

离子交换膜组合工艺制备 金属锰和二氧化锰

关文学, 王三反*, 郑洋洋, 张倩倩, 杜 晗

(兰州交通大学, 寒旱地区水资源综合利用教育部工程研究中心, 甘肃 兰州 730070)

摘要:通过水处理和冶金学科的交叉, 提出了一种利用离子交换膜组合工艺同步电解生产金属锰和二氧化锰并回收硫酸的节能环保新工艺, 解决传统锰金属制备方面产品单一、资源能源浪费以及环境污染的问题。在实现金属锰及二氧化锰同步生产的同时, 对酸进行回收再利用, 提高产能并降低能源消耗。经试验验证, 该工艺具有较大实际应用价值。

关键词:离子交换膜; 电解; 金属锰; 二氧化锰; 回收酸

中图分类号:TF111

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2019)11-0168-03

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2019.11.036

A new ion exchange membrane combination process for preparing manganese metal and manganese dioxide

GUAN Wen-xue, WANG San-fan*, ZHENG Yang-yang, ZHANG Qian-qian, DU Han

(Engineering Research Center for Cold and Arid Regions Water Resource Comprehensive Utilization of the Ministry of Education, Lanzhou Jiaotong University, Lanzhou 730070, China)

Abstract: Through the intersection of water treatment and metallurgy, a new energy-saving and environmental friendly process for simultaneous production of manganese and manganese dioxide via electrolysis by means of ion exchange membrane combination process as well as recovery of sulfuric acid is proposed to solve the problems in traditional manganese metal preparation method, such as single product, waste of resources and energy, and environmental pollution. When manganese and manganese dioxide are simultaneously produced, sulfuric acid is recycled to increase productivity and reduce energy consumption. It has been proved by experiments that this process has great practical application value.

Key words: ion exchange membrane; electrolysis; manganese; manganese dioxide; acid recovery

金属锰在不锈钢生产领域具有重要应用, 得益于金属锰生产技术的发展, 中国不锈钢产业近些年发展迅速。金属锰在化工、锂离子电池以及磁性材料方面也有广泛的应用。根据全国锰业咨询平台的数据, 近年我国金属锰的产能一直处于 200 万 t/a 左右^[1]。中国电解二氧化锰产能约 32.87 万 t/a, 占世界总产能、总产量及贸易量的 50% 以上。虽然中国二氧化锰产量占据世界前列, 但依旧不能满足国内生产需要^[2]。二氧化锰在电池制造业中有广泛应用, 产能的不足将严重限制电池市场的发展^[3]。

膜分离技术是近几十年迅速发展起来的一种新型的分离技术^[4], 初期主要应用于水处理方面, 具有效率高、能源消耗低、自动化程度高等优点, 迅速引起研究者的广泛关注^[5]。金属锰和二氧化锰产品的传统生产方式不但制约其产量, 对资源和能源也产生了很大浪费。虽然有研究者进行了类似同

槽电解的方式进行金属锰和二氧化锰的制备研究, 但因技术等方面原因依然无法进行工业生产^[6]。因此对同槽电解的进一步研究具有重大价值, 通过水处理与冶金学科的交叉构思出一种利用离子交换膜和传统电解法组合进行金属冶炼的工艺, 既可以实现金属产品的同步生产, 还能够实现节约资源、降低能耗及保护环境的多重目的。

1 传统生产方式对比

1.1 传统金属锰生产工艺

传统金属锰的制备方法有火法冶炼、电解法 2 大类, 火法冶炼不但对于锰矿石的品味要求高, 且所获得的锰产品纯度不高, 所以目前极少使用^[7]。1956 年我国开始电解锰的生产, 基本都是采用美国 1935 年提出的酸浸电解湿法冶金工艺^[8], 工艺流程如图 1。

收稿日期: 2019-02-20; 修回日期: 2019-08-27

基金项目: 国家自然科学基金项目(21466019)

作者简介: 关文学(1995-), 男, 硕士生; 王三反(1952-), 男, 教授, 博士生导师, 研究方向为水资源综合利用、水的特种处理方法、重金属污染治理及回收利用, 通讯联系人, wsf1612@mail.lzjtu.cn。

