

2014-06-28

## Key Factors and Techno-Economic Analyses of Manganese Electrolysis Process

Gui-mei HAN

Fu-yuan XU

*Chinese Research Academy of Environment Sciences, Beijing 100012, China;* fuyuanxu@hotmail.com

Lin-hua JIANG

Zhi-gang DAN

Xiao-juan GAO

Ning DUAN

---

### Recommended Citation

Gui-mei HAN, Fu-yuan XU, Lin-hua JIANG, Zhi-gang DAN, Xiao-juan GAO, Ning DUAN. Key Factors and Techno-Economic Analyses of Manganese Electrolysis Process[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2014 , 20(3): 282-287.

DOI: 10.13208/j.electrochem.130903

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol20/iss3/11>

This Article is brought to you for free and open access by Journal of Electrochemistry. It has been accepted for inclusion in Journal of Electrochemistry by an authorized editor of Journal of Electrochemistry.

DOI: 10.13208/j.electrochem.130903

Artical ID:1006-3471(2014)03-0282-06

Cite this: *J. Electrochem.* 2014, 20(3): 282-287

Http://electrochem.xmu.edu.cn

# 锰电解过程关键因素研究及技术经济性分析

韩桂梅, 徐夫元\*, 降林华, 但智钢, 高小娟, 段宁

(中国环境科学研究院, 北京 100012)

**摘要:** 从槽液 $Mn^{2+}$ 浓度、电解时间和过电位关键因素研究电解初期过程,在三电极体系采用计时电量法探讨和优化工艺参数.研究表明,在不锈钢表面,锰的初期电解析氢显著.随时间延长,锰逐渐覆盖于不锈钢表面,析氢更困难,其电流效率随之提升,在高过电位区出现极限电流,反应受扩散控制.在含 $0.02\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}\text{ SeO}_2$ 溶液体系中,在 $40\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}\text{ Mn}^{2+} + 120\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}\text{ (NH}_4)_2\text{SO}_4$ 、过电位为 $0.151\text{ V}$ 、槽液温度为 $40\text{ }^\circ\text{C}$ 、PH为6.6、时间为 $0.5\text{ h}$ 的电解条件下,电流效率可达95.3%;在实用矿粉液体系,效率也可达81.4%,较企业相同电解体系提高了15%.

**关键词:** 金属锰;电解;电化学;电流效率

**中图分类号:** TQ151.5+1

**文献标识码:** A

目前通常采用在 $MnSO_4\text{-(NH}_4)_2\text{SO}_4$ 体系电解液中添加抗氧化剂完成电解,国内企业电解锰(>99.7%)的电流效率只有65%左右<sup>[1]</sup>.早期研究发现,电解液中若添加少量的二氧化硫,电流效率可达60%以上;加入适量的 $\text{SeO}_2$ ,电流效率可以增至65%.以 $\text{SO}_2$ 为主添加剂添加其它辅助添加剂,其电流效率最高可达69.1%<sup>[2]</sup>,由硫化物、有机表面活性物质等组成的无硒添加剂,其电流效率为65%<sup>[3]</sup>.电解加入额外的添加剂不仅增加成本,还降低产品的质量及污染环境.因此,改进现有工艺条件,对实现高电流效率电解非常关键.近年利用脉冲电解法,平均电流密度 $350\text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$ ,电解8 h其电流效率高达82.6%,然而工厂放大实验电流效率只有76.5%<sup>[4]</sup>.Wei P等<sup>[5]</sup>先对电极板预电解,后续又电解,在无硒条件下,电解10 min其电流效率达71%.Wei Q F等<sup>[6]</sup>在含多种添加剂电解液中, $400\text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$ 电流密度条件下,电流效率可达85.9%.然而该添加剂成本较高,因此在新工艺的研发中对电解锰电极过程的分析显得必不可少.

## 1 实验

### 1.1 装置

实验装置(如图1所示)为自制隔膜(涤纶240加密型)电解槽,三电极体系由SUS321不锈钢工作电极(组成成分为1Cr18Ni9Ti),Pb-Sb-Sn-Ag四元合金辅助电极(Sb、Sn、Ag含量分别为为0.5%、

20%、0.8%),饱和硫酸亚汞参比电极和含 $\text{SeO}_2$ 的硫酸锰-硫酸铵电解液组成,使用电化学工作站CHI608D(上海辰华)调控.

