

# 熔盐电解二氧化锰制备锰新工艺研究

高筠,毛磊,王岭,李奇骏,周正,戴磊

(河北理工大学化工与生物技术学院,河北唐山 063009)

**摘要:**提出了以二氧化锰为原料经一步熔盐电解得到锰新工艺,具有工艺流程短、低能耗、无环境污染等特点。采用 850℃ 的 NaCl-CaCl<sub>2</sub> 混合熔盐体系,以烧结后的 MnO<sub>2</sub> 片作为阴极,高密度石墨棒作阳极,在工作电压(2.8~3.2 V)下进行电解。研究了不同的烧结温度、电解电压和电解时间等因素对阴极片形貌及其对电脱氧反应的影响,结果表明采用熔盐电解 MnO<sub>2</sub> 粉末直接制备金属 Mn 的最佳的工艺条件为:MnO<sub>2</sub> 粉末在 20 MPa 下压片,1 000℃ 烧结 5 h 后,在 850℃ 的 NaCl-CaCl<sub>2</sub> 混合熔盐中加 3.0 V 的工作电压电解 13 h。

**关键词:**熔盐;电解;二氧化锰;锰

中图分类号:TQ137.12

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2008)12-0042-03

## Research on production of manganese by electro-deoxidation of MnO<sub>2</sub>

GAO Yun, MAO Lei, WANG Ling, LI Qi-jun, ZHOU Zheng, DAI Lei

(College of Chemical Engineering and Biological Technology, Hebei Polytechnic University, Tangshan 063009, China)

**Abstract:** A new technique with which manganese can be prepared by the electro-deoxidation from MnO<sub>2</sub> in NaCl-CaCl<sub>2</sub> melt at 850℃ is presented, which has a simple process, low energy cost and no environmental impact. MnO<sub>2</sub> powders is compacted into pellets and sintered, and then attached to a current collector to form an assembled cathode, under electrolysis of constant voltage 2.8-3.2 V, with a high-density graphite as an anode. The influences of different sintered temperature, electrolysis voltage and time on cathode pellet appearance and electro-deoxidation reaction are studied. The results show that the optimal conditions of producing manganese by the direct electrochemical reduction of solid MnO<sub>2</sub> are as follows: pressing MnO<sub>2</sub> powder into pellets under 20 MPa, then sintering it at 1 000℃ for 5 hours, and electrolyzing it under 3.0 V in NaCl-CaCl<sub>2</sub> melt at 850℃ for 13 hours.

**Key words:** molten salt; electrolysis; MnO<sub>2</sub>; manganese

锰及其合金具有广泛的用途<sup>[1]</sup>,而现有的制备方法普遍存在着生产成本高、资源能源消耗大以及环境污染严重等问题。笔者受 FFC 剑桥工艺(FFC Cambridge Process)<sup>[2-10]</sup>的启迪,提出了以 MnO<sub>2</sub> 为原料经一步熔盐电解得到锰新工艺,该工艺具有工艺流程短、低能耗、低成本、无环境污染等特点,可用于规模生产。

## 1 实验部分

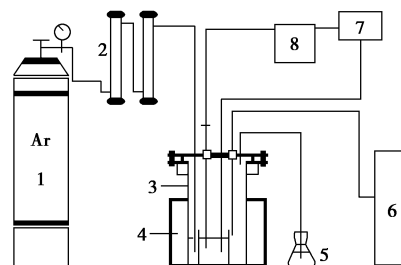
### 1.1 试剂与仪器

采用自行研制的电解装置,用稳压电源控制电解电压,用计算机记录电解过程中电流的变化;kyky2800 型扫描电子显微镜(SEM)观察不同工艺条件下压片在烧结前后和电解后的表面及断面形貌;XPertPro MPD 型 X 射线衍射仪分析电解产物的成分。

实验中所用的氩气纯度为 99.9%, MnO<sub>2</sub>、变色硅胶、无水 NaCl、CaCl<sub>2</sub> 均为分析纯。

### 1.2 实验过程

将 MnO<sub>2</sub> 粉末(约 1.5 g)添加 5% 的聚乙烯醇(PVA)水溶液(MnO<sub>2</sub> 与 5% PVA 水溶液的质量比为 100:8)后,在 20 MPa 压力下压制成片(直径约 15 mm,厚 2~3 mm)。在马弗炉中进行烧结并控制一定的烧结温度和烧结时间。烧结后的 MnO<sub>2</sub> 片放入由 Fe-Cr-Al 丝(直径 1.5 mm)围成的小篮内作为阴极,石墨棒为阳极,在高纯 Ar 气体的保护下,采用



