydrometallurgy, 2012, 127/128: 24-29.
- [4] LEWIS I E, SCAIFE P H, SWINKELS D A J. Electrolytic manganese metal from chloride electrolytes. II: effect

of additives[J]. Journal of Applied Electrochemistry, 1976, 6(5): 453-462.

- [5] MEHDI Y, HORNICK J L, ISTASSE L, et al. Selenium in the environment, metabolism and involvement in body function[J]. Molecules, 2013, 18: 3292-3311.
- [6] VINCETI M, WEI E T, MALAGOLI C, et al. Adverse health effects of selenium in humans[J]. Reviews on Environmental Health, 2001, 16(4): 233-252.
- [7] EDELMAN P. Environmental and workplace contamination in the semiconductor industry: implications for future health of the workforce and community[J]. Environmental Health Perspectives, 1990, 86: 291. DOI: 10.1289/ehp.9086291.
- [8] 朱华,郑凡,祝佳丽,等. 几种添加剂对锰沉积过程的作用机理[J]. 武汉大学学报(理学版), 2017, 63(1): 75-80.
ZHU H, ZHENG F, ZHU J L, et al. Roles of several additives in the manganese electrodeposition [J]. Journal of Wuhan University (Natural Science Edition), 2017, 63(1): 75-80.
- [9] 刘兵. 电解锰复合添加剂的实验研究[D]. 重庆:重庆大学, 2009.
LIU B. Study on compound additive of electrolytic manganese[D]. Chongqing: Chongqing University, 2009.
- [10] 田熙科,杨超,田熙学,等. 环保高效电解无硒金属锰用添加剂及其制备方法:CN101260538A[P]. 2008-09-10.
TIAN X K, YANG C, TIAN X X, et al. Additives and preparation methods for environmentally friendly and efficient electrolysis of selenium free metal manganese: CN101260538A[P]. 2008-09-10.

- [11] 杨超,田熙科,田熙学,等.一种用于电解锰生产的有机添加剂及其制备方法;CN101717958A[P].2010-06-02.
YANG C, TIAN X K, TIAN X X, et al. An organic additive for electrolytic manganese production and its preparation method;CN101717958A[P].2010-06-02.
- [12] 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.
- [13] 叶昌美,李武斌,黄健,等.1-丁基-3-甲基咪唑对电沉积锰的影响[J].有色金属(冶炼部分),2022(12):29-33.
YE C M, LI W B, HUANG J, et al. Effects of 1-butyl-3-methylimidazole on electrolytic manganese[J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2022(12):29-33.
- [14] 叶昌美,黄健,李武斌,等.亚硫酸铵在电沉积锰工艺中的作用[J].湿法冶金,2022,41(4):351-354.
YE C M, HUANG J, LI W B, et al. Study on process conditions of ammonium sulfite in electrolytic manganese metal[J]. Hydrometallurgy of China, 2022, 41(4):351-354.
- [15] 唐敏.电解锰复合添加剂的试验研究[D].重庆:重庆大学,2010.
TANG M. Study on compound additive of electrolytic manganese[D]. Chongqing:Chongqing University,2010.
- [16] 习苏芸.电解锰电极过程机理的研究[D].重庆:重庆大学,2012.
XI S Y. Study on the mechanism of electrode process in the electrolytic manganese system [D]. Chongqing: Chongqing University,2012.
- [17] 陈胜,陈步明,冷和,等.电解锰节能措施的研究现状[J].中国有色冶金,2019,48(3):29-33.
CHEN S, CHEN B M, LENG H, et al. Study on energy-saving measures for electrolytic manganese[J]. China Nonferrous Metallurgy, 2019, 48(3):29-33.
- [18] 周元敏,梅光贵.电解金属锰阴、阳极过程的电化学反应及提高电流效率的探讨[J].中国锰业,2001,19(1):19-21.
ZHOU Y M, MEI G G. Study on the cathode and anode electrochemical reaction & increase current efficiency from electrolyzing manganese[J]. China's Manganese Industry, 2001, 19(1):19-21.
- [19] 刘伟,陈上,李长安,等.电解锰生产复合添加剂的研究[J].应用化工,2013,42(8):1457-1460.
LIU W, CHEN S, LI C A, et al. Study on combined additive for the manufacture of electrolytic manganese[J]. Applied Chemical Industry, 2013, 42(8):1457-1460.
- [20] 刘伟,陈上,李长安,等.5-氨基四氮唑存在下的锰电沉积行为[J].中国有色金属学报,2014,24(2):484-490.
LIU W, CHEN S, LI C A, et al. Electrodeposition behavior of manganese in presence of 5-amino-1H-tetrazole[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2014, 24(2):484-490.