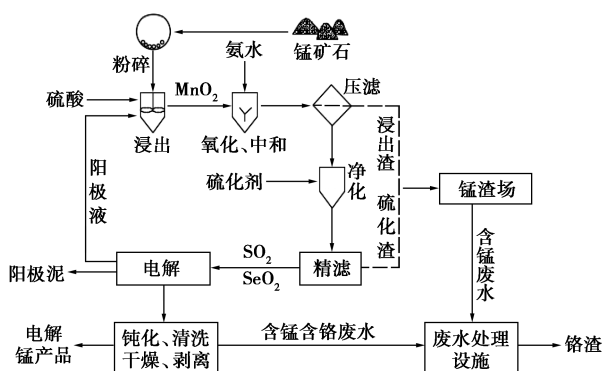
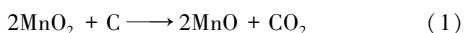


图 1 酸浸电解湿法生产金属锰工艺流程

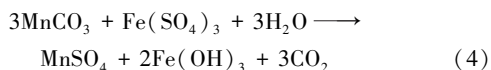
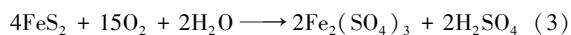
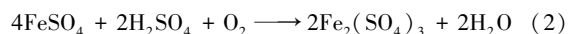
利用酸浸锰矿石的方法制得电解中性液。通过电解分离制得锰产品。传统电解法在操作过程造成严重的氨气污染,并且产生大量硫酸渣,还会产生副产物阳极泥,与国家大力提倡的清洁生产不符。对阳极泥进行分析可知,阳极泥中含有大量锰和铅以及其他元素,阳极泥的处理过程投入高,效果不好,造成资源的极大浪费^[9]。

1.2 传统二氧化锰生产工艺

传统的二氧化锰制备有还原焙烧法、微生物浸出法、电解法等^[10-11]。传统还原焙烧工艺即二氧化锰矿石经过碳烧工艺还原为氧化锰(MnO)和二氧化碳(CO₂),发生的反应为:



此方法在制备 MnO₂ 过程中,能耗高、热效率较低、劳动强度大,产生大量烟尘严重污染环境,逐渐被淘汰掉了。微生物浸出法是利用微生物的生化活性分离矿石中金属元素的湿法冶金技术,主要是利用细菌参与发生如下反应:



该方法符合可持续发展的理念,对环境也友好,但锰的浸出依靠菌群代谢,操作要求高,大规模生产受菌群限制。

电解二氧化锰技术是利用离子在外加电场条件下的定向迁移实现二氧化锰的制备提纯,产品纯度高,设备简单故而被广泛采用。生产中阳极析出二氧化锰完成生产作用,由于工艺问题阴极放空不用,导致外加于阴极的电压主要用于产氢,产生酸雾,严重污染环境,并对生产设备造成一定腐蚀。

2 膜法同槽电解的构思

电解工艺由于设备简单、产品纯度高,在实际生

产中有广泛应用。在金属锰和二氧化锰的生产中,电解技术也是目前普遍采用的生产技术。电解制备金属锰过程中阳极的空置和电解制备二氧化锰过程中阴极的空置都造成了资源、能源的极大浪费。但在实际生产中,因二者工艺条件相差大,目前还没有一种可以同时生产 2 种产品的成熟工艺。虽然有不少研究者在同槽电解方面进行了研究,陈上等^[6]设计了不同的 3 种电解槽,通过盐桥、玻璃纤维布和多孔陶瓷将电解槽分为 2 个格室,通过探究不同的电解方法证明了玻璃纤维隔膜在使用中性能优于其他 2 种,但也只是停留在一个更优的选择,距离真正实现工业化生产还有一段距离。

借鉴于离子交换膜优异的选择透过性,王三反等^[12-13]提出了一种膜法金属氯化物电积精炼生产方法。即通过离子交换膜将电解槽分为不同格室,在得到电解产品的同时可得到高浓度副产品回收再利用,还可以解决常规工艺对环境的污染,工艺原理如图 2。