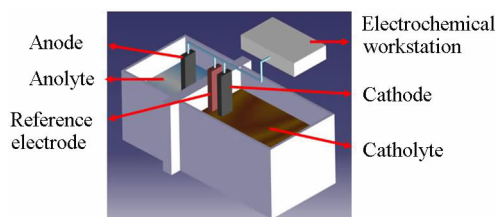


图1 三电极电解槽示意图

Fig.1 Schematic illustration of a three-electrode cell

### 1.2 电解液

向硫酸锰-硫酸铵电解液(1000 mL,  $120\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}\text{ (NH}_4)_2\text{SO}_4$ )添入 $\text{SeO}_2$ ,以 $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ (1:1)调节PH至6.6,设定电解参数.电解后取出阴极板,用滤纸将电极表面的溶液吸干,再用蒸馏水反复冲洗电极背面及侧面去除 $\text{Mn}^{2+}$ ,再用滤纸将残余的蒸馏水吸干,立即置于 $4\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ H}_2\text{SO}_4$ 溶解,利用紫外可见光度法测量 $\text{Mn}^{2+}$ 的浓度,并估算电解锰质量(由于电极上沉积锰较少,为避免误差过大,不能使用阴极增重法测定沉积的锰量).

### 1.3 电解槽

阴极板用粒度 $0.025\text{ mm}$ (600目)的金相砂纸

打磨沉积部分,再以粒度0.018 mm(1000目)金相砂纸抛光亮,又经抛光液电化学抛光.抛光液的制备方法为:以质量比3:1的85%磷酸和98%硫酸配制为基础抛光液,加入基础抛光液总质量2%的葡萄糖作为光亮剂,搅拌均匀.抛光方法为:以待抛光的阴极板为阳极,以同样的不锈钢板为阴极,在直流电作用下,发生阳极溶解反应.阳极凸出部分先溶解,从而使凹凸不平的极板平整光亮.将抛光后的极板用水冲洗干净,在5.5%  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ 溶液中浸渍10 s,即可重新使用.抛光操作的技术指标为:极板电流密度700~1000  $\text{A}\cdot\text{m}^{-2}$ ,抛光液温度50~70  $^\circ\text{C}$ ,阴阳间距取50 mm,电抛光时间10 min.电解液倒入电解槽,阴极置于阴极槽,阳极置于阳极槽,参比电极放入靠阴极一侧,距阴极0.5 mm.

#### 1.4 电解电耗和电流效率

电解锰阴极电流效率由溶出光度法计算: $\eta = 2\Delta mF/55Q$ ,式中 $\Delta m$ 为金属锰沉积质量, $Q$ 为沉积锰耗电量;电解锰电耗: $W = 1000U/k\eta$ ,式中 $U$ 为电解槽电压(V), $k$ 为锰电化学当量, $\eta$ 为阴极电流效率;利润指数: $P = 12.5C - 0.8WC/1000$ , (每天每块0.6  $\text{m}^2$ 的标准阴极板所带来的效益,未计材料费和人工费),式中 $C$ 为单板产量( $\text{kg}\cdot(\text{板}\cdot\text{天})^{-1}$ ), $W$ 为电耗( $\text{kwh}\cdot\text{tMn}^{-1}$ ),锰单价按12.5  $\text{RMB}\cdot\text{kg}^{-1}$ 计,电费单价按0.8  $\text{RMB}\cdot\text{kwh}^{-1}$ 计,利润指数可作产量与能耗的综合评价指标.

## 2 结果与讨论

### 2.1 不同电解质体系

图2示出不锈钢阴极在含硒电解液中的循环伏安曲线<sup>[6-8]</sup>.从图2曲线a看出,阴极电流密度随着电位负移,在-0.68 V处出现了偏移,由此推测起始析氢电位约为-0.68 V.据能斯特方程,当 $\text{Mn}^{2+}$ 为30  $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, $\varphi(\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}) = -1.178 \text{ V}$ ,理论上 $\text{Mn}^{2+}$ 在此电位开始沉积,而曲线a在-1.28 V电位,电流迅速增加,因此还可推测锰起始沉积电位约-1.28 V.据多电子电极反应的动力学方程<sup>[9]</sup>,阴极极化电位越大,反应速率越快,即阴极电流密度也增大.此外,随之往正电位方向扫描,在-0.83 V时出现了阳极溶出峰,即金属锰在此区域内被氧化成 $\text{Mn}^{2+}$ 溶入电解液.曲线b为在无硒体系电解液的循环伏安曲线,氢起始析出电位为-0.72 V,开始析锰电极电位-1.33 V,而往正电位方向扫描时,在电位-1.65~-1.52 V之间出现电流环,即阳极扫描方向上的阴极电流大于阴极扫描方向上的阴极电流,这归因于锰电沉积

