

石墨基二氧化铅阳极的制备和应用^{*}

郑 | 雄

(华侨大学应用化学系, 泉州 362011)

摘要 报道可用于 MnCl_2 体系制备电解锰的石墨基二氧化铅电极的制备方法. 用该电极代替石墨作阳极, 可在 2.75 L 隔膜电解槽中成功地制备出优质电解锰; 同时具有电流效率高(80% ~ 82%)、槽压低(3.6 ~ 3.8 V)、能耗少(4.31 ~ 4.55 $\text{kWh} \cdot \text{kg}^{-1}$)、可使用高阳极电流密度(700 $\text{A} \cdot \text{m}^{-2}$)和阳极放氯量少的优点.

关键词 石墨基二氧化铅电极, 电解金属锰, 氯化锰, 阳极

分类号 TF 111.521

我们在文[1, 2]报道了以钛基二氧化铅电极代替石墨作阳极, 从 MnCl_2 体系制备电解金属锰的方法. 考虑到钛价格昂贵, 实现工业化时一次性投资大, 为降低生产投资, 本文将报道用石墨基二氧化铅作阳极, 从 MnCl_2 体系制备电解金属锰的试验结果.

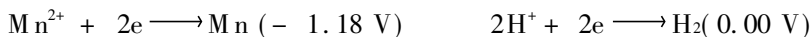
1 实验部分

1.1 PbO_2 /石墨的制备

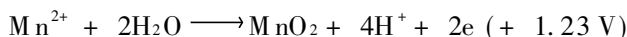
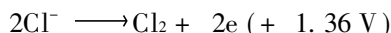
采用无隔膜电解槽, 阴极用圆棒石墨, 阳极基底用平板石墨, 电动搅拌器搅拌溶液. 电解液各组分 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, NaF 和初始 HNO_3 的浓度($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)分别为 0.91 ~ 1.06, 0.11 ~ 0.16, 0.012 ~ 0.019, 0.17. 电解过程中控制 pH 在 0.5 ~ 2.0, 镀液温度(60 ± 2), 阳极电流密度 $480 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$, 电解时间 6 h.

1.2 从 MnCl_2 体系制备电解锰

1.2.1 电解时阴阳极反应 在含 NH_4Cl 的 MnCl_2 体系中制备电解金属锰, 可能发生的阳极反应(25)和相应的标准电极电势为

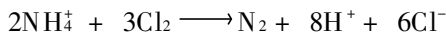


由于氢的过电位及阴极液 H^+ 低浓度($\text{pH} = 6 \sim 7$), 使得析出金属锰为阴极主反应. 可能发生的阳极反应(25)和相应的标准电极电势为



由于阳极 NH_4^+ 电氧化的过电位及较高的 H^+ 浓度, 使得 Cl^- 电氧化到 Cl_2 是阳极主反应. 当

Cl_2 是阳极主产物时, Cl_2 与 NH_4^+ 发生的反应为



因此, N_2 是观察到的阳极产物, 但仍有少量 Cl_2 放出.

1.2.2 电解装置和工艺条件 塑料电解槽包括三个阳极室和二用帆布隔膜包住的阴极室, 电解槽容量 2.75 L. 电解过程中从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. 电解液组成为 $0.81 \sim 1.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $2.06 \sim 2.62 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NH}_4\text{Cl}$, $3.88 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SeO}_3$. 电解过程中, 用 1:3 的 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 调节阴极液的 pH 在 6~7. 阳极液酸度用盐酸调节至 0.5 M. 补液流速 $0.3 \text{ L} \cdot \text{h}^{-1}$. 阴极电流密度 $700 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$, 阳极电流密度 $700 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$, 电解液温度 $(35 \pm 1)^\circ\text{C}$, 电解电流 5 A, 电解时间 10 h; 阴极为 1Cr18Ni9Ti 不锈钢板, 阳极为 PbO_2 /石墨电极.

1.2.3 阳极放 Cl_2 量的测定 电解槽置于有机玻璃盒中密封, 用 10% 的 KI 溶液吸收电解时所产生的 Cl_2 , 再用标准 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液滴定所析出的 I_2 , 经换算后得到放 Cl_2 量.

1.2.4 电解金属锰产品中的 Pb 和 Fe 含量的测定^[6] 用原子火焰吸收光谱法测定产品 Mn 中 Pb, Fe 含量.

2 结果与讨论

2.1 PbO_2 /石墨的制备

2.1.1 阳极电位和槽电压 多次试验得到的阳极电位稳定在 $1.35 \sim 1.50 \text{ V}(\text{VS} \cdot \text{SCE})$, 槽电压稳定在 $3.70 \sim 3.80 \text{ V}$. 由阳极电位按文 [1] 所述方法, 可推算得到 PbO_2 /石墨单位界面面积上的界面电阻为 $4.92 \sim 8.04 \Omega \cdot \text{cm}^{-2}$. 较小的阳极电位和界面电阻, 为该阳极用于 MnCl_2 体系制备电解金属锰时能保持较低槽压的优点, 创下有利条件.