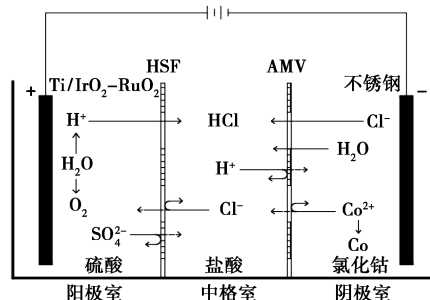


图 2 膜法金属氯化物电积精炼生产方法原理

Zhou 等^[14]通过研究膜法在电沉积金属钴方面的应用,发现膜法不仅可以得到高纯度金属钴,还可以产酸回用于生产。受膜法金属氯化物电积精炼生产方法结构的启发,提出利用离子交换膜组合工艺将电解金属锰和电解二氧化锰工艺联用,实现同步制备金属锰和二氧化锰并实现回收硫酸的目的,工艺原理如图 3。

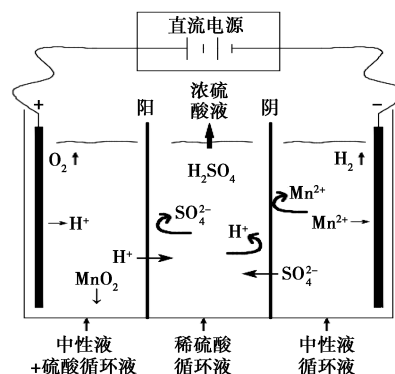
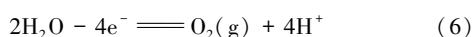
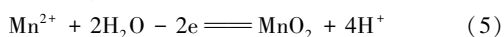


图 3 同槽电解锰和二氧化锰技术原理

电解金属锰的生产中,一般采用硫酸锰溶液体系和氯化锰溶液体系 2 种,由于氯化锰溶液体系会在阳极产生大量氯气,对环境和操作工人的健康都产生巨大影响,所以目前大都采用中性的 $\text{MnSO}_4 - (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ 电解液体系,硫酸铵的加入不但可以很好地防止锰的氢氧化物沉淀产生,还可以提高电解过程中的溶液导电性。如图 3 所示,在直流电源作用下,离子进行定向迁移,利用阴阳离子交换膜的选择透过性,阳极反应产生的 H^+ 穿过阳膜进入中格室与穿过阴膜的 SO_4^{2-} 离子结合成硫酸,达到一定浓度后经浓缩可用于锰矿石浸出 Mn^{2+} , 实现重复利用。电解结束阴极液尾液也可回归生产线用于锰矿石中 Mn^{2+} 的浸出,实现电解液的循环利用。

2.1 阳极反应分析

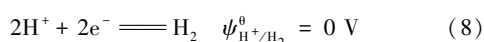
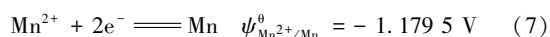
如图 3 所示,整个工艺过程阳极发生的反应为:



阳极反应产生的 H^+ 穿过阳离子交换膜到达中间隔室,在阴离子交换膜的阻挡作用下停留在中间格室。二氧化锰以细微颗粒状在阳极室完成富集。由于离子交换膜的隔膜作用,完美解决了传统电解制备金属锰过程中因阳极液中悬浮二氧化锰而导致的电解过程停滞。虽然传统生产方式可以通过添加添加剂提高 Mn^{2+} 的利用率,但依然无法从根本上解决阳极产阳极泥的问题。离子交换膜的介入将阴阳极分开,阳极液不会与阴极液发生交融,也就不会产生堵塞的问题。且阳极液一侧独立发生氧化反应,产出高纯度的二氧化锰。

2.2 阴极反应分析

如图 3,阴极发生还原反应,和传统金属锰制备方法一样,锰离子还原为金属锰沉积于极板上,反应如下:



锰的标准电极电位小于氢的标准电极电位,阴极上主要发生的是锰的沉积反应并非析氢反应,因为在不锈钢阴极上,氢气具有较高的过电位从而导致氢气在金属锰上存在较大的超电压,故而主反应是锰的沉积而非析氢反应。阴极液中的 SO_4^{2-} 离子在电场力牵引下穿过阴离子交换膜来到中间隔室,与停留在中间格室的 H^+ 转化为硫酸。随着电解过程的持续,中间格室中硫酸的浓度不断增长,当硫酸增长到一定浓度后可回用于循环系统用于浸锰矿石。

