

用 PbO_2/Ti 作阳极从 MnCl_2 体系制备电解锰(Ⅱ)*

郑一雄^① 柯伙钊^②

(^①华侨大学应用化学系, 泉州 362011; ^② 福建医药学校, 福州 350002)

摘要 研究用钛基二氧化铅(PbO_2/Ti)作阳极,从 MnCl_2 体系制备电解锰的方法. 该法克服了用石墨阳极的缺点,并具有可使用更高阳极电流密度以及控制没有阳极泥产生的等优点.

关键词 电解金属锰,钛基二氧化铅,氯化锰,二氧化铅

分类号 TF 111.521

我们在文[1]报道了可用于 MnCl_2 体系制备电解金属锰的新型钛基二氧化铅电极的研制方法及其特性,以求代替传统上使用的极易损耗的石墨阳极. 本文作为续篇,报道用钛基二氧化铅(PbO_2/Ti)作阳极从 MnCl_2 体系制备电解金属锰的试验结果.

1 实验部分

1.1 电解装置

塑料电解槽包括3个阳极室和2个阴极室,每个阴极室实际装液0.425 L,用帆布作隔膜,3个连通的阳极室装液量共1.9 L. 电解槽总容量为2.75 L. 设计恒温系统以控制阳极液温度恒定. 从高位槽向阴极室连续补充新液,废液从阳极室排出,以维持电解液组成基本恒定. 采用稳压直流电源电解(经库仑计校正),槽电压、阳极电位用数字电压表测量,以饱和甘汞电极(SCE)为参比电极.

1.2 电解条件

电解液组成为 $0.9 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $2.24 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NH}_4\text{Cl}$, $3.88 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SeO}_3$, 初始阳极液酸度用盐配调节至所需值. 电解过程中用1:3的氨水调节阴极液pH值6~7,补液速度 $0.3 \sim 0.4 \text{ L} \cdot \text{h}^{-1}$, 阳极电流密度通过调整电极浸没在溶液中的面积而得到所需值,阴极电流密度 $700 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$, 阴阳极间距0.05 m. 电解电流4 A, 电解时间10 h. 阳极材料用 PbO_2/Ti 电极, 阴极材料用1Cr18Ni9Ti不锈钢板. 不锈钢板经边角磨圆、金相砂纸磨光、酒精擦洗、 $0.033 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Na}_2\text{SiO}_3$ 溶液浸20 min后,带电入槽进行电解.

1.3 产品后处理

在不断电的情况下取出阴极,立即浸入 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 溶液中,取出用水洗涤,再

* 本文1996-05-04收到;福建省自然科学基金资助项目

于 $60\sim 70\text{ }^\circ\text{C}$ 温水中浸洗 0.5 h , 取出晾干即为电解锰产品。

1.4 阳极泥

电解结束后, 将阳极泥水洗、过滤、于 $110\text{ }^\circ\text{C}$ 左右烘至恒重。

1.5 测定方法

用原子火焰吸收光谱法测定溶液中 Pb^{2+} 的浓度和产品 Mn 中 Pb , Fe 的含量。

2 结果与讨论

2.1 Na_2SiO_3 浓度的选择

不锈钢阴极片在电解前必须经过 Na_2SiO_3 处理, 使得产品锰片易从阴极上剥离。实验结果表明, 适宜的 Na_2SiO_3 浓度为 $0.033\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 可获得平滑光亮的银白色锰片, 且易剥离; 而低于 $0.033\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 锰片较难剥离; 高于 $0.033\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 产品出现脱、卷皮及较多瘤晶。

2.2 阳极电位

2.2.1 阳极液酸度与阳极电位的关系 选择补液速度 $0.3\text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$, 阳极液温度 $35\text{ }^\circ\text{C}$, 阳极电流密度 ($i_{\text{阳}}$) 为 $500\text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$, 调整不同初始阳极液酸度, 电解过程中阳极液酸度 (C) 和阳极电位 (E) 的变化如图1, 2所示。图中的曲线1~5分别代表初始阳极液酸度 ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$) 为 $0, 0.22, 0.42, 0.50, 0.65$ 。

