

# 从 $\text{MnCl}_2\text{-NH}_4\text{Cl-H}_2\text{SeO}_3$ 体系 制备电解锰的研究 实验室中槽和扩大槽规模

郑一雄

张其昕

(华侨大学)

(福建师范大学)

**摘要** 采用2.75L实验室中槽和60L扩大槽规模,从 $\text{MnCl}_2\text{-NH}_4\text{Cl-H}_2\text{SeO}_3$ 体系制备电解锰.其中扩大槽试验稳定槽压为3.60-3.65V,电流效率87.25%,与 $\text{MnSO}_4$ 体系比较可节省电耗50-55%.阳极产生少量 $\text{Cl}_2$ ,仅占阳极产物理论总量的0.768%,达到国标GBJ4-73要求.

**关键词** 锰,电解,氯化锰,氯

## 0 引言

与目前仍采用的传统的 $\text{MnSO}_4\text{-(NH}_4)_2\text{SO}_4$ 法生产电解金属锰比较,从 $\text{MnCl}_2\text{-NH}_4\text{Cl}$ 溶液制备电解金属锰具有三个优点<sup>[1-4]</sup>. (1)槽压低,可有效地降低电耗. (2)可用高阴极电流密度得到密度大的厚锰片,易于在炼特殊钢时加于钢水中使用,同时高电流密度导致每槽更高的生产能力而降低投资. (3)采用高锰浓度可减少溶液制备车间大小及泵的数量.缺点是采用的石墨阳极易损耗和阳极室有 $\text{Cl}_2$ 产生造成污染,所以迄今未实现工业化生产.

综述前人的研究可知从 $\text{MnCl}_2$ 体系制备电解锰的研究尚停留在小型烧杯电解槽规模,电解时间也短,距离工业化生产实际情况较远.为此,我们采用实验室中槽(2.75L)和扩大槽(60L)规模,成功地从 $\text{MnCl}_2\text{-NH}_4\text{Cl-H}_2\text{SeO}_3$ 体系制备出电解锰,解决了阳极副产物 $\text{Cl}_2$ 的问题.解决阳极问题的详见文[5]报道.

## 1 实验部分

### 1.1 中槽试验

本文1992-04-16收到.

1.1.1 电解 由聚氯乙烯硬塑板制成的隔膜电解槽包括三个阳极室和二一个阴极室,阴极室用帆布隔膜包住,电解槽容量2.75L。电解过程中由高位槽向阴极室连续补液,废液从阳极室排出,以维持电解液组成基本恒定。设计恒温系统以控制阳极液温度。电解液组成为 $1\text{M MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $120\text{g} \cdot \text{L}^{-1} \text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $0.05\text{g} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SeO}_3$ , 初始阳极液酸度用盐酸调节至所需值,电解过程中阴极液 pH 值用 $1:3 \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  调控在6—7,补液流速 $0.25\text{L} \cdot \text{h}^{-1}$ ,阳极液温度 $25^\circ\text{C}$ 。阴极材料用1Cr 18Ni 9Ti 不锈钢板,阳极材料用吉林201厂生产的石墨板。阳极浸入液面部分的规格是 $0.06 \times 0.019 \times 0.008\text{m}$ (高 $\times$ 宽 $\times$ 厚),阴极浸入液面部分的规格是 $0.063 \times 0.024 \times 0.001\text{m}$ (高 $\times$ 宽 $\times$ 厚),阴阳极间距0.05m,阳极电流密度 $500\text{A} \cdot \text{m}^{-2}$ ,阴极电流密度 $825\text{A} \cdot \text{m}^{-2}$ 。电解电流5A,电解时间6h。不锈钢阴极经边角磨圆、金相砂纸磨光、酒精擦洗、0.4%  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  溶液中浸20min后,带电入槽。产品后处理:在不断电的情况下取出阴极,立即浸入3%  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  溶液中,取出用水洗涤,再于 $60 \sim 70^\circ\text{C}$ 温水中浸泡0.5h,取出晾干。

1.1.2 阳极放  $\text{Cl}_2$  量的测定 电解槽置于有机玻璃盒中,密封之,电解开始直到结束用真空泵将所产生的  $\text{Cl}_2$  抽出。抽出的  $\text{Cl}_2$  依次导入三个各装0.4L、0.2L、0.2L的10% KI的吸收瓶中,用标准  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  溶液滴定所析出的  $\text{I}_2$ ,经换算得到放  $\text{Cl}_2$  总量。