3 技术可行性验证

为验证离子交换膜组合工艺同槽电解同步制备金属锰和二氧化锰的可行性,实验室自制设计电解槽。

配制阴极液、中间格室液、阳极液各 1 L,选取极板面积 100 cm^2 、电流密度为 400 A/m^2 ,电解过程温度 43°C ,阴极液配制采用 $\text{MnSO}_4 - (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ 电解中性液体系,测定得初期 Mn^{2+} 浓度 38.98 g/L ;中间格室液配制体积分数 0.5% 的稀硫酸,阳极液成分为阴极中性液加 2.5 mol/L 硫酸配制形成的酸性溶液。溶液浓度变化如表 1。

表 1 电解前后物质浓度对照表

评价指标	阴极 Mn^{2+} 浓度/ ($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	中格室酸 浓度/ ($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	阳极 MnO_2 产量/g	阳极 Mn^{2+} 浓度/ ($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)
实验初期	38.98	9.66	—	38.98
实验末期	22.39	14.86	52.36	11.39

经过实验,在电流密度 400 A/m^2 、电解温度 43°C 条件下,经过 8 h 的电解,经记录消耗电能 0.15 kWh ,阴极板增重约 15.1 g 。阴极室 Mn^{2+} 浓度降低 16.59 g/L ;中格室硫酸浓度增加 5.20 g/L 。阳极室产出 MnO_2 52.36 g 。实验克服了传统电解金属锰过程中阳极泥浪费以及电解制备二氧化锰过程中阴极空置的问题,将电解金属锰与电解二氧化锰技术有机结合,不仅实现了金属锰和二氧化锰的同步生产,还实现了中格室回收硫酸的创新。实验小试采用 1 组电解槽,实际生产中可采用多组电解槽串联,不但可进一步提升极板利用面积,还可进一步降低能耗,提高经济效益。

4 结论

利用离子交换膜组合工艺同槽电解制备金属锰和二氧化锰,①可以解决传统工艺中金属锰和二氧化锰因电解条件不同而无法同步电解的难题;②不仅可以实现同一电解过程中阴极产锰,阳极产二氧化锰,还可以实现中间隔室回收硫酸的创新;③大大减少生产过程中因产品单一而造成的巨大资源和能源浪费,相较于单独生产金属锰和二氧化锰,同槽电解可以极大降低能源消耗;④提高经济效益,在工业化生产中具有重大意义。

(下转第 174 页)

控制 HCO_3^- 质量分数低于 10×10^{-6} , 消耗汽提蒸汽为 800 kg/h。

为了进一步提高净化水的品质,使其产生的蒸汽能够外送至蒸汽管网,需要将酸性水中由费托反应产生的甲醇脱除至 10×10^{-6} [2]。汽提蒸汽量和净化水中甲醇浓度关系如图 7 所示,可以看出,要想达到 10×10^{-6} 的指标,需要通入 2 800 kg/h 的汽提蒸汽,代价较大,所以一般净化水中小分子有机物的含量不作为控制指标,净化水产生的蒸汽不进入管网,只作为反应原料或者直供某个装置。

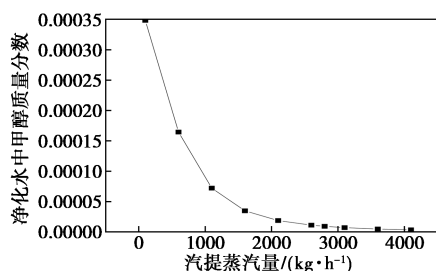


图 7 汽提蒸汽量对净化水中甲醇含量影响

4 结论

(1) 不含氨工况下,综合经济和分水效率三罐流程最为合理,中间罐最佳温度为 110℃,三罐混合从塔顶进入能耗最低。

(2) 带氨工况下,净化水指标除 pH 外需要控制 HCO_3^- , 中变气氨质量分数低于 200×10^{-6} 时,操作参数同不含氨工况;当氨质量分数超过 200×10^{-6} 时,在高于拐点温度的区间内多设分水罐效果明显,酸性水从塔顶进入能耗最低。