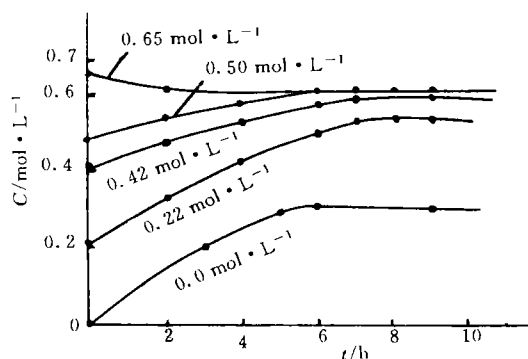


图1 电解过程中阳极液酸度

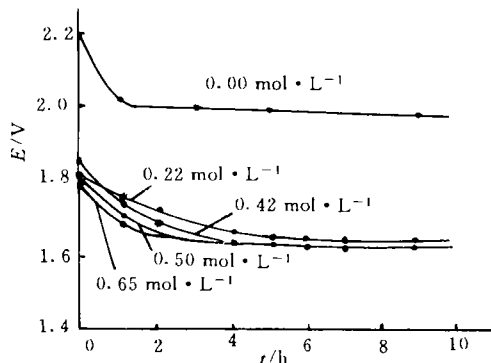


图2 电解过程中阳极电位

可以看出, 要维持阳极电位在 1.62 V 左右, 必须控制阳极液酸度在 $0.54\sim 0.62\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 之间, 若初始阳极液酸度 C_0 大于 $0.22\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 即可做到。

2.2.2 阳极电流密度与阳极电位的关系 如图3所示, 所取数据均为电解 6 h 后的稳定值, 补液流速为 $0.3\text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$, 阳极液温度 $35\text{ }^\circ\text{C}$, 稳定阳极液酸度 $0.62\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。阳极电位随阳极电流密度的增大而增大, 但变化幅度不大。若取阳极电流密度 $500\sim 900\text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$, 则阳极电位为 $1.62\sim 1.67\text{ V}(\text{Vs}\cdot\text{SCE})$, 此时槽电压为 $3.6\sim 3.8\text{ V}$ 。

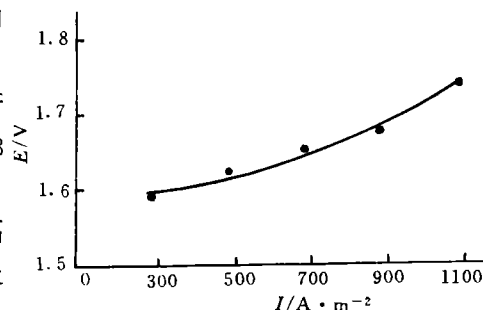


图3 阳极电流密度与阳极电位的关系

2.3 电流效率

列出 6 次电解的电流效率(η)如表 1 所示.

表 1 6 次电解的电流效率

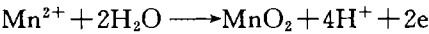
编号	1	2	3	4	5	6	平均
$\eta/(%)$	82.30	81.66	81.99	81.00	81.52	81.82	81.72

2.4 电能消耗

已知电流为 4 A, 电解时间 10 h, 槽压 3.60 V, 并取上述电流效率平均值为例计算得到电能消耗为 $4.30 \text{ kWh} \cdot \text{kg}^{-1}$. 此结果与文[2]所报道用石墨作阳极从 MnCl_2 体系制备电解锰的电耗($4.10 \text{ kWh} \cdot \text{kg}^{-1}$)相近.

2.5 阳极泥

2.5.1 酸度的影响 在阳极表面, 有可能发生 Mn^{2+} 的氧化反应



析出的疏松 MnO_2 脱落到电解槽底部即形成阳极泥. 据平衡移动原理, 阳极液酸度越高, MnO_2 析出量越少, 定量实验结果见图 4. 电解过程中的补液流速为 $0.3 \text{ L} \cdot \text{h}^{-1}$, 阳极液温度 $35 \text{ }^\circ\text{C}$, 阳极电流密度为 $500 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$, 电解时间 10 h, 电流 4 A. 可见, 当阳极液酸度大于 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 阳极泥重量可忽略不计.

2.5.2 电流密度的影响 从定性角度而言, 阳极电流密度越高, 阳极电位越大, 当阳极电位超过 Mn^{2+} 的电氧化析出电位时, 即有 MnO_2 析出形成阳极泥, 定时的研究结果见图 5. , 电解过程中的初液流速 $0.3 \text{ L} \cdot \text{h}^{-1}$, 阳极液初始酸度 $0.50 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 阳极液温度 $35 \text{ }^\circ\text{C}$. 可见当阳极电流密度保持在 $900 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$ 以下时, 将无阳极泥极出.