过程发生了晶核形成过程<sup>[10]</sup>.二氧化硒的加入,使-1.4~-1.65 V之间析锰过电位明显降低,且在相同电极电位下其阴极电流也明显高于无硒体系电解液<sup>[11]</sup>.往正电位方向扫描时,曲线b较曲线a多出感抗性电流环,即阴极区域往正电位方向扫描的面积大于往负电位方向扫描的,这说明有能量的消耗<sup>[12-13]</sup>,电结晶成核需消耗一定的能量,其形成几率与阴极极化相关,只有当阴极极化到一定值时,才可能成核.此外,曲线a氧化峰值明显高于曲线b的氧化峰值,在含硒体系电解液中, $\text{Mn}$ 形态可由 $\gamma$ 晶型向 $\alpha$ 晶型快速转变,加速了反应过程<sup>[14]</sup>.曲线c与曲线a相比较,往负电位方向扫描时,在相同电位下,其电流明显低于曲线a电流,说明a溶液中的 $\text{Mn}^{2+}$ 可抑制析氢过程.

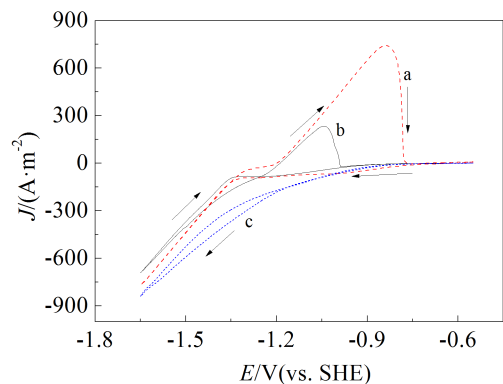


图2 不锈钢阴极在不同电解质体系的循环伏安曲线

a. 0.02  $\text{g}\cdot\text{L}^{-1} \text{SeO}_2 + 30 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1} \text{Mn}^{2+} + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ; b. 30  $\text{g}\cdot\text{L}^{-1} \text{Mn}^{2+} + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ; c. 0.02  $\text{g}\cdot\text{L}^{-1} \text{SeO}_2 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$

Fig. 2 Cyclic voltammograms of stainless steel cathode in different electrolyte systems

a. 0.02  $\text{g}\cdot\text{L}^{-1} \text{SeO}_2 + 30 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1} \text{Mn}^{2+} + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ; b. 30  $\text{g}\cdot\text{L}^{-1} \text{Mn}^{2+} + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ; c. 0.02  $\text{g}\cdot\text{L}^{-1} \text{SeO}_2 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$

不锈钢阴极在含硒体系电解液中,通过计时电量法在不同电极电位下沉积60 s,然后在-0.75 V溶解,曲线如图3所示.采用恒电位电解易于控制反应始终维持在有利于 $\text{Mn}^{2+}$ 还原沉积的条件下,可有效抑制析氢副反应的发生,提高了电子的有效利用率,有利于获得高的电流效率,此为高效电解的关键影响因素之一.从图3看出,前60 s时间内,沉积时间增加,其电量也递增,60 s后,若表面有锰沉积,那么在-0.75 V下会发生锰溶解反应,曲线呈现出电量增加趋势.故可以判断,锰初始沉积电位约-1.28 V.