1—Ar 瓶;2—干燥塔;3—电解槽;4—加热炉;5—尾气吸收瓶;  
6—程序控温仪;7—直流稳压电源;8—电流表

图 1 实验流程图

刚玉坩埚,在  $850^{\circ}\text{C}$  的  $\text{CaCl}_2\text{-NaCl}$  熔盐体系中进行电解,电解电压为  $2.8\sim 3.2\text{ V}$ 。电解一定时间后,将阴极片冷却至室温后取出,用蒸馏水冲洗,低温烘干。实验流程如图 1 所示。

## 2 结果与讨论

### 2.1 扫描电子显微镜分析

20 MPa 的压片在不同温度下烧结 5 h,相同条件下( $850^{\circ}\text{C}$ 、 $3.0\text{ V}$ )电解 13 h。电解前、后  $\text{MnO}_2$  片的扫描电子显微镜(SEM)的形貌如图 2 所示。由图 2 可以看出烧结温度对试样的微观形貌有明显的影响,烧结温度越高烧结速率越快。随着烧结温度的升高,试样的粒度逐渐增大,小颗粒逐渐减少。电解后的阴极片的粒径分布的均匀程度和颗粒大小差异也很大,  $900^{\circ}\text{C}$  下烧结后电解产物的粒径最小,其次是  $1\ 200^{\circ}\text{C}$  烧结后的电解产物,粒径分布不均匀,而  $1\ 000^{\circ}\text{C}$  烧结后的电解产物有明显的立方体锰晶形。

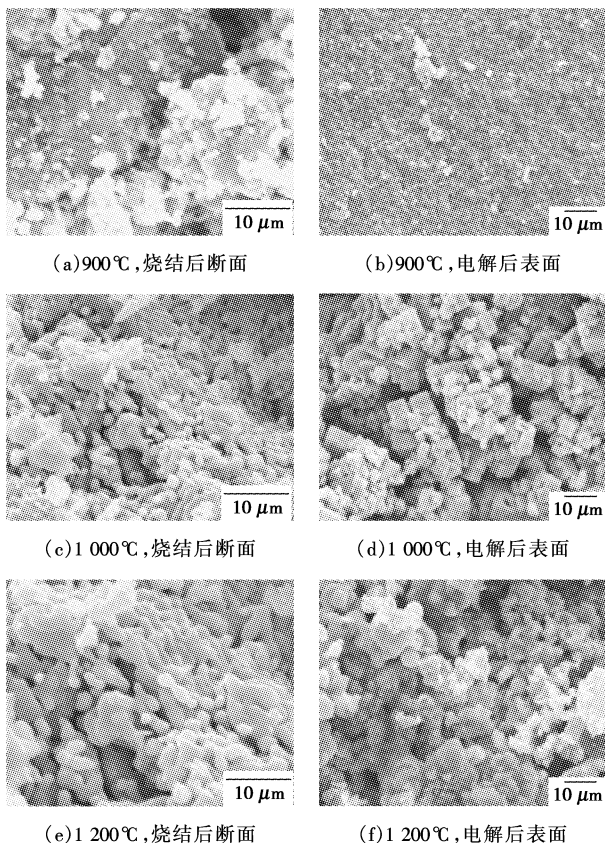


图 2 不同烧结温度下烧结 5 h, 电解前后  $\text{MnO}_2$  片 SEM 形貌

将 20 MPa 压片成型的  $\text{MnO}_2$  阴极片  $1\ 000^{\circ}\text{C}$  烧结 5 h 后,在  $850^{\circ}\text{C}$  的  $\text{CaCl}_2\text{-NaCl}$  熔盐中  $3.0\text{ V}$  槽电压下分别电解不同时间后取出,电解不同时间后  $\text{MnO}_2$  片的 SEM 的形貌如图 3 所示。可以看出,随

着电解时间延长,阴极片的粒度逐渐增大,小颗粒逐渐减少,颗粒的边缘变得光滑和清晰。电解 13 h 的阴极片有非常明显的正方体锰晶形存在。经过 40 min 电解后的试样最致密,试样表面基本无太大变化。