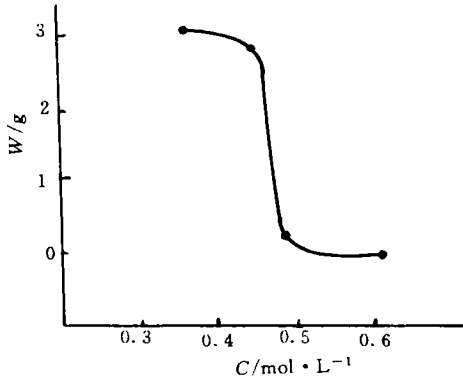


图 4 阳极泥质量 W 与酸度关系

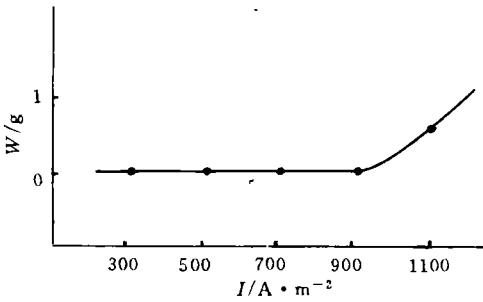


图 5 阳极泥质量 W 与 $i_{\text{阳}}$ 的关系

2.6 电解过程中阴极液 Pb^{2+} 浓度的变化

实验结果列于表 2. 电解过程中补液流速 $0.3 \text{ L} \cdot \text{h}^{-1}$, 阳极液温度 $35 \text{ }^\circ\text{C}$, 阳极电流密度 $500 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$, 初始阳极液酸度 $0.22 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 稳定阳极液酸度为 $0.54 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

表 2 电解过程中阴极液 Pb^{2+} 浓度 C_{Pb} 的变化

t/h	0	2	4	6	8
$C_{\text{Pb}}/\times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$	10.65	9.56	9.18	5.90	10.32

可见, 阴极液 Pb^{2+} 浓度很小, 在电解过程中没有增大.

2.7 产品锰中 Pb, Fe 含量

锰样品从表2对应的电解产品取得,实验结果如下: Pb 小于 $9.66 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$, Fe 小于 $8.95 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$, 可知产品锰中 Pb, Fe 含量不影响其质量.

3 结论

(1) 采用自制的 PbO_2/Ti 作阳极,成功地从 MnCl_2 体系进行了电解金属锰的制备,得出许多有关电解的优化条件.

(2) PbO_2/Ti 的阳极电位可保持在 $1.6 \sim 1.7 \text{ V} (\text{Vs} \cdot \text{SCE})$, 槽电压为 $3.6 \sim 3.8 \text{ V}$, 电流效率为 $81\% \sim 82.3\%$, 电能消耗小.

(3) 可使用高阳极电流密度,可控制电解酸度使无阳极泥生成.

(4) 产品金属锰为光亮均匀的沉积层,并易于从阴极上剥离.

鉴于以上所报道的结果,可以认为 PbO_2/Ti 作为 MnCl_2 溶液体系的阳极,制备电解金属锰是可行的.

参 考 文 献

- 1 郑一雄,张其昕. 用 PbO_2/Ti 作阳极从 MnCl_2 体系制备电解锰(Ⅰ). 华侨大学学报(自然科学版),1992,13(2):204~209
- 2 郑一雄,张其昕. 从 $\text{MnCl}_2\text{-NH}_4\text{Cl-H}_2\text{SeO}_3$ 体系制备电解锰的研究. 华侨大学学报(自然科学版),1993,14(3):322~336

Preparing Electrolytic Manganese from Manganous Chloride System by Applying Titanium-Base Lead Dioxide as Anode

Zheng Yixiong^① Ke Huozhao^②

(^① Dept. of Appl. Chem., Huaqiao Univ., 362011, Quanzhou; ^② Fujian Med. Sch., 350002, Fuzhou)

Abstract A methodological study is made on the preparation of electrolytic manganese from manganous chloride system. By applying titanium-base lead dioxide in place of graphite as anode, shortcomings caused by the latter can be overcome, a higher anode current density can be used, and the formation of anode mud can be controlled.

Keywords electrolytic manganese, titanium-base lead dioxide, lead dioxide, manganous chloride