## 1.2 扩大槽试验

1.2.1 电解 塑料电解槽 $0.483 \times 0.327 \times 0.440\text{m}$ (长 $\times$ 宽 $\times$ 高),含四个阳极室和三个阴极室。四个阳极室分别用帆布隔膜包住,其底部均与电解槽假底连通。槽内假底高0.09m,电解槽容量60升。由高位槽向阴极室连续补液,废液由阳极室经假底排出。底液组成: $0.8\text{M MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $130\text{g} \cdot \text{L}^{-1} \text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $0.08\text{g} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SeO}_3$ 。补液组成: $1\text{M MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $126\text{g} \cdot \text{L}^{-1} \text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $0.08\text{g} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SeO}_3$ 。电解过程中用 $1:3$ 氨水调控阴极液 pH 为5—6,补液流速 $3\text{L} \cdot \text{h}^{-1}$ ,阴极液温度 $34 \pm 2^\circ\text{C}$ 。阳极材料用吉林201厂生产的石墨板,浸入溶液部分为 $0.160 \times 0.090 \times 0.019\text{m}$ (高 $\times$ 宽 $\times$ 厚),阳极电流密度 $536\text{A} \cdot \text{m}^{-2}$ 。阴极材料用1Cr 18Ni 9Ti 不锈钢板,浸入溶液部分为 $0.160 \times 0.120 \times 0.001\text{m}$ (高 $\times$ 宽 $\times$ 厚),阴极电流密度 $700\text{A} \cdot \text{m}^{-2}$ 。异极间距0.05m。不锈钢阴极片经电抛光后,水洗,于0.4%  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  溶液浸泡,小电流(约20A)带电入槽。电解电流80A,第一轮电解24h后取出阴极,同时放入新的阴极片继续进行第二轮电解,时间24h。

1.2.2 阳极放  $\text{Cl}_2$  量的测定 在电解过程中,对阳极室进行间歇抽气,每次20min,抽出的含氯的氮气依次通入装有0.4L与0.2L 10% KI的吸收瓶中,用标准  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  溶液滴定所析出的  $\text{I}_2$ ,测算出20min内的放  $\text{Cl}_2$  量,停止抽气时,阳极所产生的气体经导气管放空。

## 2 实验结果与讨论

### 2.1 中槽试验

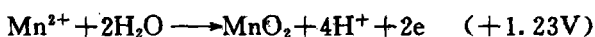
2.1.1 槽压 见图1。(1)阳极液酸度越大,槽电压越低。(2)对应于阳极液起始酸度较低的a、b曲线,电解过程中槽电压下降趋势较大,这是因为电解过程中阳极液酸度逐渐增大的表现。(3)当起始酸度为 $0.52\text{M}$ 时,槽电压稳定在 $3.55 \sim 3.57\text{V}$ ,这是因为电解过程中阳极液酸度变化较小的结果。

2.1.2 电能消耗 电能消耗以生产每公斤金属锰所需的电能计。取图1中槽压较稳定的(C)情形为例来计算电能消耗。已知电流5A,电解时间6.3h,平均槽压 $3.56\text{V}$ ,产品Mn重 $26.77\text{g}$ 。

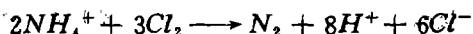
电能消耗  $= (5 \times 6.3 \times 3.56) / 26.77 = 4.19 \text{ KWh} \cdot \text{kg}^{-1}$ . 此结果比工业上采用  $\text{MnSO}_4$  体系生产电解金属锰的电耗 ( $8-9 \text{ KWh} \cdot \text{kg}^{-1}$ ) 低<sup>[6]</sup>, 也比 Lewis. 等报道<sup>[1]</sup> 以  $\text{SO}_2$  (0.2%) 为添加剂从  $\text{MnCl}_2$  体系制备电解金属锰的电耗 ( $6 \text{ KWh} \cdot \text{kg}^{-1}$ ) 低.

2.1.3 电流效率 实验得到的电流效率为  $82-85\%$ . 工业上采用  $\text{MnSO}_4$  体系生产电解金属锰的电流效率仅为  $60-65\%$ . 在  $\text{MnCl}_2$  体系中以  $0.2\%$   $\text{SO}_2$  为添加剂时电流效率可达  $65-70\%$ <sup>[1]</sup>. 可见以  $\text{H}_2\text{SeO}_3$  代替  $\text{SO}_2$  作为添加剂可有效地提高电流效率.

2.1.4 阳极放  $\text{Cl}_2$  总量与阳极液酸度的关系 在含  $\text{NH}_4\text{Cl}$  的  $\text{MnCl}_2$  体系中制备电解金属锰可能发生的阳极反应和相应的标准电极电势如下 ( $25^\circ\text{C}$ )<sup>[6]</sup>.