2.1.2 PbO_2 镀层的扫描电子显微分析 从图 1 可以看出, PbO_2 沉积层十分致密, 无针孔存在, 当该阳极用于 MnCl_2 体系制备电解金属锰时, 无疑可防止石墨基底被腐蚀及镀层脱落现象, 从而提高其使用寿命. 从图 2 可清楚地看到 PbO_2 镀层的结晶形态.

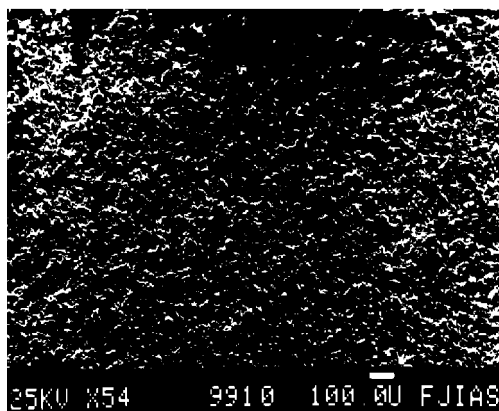


图 1 PbO_2 镀层外表面扫描 ($\times 54$)

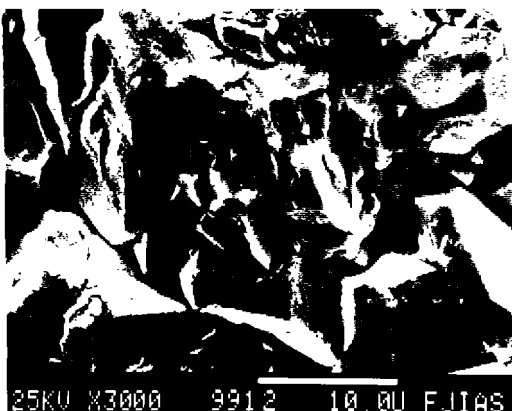


图 2 PbO_2 镀层外表面扫描 ($\times 3000$)

2.1.3 PbO_2 粉末样品 X-射线分析 测试结果见图 3, 最强的 5 条谱线的衍射数据与 ASTM 卡片上的 $\beta\text{-PbO}_2$ 文献标准值基本符合(表 1), 所以本实验镀制的 PbO_2 样品属 $\beta\text{-PbO}_2$. 这正

是我们所希望的结果, 因为与 $\alpha\text{-PbO}_2$ 比较, $\beta\text{-PbO}_2$ 具有显著的优点^[6], 包括电阻率更低、硬度更大、氯析出电位更高, 同时 $\alpha\text{-PbO}_2$ 阳极在电解过程中的消耗速度是 $\beta\text{-PbO}_2$ 的几十倍以上.

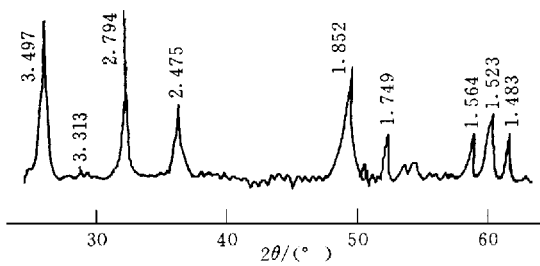


图3 PbO_2 粉末样品 X-射线衍射谱图

2.2 从 MnCl_2 体系制备电解金属锰

2.2.1 阳极电位和槽压 多次试验得到的阳极电位稳定在 $1.60 \sim 1.70 \text{ V (VS} \cdot \text{SCE)}$, 槽压为 $3.60 \sim 3.80 \text{ V}$, 此结果比工业上采用 MnSO_4 体系生产电解金属锰的槽压 5.1 V ^[6] 低得多. 可见, 用石墨基二氧化铅电极代替石墨作阳极, 用于 MnCl_2 体系制备电解金属锰仍可保持槽压低的优点.

2.2.2 电流效率 列出 4 次电解的电流效率(η)如表 2 所示.

表 1 取五条最强的谱线峰值比较^①

I_x	100	90	67	45	21
dA	2.794	3.497	1.852	2.475	1.523
I_x	95	100	80	40	25
dA	2.793	3.50	1.855	2.469	1.524

①本表的上栏为本实验的数据, 下栏为 ASTM 的数据

表 2 4 次电解的电流效率

编 号	1	2	3	4	平均
$\eta(\%)$	80.43	81.90	81.15	82.10	81.40

2.2.3 电能消耗 电能消耗以生产每公斤金属锰所需的电能计. 已知电流为 5 A , 电解时间为 10 h , 槽压为 $3.60 \sim 3.80 \text{ V}$, 取表 2 电流效率平均值为例, 计算得到电能消耗为 $4.31 \sim 4.55 \text{ kWh} \cdot \text{kg}^{-1}$. 此结果比工业上采用 $\text{MnSO}_4-(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4\text{-SO}_2$ 体系生产电解金属锰的能耗 ($8 \sim 9 \text{ kWh} \cdot \text{kg}^{-1}$) 低得多^[6].