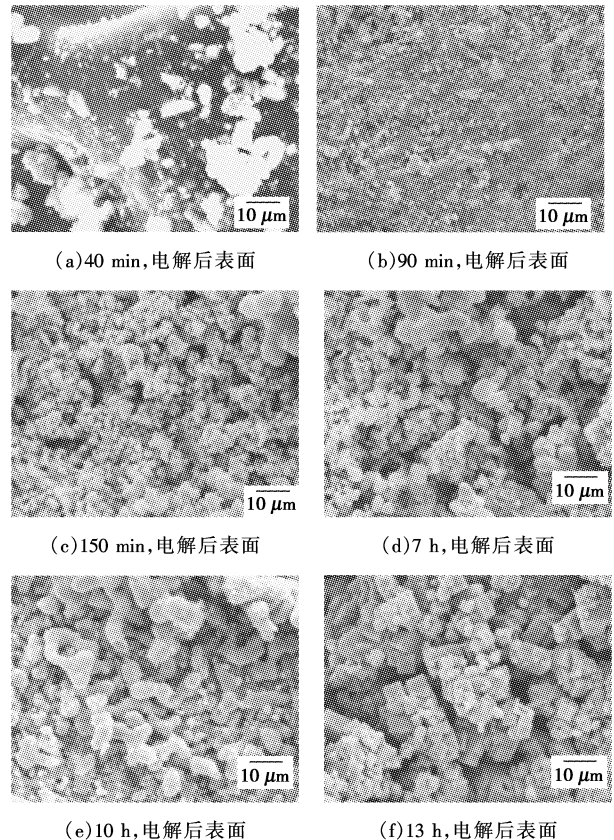


图 3 不同电解时间的  $\text{MnO}_2$  片 SEM 形貌

### 2.2 X 射线衍射分析

X 射线衍射(XRD)分析烧结后及电解 13 h 后  $\text{MnO}_2$  片的组成如图 4 及图 5 所示。可以看出,烧结温度对试样的物相转变有明显的影响,在  $900^{\circ}\text{C}$  烧结  $\text{MnO}_2$  转化为  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ,在  $1\ 000^{\circ}\text{C}$ 、 $1\ 200^{\circ}\text{C}$  转化为  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ ,由此也可看出,烧结过程本身就是一个还原过程,烧结温度越高,金属的价态越低,越有利于  $\text{MnO}_2$  阴极片的还原。图 5 电解产物只有 Mn 的特征峰,说明  $1\ 000^{\circ}\text{C}$  烧结 5 h 的  $\text{MnO}_2$  片完全电解为金属锰。

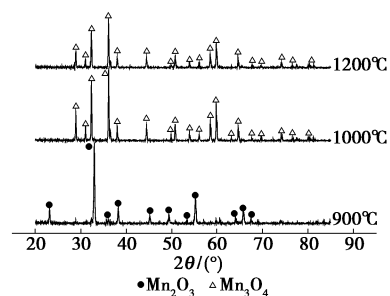


图 4 不同温度烧结 5 h 的  $\text{MnO}_2$  片 XRD 图

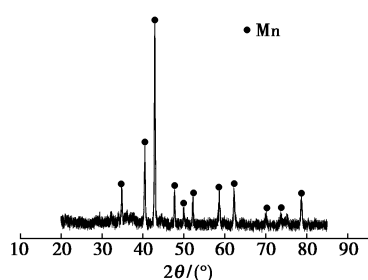
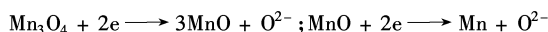


图 5 1 000℃ 烧结 5 h 的  $\text{MnO}_2$  片电解 13 h 的 XRD 图

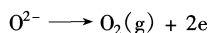
### 2.3 机理探讨

$\text{MnO}_2$  片经 1 000℃ 烧结 5 h 后转化为  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ , 同时在电解时间比较短的  $\text{MnO}_2$  片中检测出有  $\text{MnO}$  存在, 由此推测反应机理如下:

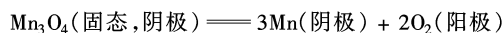
阴极反应



阳极反应



总反应



$\text{Mn}_3\text{O}_4$  的电还原反应是又自片由外向内进行直至全部变为金属锰。

### 3 结语

在  $\text{CaCl}_2$ - $\text{NaCl}$  混合熔盐中电解  $\text{MnO}_2$  阴极片直接制备金属  $\text{Mn}$  中, 阴极片的烧结温度、电解电压和电解时间对电解过程均有影响。 $\text{MnO}_2$  粉末在 20 MPa 下压片, 1 000℃ 烧结 5 h, 850℃ 的  $\text{CaCl}_2$ - $\text{NaCl}$  混合熔盐中, 3.0 V 电压下电解 13 h, 电解完全得到了高纯度的锰。