由于阳极  $\text{NH}_4^+$  电化学的过电位及高  $\text{H}^+$  浓度, 使得  $\text{Cl}^-$  电氧化到  $\text{Cl}_2$  是阳极主反应, 当  $\text{Cl}_2$  是阳极主产物时, 与  $\text{NH}_4^+$  按下式反应



所以  $\text{N}_2$  是观察到的阳极产物, 但仍有少量  $\text{Cl}_2$  放出, 实验所要测的就是这部分  $\text{Cl}_2$ . 实验结果见表1.

表1 不同阳极液酸度下的放  $\text{Cl}_2$  总量

阳极液酸度 (M)	0.33	0.47	0.65	0.88
放 $\text{Cl}_2$ 总量 (mmol)	1.77	2.53	3.35	3.75

放  $\text{Cl}_2$  总量若以占阳极理论产物总量的百分比来计算则有图2, 计算式为:  $\text{Cl}_2\% = \text{Cl}_2 \text{ 总量} / (It/F)$ , 式中  $I$  为电解电流,  $t$  为电解时间,  $F$  为法拉第常数. 由图2可知,  $\text{Cl}_2\%$  随阳极液酸度增大而增大, 当酸度在  $0.3-0.9 \text{ M}$  之间, 阳极放  $\text{N}_2$  中含  $\text{Cl}_2$  在  $0.3\%-0.7\%$ .

## 2.2 扩大槽试验

2.2.1 槽压随电解时间的变化 从图3可以看出, 与第一轮电解比较, 第二轮电解槽电压变化很小, 基本稳定在  $3.60-3.65\text{V}$ , 因此, 只有第二轮电解取得的数据才能反映出扩大槽试验的结果.

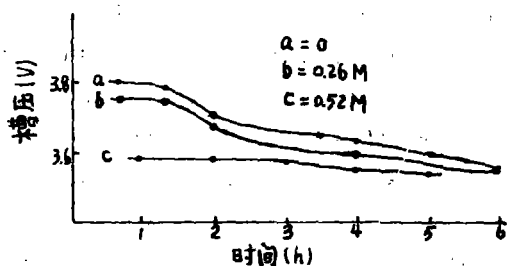


图1 电解过程中槽压的变化

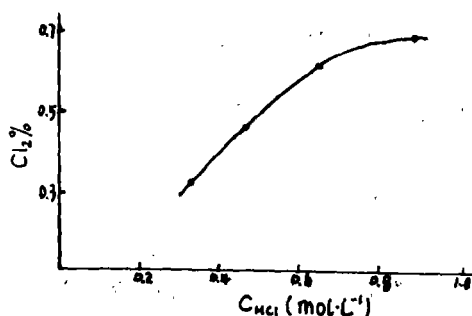


图2  $\text{Cl}_2\%$  与阳极液酸度关系

2.2.2 电流效率 第二轮电解的电流效率为87.25%，比中槽结果高，这是由于电解液中  $\text{H}_2\text{SeO}_3$  浓度更高 ( $0.08\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ) 所致。 $\text{H}_2\text{SeO}_3$  浓度越高，电流效率也越高，但过高的  $\text{H}_2\text{SeO}_3$  浓度可能导致阴极产品锰中混入 Se。

2.2.3 电能消耗 以条件稳定的第二轮电解为例计算得到电能消耗为  $4.04\text{KWh}\cdot\text{kg}^{-1}$ ，与中槽结果比较，由于电流效率增大，电耗亦稍降低。与工业上采用  $\text{MnSO}_4$  体系生产电解锰的电耗 ( $8\text{--}9\text{KWh}\cdot\text{kg}^{-1}$ ) 比较，可节省电能 50—55%。可见，从  $\text{MnCl}_2$  体系制备电解金属锰若能实现工业化生产，其经济效益将是十分显著的。

2.2.4 放  $\text{Cl}_2$  总量的测算 第二轮电解时间 1460min，产品锰重  $1.7545\text{kg}$ 。实验测  $\text{Cl}_2$  结果见图4。图中参数  $n$  是为作图需要引入的，对应于第二轮电解“ $n\times 20$ 至  $(n+1)\times 20\text{min}$ ”这段时间间歇。由表2作图得图4，据内插法可近似求得参数  $n=0, 1, 2, 3, \dots, 72$  时的各放  $\text{Cl}_2$  量，累加起来即为第二轮电解的总放  $\text{Cl}_2$  量  $280.6\text{mmol}$ ，占阳极产物理论总量的 0.768%。

第二轮电解过程中，阳极液酸度稳定在约  $1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  (表2)，与中槽结果 (图2) 比较，发现当酸度为  $1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  时，扩大槽  $\text{Cl}_2\%$  与中槽  $\text{Cl}_2\%$  很接近。