(3) 净化水产生蒸汽若外送蒸汽管网需要控制甲醇质量分数在 10×10^{-6} 以下,15 000 m³/h 制氢装置需要汽提蒸汽量由 800 kg/h 上升至 2 800 kg/h。

参考文献

- [1] 郝树仁. 烃类转化制氢工艺技术[M]. 北京: 石油工业出版社, 2009.
- [2] 宣辰光. 制氢装置酸性水汽提塔顶蒸汽的回收和利用[A]. 2009 年中国石油炼制技术大会论文集[C]. 北京: 中国石油化工信息学会石油炼制分会, 2009: 363-365.
- [3] 龙钰, 张晓辉, 李玖云. 原料中氮气对烃类蒸气转化制氢装置影响[J]. 炼油技术与工程, 2015, 45(3): 46-48.
- [4] 张晓辉, 王佩瑜. 制氢装置工艺凝结水处理工艺浅析[J]. 当代化工研究, 2018, (9): 142-143.
- [5] 周伟. 煤气化废水中酸性气和氨的脱除[J]. 现代化工, 2015, 35(12): 145-146, 148.
- [6] 宋昭峥, 徐焱明, 蒋庆哲. 甲醇精馏系统的模拟研究[J]. 现代化工, 2010, 30(S1): 85-89.
- [7] 张丹丹, 李群勇. 含硫污水汽提过程流程模拟和操作优化[J]. 计算机与应用化学, 2017, 34(8): 601-606. ■
- [6] 陈上, 肖卓炳, 刘建本, 等. 同槽电解生成锰和二氧化锰[J]. 吉首大学学报: 自然科学版, 2009, 30(3): 86-90.
- [7] 谭柱中. 锰冶金学[M]. 长沙: 中南大学出版社, 2007.
- [8] Duan N, Dan Z, Wang F, et al. Electrolytic manganese metal industry experience based China's new model for cleaner production promotion[J]. Journal of Cleaner Production, 2011, 19(17): 2082-2087.
- [9] Duan N, Fan W, Zhou C, et al. Analysis of pollution materials generated from electrolytic manganese industries in China[J]. Resources Conservation & Recycling, 2010, 54(8): 506-511.
- [10] Acharya C, Kar R N, Sukla L B. Studies on reaction mechanism of bioleaching of manganese ore[J]. Minerals Engineering, 2003, 16(10): 1027-1030.
- [11] Xin B, Chen B, Duan N, et al. Extraction of manganese from electrolytic manganese residue by bioleaching[J]. Bioresource Technology, 2011, 102(2): 1683-1687.
- [12] 王三反, 周键, 王挺, 等. 一种膜法金属氯化物电积精炼生产方法: CN, 103388161A[P]. 2012-08-20.
- [13] 王三反, 周键, 王挺, 等. 一种用于金属氯化物精炼的膜电积槽: CN, 102839396A[P]. 2012-12-16.
- [14] Zhou J, Wang S F, Song X S. Electrodeposition of cobalt in double-membrane three-compartment electrolytic reactor[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2016, 26(6): 1706-1713. ■

(上接第 170 页)

利用离子交换膜进行生产方法简单,节能环保,可以直接改变现在电解金属锰和二氧化锰单一生产的格局,极大地提高企业生产产能。虽然只经过初步试验验证了其可行性,但在实验效果及能耗和产出产品方面的巨大优势,在以后的电解金属锰和二氧化锰行业有巨大应用前景。

参考文献

- [1] 杨志忠. 电解金属锰在不锈钢产业中的应用与展望[J]. 中国锰业, 2013, 31(1): 1-3.
- [2] 李同庆, 李慧, 张丽云. 2017 年电解二氧化锰市场回顾与展望[J]. 中国锰业, 2018, 36(3): 1-4.
- [3] Faraji S, Ani F N. The development supercapacitor from activated carbon by electroless plating—A review[J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2015, 42: 823-834.
- [4] 郑蕾. 膜分离技术在水处理方面的应用[J]. 化工管理, 2015, (14): 213-213.
- [5] Zhao X, Jia N, Cheng L, et al. Dopamine-induced biomimetic mineralization for, in situ, developing antifouling hybrid membrane[J]. Journal of Membrane Science, 2018; S0376738818304216.