该工艺与电解制锰的传统工艺相比, 工艺流程

更简单, 能耗和生产成本低; 同时在电解的过程中产生的氧气或二氧化碳是无毒的, 对环境无污染, 是一种绿色环保工艺。本文的实验室工艺要实现工业化生产还应解决几个难题: 该工艺整个还原过程涉及固相反应, 反应速率慢、电流效率低, 需要对整个电解反应过程的动力学进行更为深入的研究与探讨, 以确定更适宜的工艺条件。

### 参考文献

- [1] 江权. 锰的存在及应用[J]. 中国锰业, 2001, 19(3): 36-38.
- [2] Fray D J, Farthing T W, Chen G Z. Removal of oxygen from metal oxides and solid solutions by electrolysis in a fused salt: WO, 9964638 [P]. 1998-06-05.
- [3] Yan X Y, Fray D J. Production of niobium powder by direct electrochemical reduction of solid  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  in a eutectic  $\text{CaCl}_2$ - $\text{NaCl}$  melt [J]. *Meta Vrans B*, 2002, 3: 685-693.
- [4] Chen G Z, Gordo E, Fray D J. Direct electrolytic preparation of chromium powder [J]. *Metall Mater Trans B*, 2004, 35B: 223-233.
- [5] Jin X B, Gao P, Wang D H, et al. Electrochemical preparation of silicon and its alloys from solid oxides in molten calcium chloride [J]. *Angew Chem Int Edit*, 2004, 43: 733-736.
- [6] Qiu G H, Ma M, Wang D H, et al. Metallic cavity electrodes for investigation of powders: Electrochemical reduction of  $\text{NiO}$  and  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  powders in molten  $\text{CaCl}_2$  [J]. *J Electrochem Soc*, 2005, 152: E328-E336.
- [7] Yan X Y, Fray D J. Using electro-deoxidation to synthesize niobium sponge from solid  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  in alkali-alkaline-earth metal chloride melts [J]. *Journal of Materials Research*, 2003, 18(2): 346.
- [8] Qiu G H, Wang D H, Ma M, et al. Electrolytic synthesis of  $\text{TbFe}_2$  from  $\text{Tb}_2\text{O}_3$  and  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  powders in molten  $\text{CaCl}_2$  [J]. *J Electroanal Chem*, 2006, 589: 139-147.
- [9] Wang D H, Qiu G H, Jin X B, et al. Electrochemical metallisation of solid terbium oxide [J]. *Angew Chem Int Edit*, 2006, 45: 2384-2388.
- [10] Wood J M, Copeutt R, Chen G Z, et al. Electrochemical fabrication of nickel manganese gallium alloy powder [J]. *Adv Eng Mater*, 2003, 9: 650-653. ■

### 拜耳材料科展示其用于铁路交通的水性涂料与粘合剂

在 2008 中国 (CHINACOAT) 上, 拜耳材料科技突出展示了其用于铁路交通的水性涂料与粘合剂解决方案, 同时还展出了一系列涂料与粘合剂的最新产品应用实例。

在拜耳的展台上, “未来号”列车可谓是最为引人注目的明星展品。该列车按照 1:10 的比例同比制造的列车模型展示了拜耳的内饰与外饰涂料解决方案及其在环境保护方面的卓越性能, 让参观者可以提前感受未来列车的面貌。列车的外饰水性面漆为拜耳的双组分水性聚氨酯高光泽白色面漆, 快干且光泽持久, 并具备出色的耐化学性与持久性。此外, 用于底漆的拜耳水性双组分聚氨酯系列产品在德国铁路系统以及新加坡都有着广泛应用。在列车内部, 水性聚氨酯涂层还可被广泛应用于地板涂料和织物涂料, 以改善车厢内饰产品的质量, 提供更高的舒适度。

随着全球环保意识的不断增强, 展台的另一款引人注目的展品——沙盘模型, 则为参观者展示了拜耳是如何利用涂料原材料帮助保护环境的。该沙盘模型向参观者展示了一个迷你都市风景, 内部各个设施模型均使用了拜耳的各类涂料产品。沙盘内所陈列的设施模型从集装箱到港口机械应有尽有, 水性涂料为该类设施提供了出色的防腐性及耐候性。风力涡轮发电机的叶片上所涂覆的是耐磨且抗紫外线的水性保护涂料。网球场与停车场所使用的地面系列产品实现了无溶剂涂料和水性涂料的完美结合。北京著名的奥运游泳场馆“水立方”的“泡泡吧”也使用了拜耳的无溶剂聚氨酯涂料系列产品。这些创新产品不仅展示了其环境友好性, 同时也让我们看到了气候保护领域可持续发展的未来。(王立华)