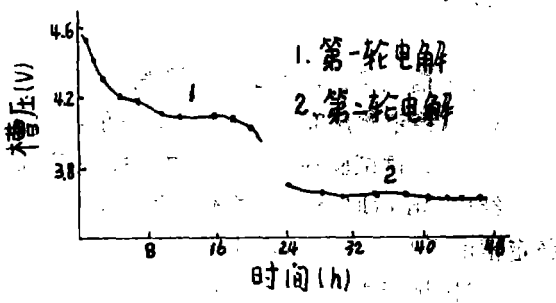


图3 电解过程中槽压的变化

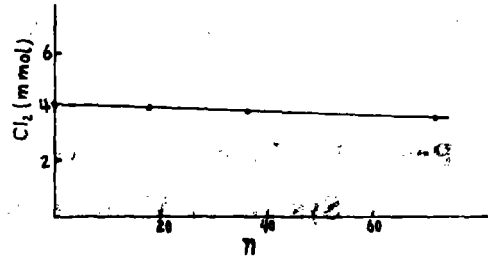


图4 第二轮电解的间歇放  $\text{Cl}_2$  量

表2 第二轮电解，时间与阳极液酸度

电解时间(h)	0	6	12	24
放阳极液酸度( $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ )	1.0343	1.0277	1.0332	1.0290

若以生产每  $\text{kg}$  电解金属锰计放  $\text{Cl}_2$  量，则为  $0.0114\text{kg Cl}_2/\text{kg Mn}$ 。对于一个年产1000t 的中型电解锰厂，若每年连续电解300d，则  $\text{Cl}_2$  排放量为  $1.58\text{kg}\cdot\text{h}^{-1}$ 。根据国家《工业“三废”排放试行标准》GBJ4—73的要求，当排气筒高度为20m 时， $\text{Cl}_2$  允许排放量为  $2.8\text{kg}\cdot\text{h}^{-1}$ 。因此，阳极产生的少量  $\text{Cl}_2$  可直接放空。考虑到  $\text{Cl}_2$  比重大，在工厂区周围扩散速度慢，为更好地改善工厂环境条件，可使  $\text{Cl}_2$  出口经过吸收塔 (塔中滴流有石灰乳或工业  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  溶液) 作简单处理后放空。

### 3 结论

(1)中槽电解试验在2.75L隔膜槽进行,电解电流5A,电解时间6h,其阴极电流效率可达82—85%,稳定槽压3.55—3.60V,电耗为4.19KWh·kg<sup>-1</sup>。

(2)扩大槽试验在60L隔膜电解槽进行,通电流80A,进行两轮共48h的电解。结果表明电解要经历24h后取得的数据才能真正反映扩大槽试验的结果。其阴极电流效率可达87.25%,稳定槽电压3.60—3.65V,电耗4.04KWh·kg<sup>-1</sup>。

(3)阳极产生少量氯气,仅占阳极产物理论总量的0.768%,达国家《工业“三废”排放试行标准》GBJ4-73的要求。

(4)与工业上采用MnSO<sub>4</sub>体系生产电解锰比较,可以节省电耗50—55%。

### 参 考 文 献

[1] Lewis, J. E., et al., *J. Applied Electrochem.*, 6(1976), 199-209.

[2] Qazi, M. A., et al., *J. Electrochem. Soc.*, 118(1971), 548,

[3] 张其昕等,福建师范大学学报(自然科学版),2(1981),73-80.

[4] 陈安等,福建师范大学学报(自然科学版),4,3(1988),54-62.

[5] 郑一雄等,华侨大学学报(自然科学版),2(1992),204-209.

## Preparing Electrolytic Manganese from MnCl<sub>2</sub>-NH<sub>4</sub>Cl-H<sub>2</sub>SeO<sub>3</sub> System in Medium and Large Electrolyzing Cells

Zheng Yixiong

(Huaqiao University)

Zhang Qixin

(Fujian Teachers' University)

**Abstract** For preparing electrolytic manganese from MnCl<sub>2</sub>-NH<sub>4</sub>Cl-H<sub>2</sub>SeO<sub>3</sub> system in a laboratory, the authors made use of a medium (2.75L) electrolyzing cell and a large (60 L) one. With a large cell, a lower cell voltage (3.60—3.65V) and a higher current efficiency (87.25%) can be obtained; and the power consumption can be reduced by 50—55% as compared with that from MnSO<sub>4</sub> system. The small amount of chlorine formed at the anode equals to 0.768% of total anodic products estimated theoretically.

**Key words** manganese, electrolysis, manganese chloride, chlorine