表 3 3 次电解的放 Cl_2 量

编 号	1	2	3
m/g	41.26	42.02	41.63
n/mmol	5.01	4.92	4.81
$B/(\%)$	0.537	0.528	0.516

2.2.4 Cl_2 的生成量及处理 列出 3 次电解的测定结果如表 3 所示. 表中 m 为产品 Mn 的质量, n 为阳极放 Cl_2 量, $B = \text{放 } \text{Cl}_2 \text{ 量} / (I_t / 2F)$, 表示阳极放 Cl_2 量占阳极理论产物总量的百分比. 可见, 阳极仅有极少量 Cl_2 产生, 主要产物为 N_2 .

并且此结果也比用石墨作阳极从 MnCl_2 体系制备电解锰的阳极放氯量低^[6]. 若以生产每公斤电解金属锰计放 Cl_2 量, 则为 $0.0082 \sim 0.0086 \text{ kg Cl}_2 \cdot (\text{kg Mn})^{-1}$. 对于一个年产 2000 t 的电解锰厂, 若每年连续电解 300 d , 则 Cl_2 排放量为 $2.28 \sim 2.39 \text{ kg} \cdot \text{h}^{-1}$. 据国家 GBJ4-73 《工业“三废”排放试行标准》的要求, 当排气筒高度为 20 m 时, 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 Cl_2 可通过在槽两侧设置抽风系统直接排空, 也可采用阳极室用帆布隔膜包住并加盖密封, 盖上留有一通气管, 各阳极室的通气管汇集到总风道后排空. 若产量进一步扩大或为了改善工厂环境条件, 可使 Cl_2 出口经过吸收塔(塔中的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.

2.2.5 产品 Mn 中 Pb 和 Fe 含量 分析结果如表 4 所示. 可见, 产品 Mn 中 Pb , Fe 含量很少, 不影响其质量.

表 4 Mn 中含 Pb 和 Fe 量

编 号	1	2
$\text{Pb}/(\%)$	0.010	0.012
$\text{Fe}/(\%)$	0.048	0.042

3 结束语

PbO₂ 电极是近年来发展起来的一种新型尺寸稳定阳极, 由于其良好的导电性能、耐腐蚀、耐磨损及造价低而愈来愈引起人们的重视, 但在 MnCl₂ 体系制备电解锰的应用尚未见报道。我们采用自制的 PbO₂/ 石墨电极作阳极, 成功地从 MnCl₂ 体系制备出电解金属锰。这不仅保留了以石墨作阳极时所具备的槽压低、可使用高锰浓度和高阴极电流密度的优点, 并且具有可使用高阳极电流密度、放 Cl₂ 量少的独特之处。

参 考 文 献

- 1 郑一雄, 张其昕. 用 PbO₂/Ti 作阳极从 MnCl₂ 体系制备解锰(). 华侨大学学报(自然科学版), 1992, 13(2): 204~209
- 2 郑一雄, 柯伙钊. 用 PbO₂/Ti 作阳极从 MnCl₂ 体系制备电解锰(). 华侨大学学报(自然科学版), 1997, 18(2): 142~145
- 3 吴绍祖. 空气-乙炔焰原子吸收法测定铝合金中锰、镁、铜和锌. 华侨大学学报(自然科学版), 1987, 8(2): 153~158
- 4 深 旭. 电着二酸化铅电极の改良. 电气化学および工业物理化学, 1981, 49(7): 438~441
- 5 Lew is J E. Electrolytic manganese metal from chloride electrolytes. J. Applied Electrochem., 1976, 6: 199~209
- 6 郑一雄, 张其昕. 从 MnCl₂-NH₄Cl-H₂SeO₃ 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

Preparation and Application of Graphite Substrate Lead Dioxide Anode

Zheng Yixiong

(Dept. of Appl. Chem., Huaqiao Univ., 362011, Quanzhou)

Abstract A method is presented for preparing graphite based lead dioxide electrode, which can be used in the preparation of electrolytic manganese from manganese chloride system. By using this electrode in place of graphite as anode, electrolytic manganese can be successfully prepared in a 2.75 L diaphragm electrolyser. The electrode is characterized by such strong points as a higher current efficiency (80%~82%), a lower cell voltage (3.60~3.80 V), a lower power consumption (4.31~4.55 kWh·kg⁻¹), a higher anodic current density (700 A·m⁻²) can be used, and a few chloride released at the anode.

Keywords graphite based lead dioxide electrode, electrolytic manganese, manganese chloride, anode