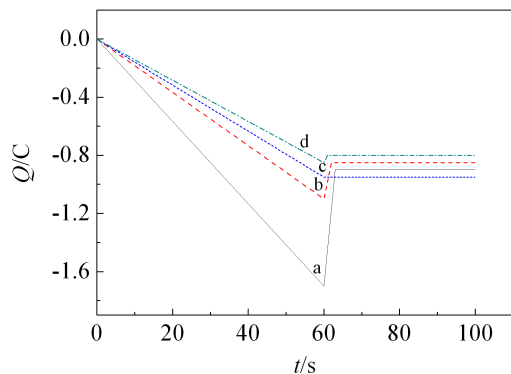


图3 不同电位下不锈钢阴极在含硒体系电解液中金属锰沉积及溶解曲线

a. -1.31 V; b. -1.30 V; c. -1.27 V; d. -1.28 V

Fig. 3 Deposition and dissolution curves of Mn with stainless steel cathode at various electrode potentials in selenium electrolyte system

a. -1.31 V; b. -1.30 V; c. -1.27 V; d. -1.28 V

## 2.2 电解时间

调控-1.39 V电位, 不同电解时间不锈钢阴极在含硒体系电解液(30 g·L<sup>-1</sup> Mn<sup>2+</sup> + 120 g·L<sup>-1</sup> (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0.02 g·L<sup>-1</sup> SeO<sub>2</sub>, PH 6.6, 40 °C)中的参数列于表1. 从表1可以看出, 电解初期电流效率较低, 相对应的利润指数为43.9, 这归因于初期电解Mn<sup>2+</sup>在不锈钢表面沉积, 相对于析锰, 而更易析氢, 使电流效率降低. 电解10 min, 其电流效率迅速增加至95.1%, 随时间延长电流效率又下降, 但下降幅度不大; 电解60 min, 其电流效率基本稳定于92.3%, 利润指数达到55.3最大值, 此段电解时间耗电4443.7 kwh·tMn<sup>-1</sup>, 远低于企业水平. 时间延长, Mn逐渐覆盖于不锈钢表面, 不锈钢与锰表面析氢过电位差值约为0.12 V, 锰表面的析氢电位更负, 更利于抑制析氢, 增多锰沉积, 可使其电流效率提高. 当不锈钢完全被Mn覆盖 (即为锰表面沉积锰), 各

电解参数变化微小, 电效也逐步趋于稳定.

## 2.3 电极电位

图4为不锈钢阴极在含SeO<sub>2</sub>体系电解液(30 g·L<sup>-1</sup> Mn<sup>2+</sup> + 120 g·L<sup>-1</sup> (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0.02 g·L<sup>-1</sup> SeO<sub>2</sub>, PH 6.6, 40 °C)电解30 min的过电位-电流密度、电流效率曲线. 总电流密度为析锰及析氢耗电量的电流密度, 有效电流密度为沉积锰耗电量的电流密度, 电流效率为锰的电流效率. 过电位增大, 总电流密度增加, 有效电流密度先增至最高值, 而后降低, 其最高点效率为0.21 V过电位相应电流效率, 此时已达95%.

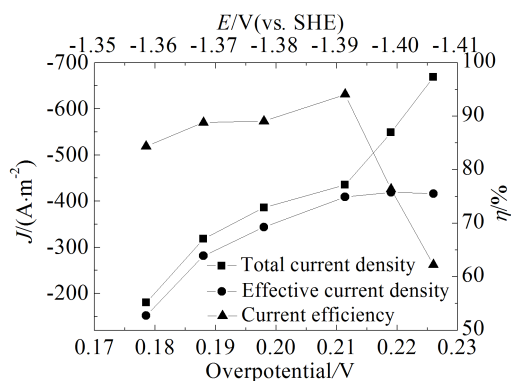


图4 不锈钢阴极的过电位-电流密度、电流效率曲线

Fig. 4 The overpotential-current density and current efficiency curves of stainless steel cathode

根据Butler-Volmer方程<sup>[5]</sup>, 即  $i = i_0 \{ \exp[-(\alpha z F / RT) \eta] - \exp[(\beta z F / RT) \eta] \}$ , 低过电位时方程可简化为  $i = -i_0 (z F / RT) \eta$ , 在接近平衡电势  $\varphi_{eq}$  的狭小范围内, 电极电流密度与过电位呈线性关系.  $-\eta/i$  有电阻的因次, 即为电化学反应电阻  $R_{ct} = RT/z F i_0$ , 当  $i_0$  很小时,  $R_{ct}$  接近0. 实际过程, 电极反应电流通常包括了电化学反应步骤的电流和扩散步骤的电流. 当电流数值较小

表1 在不同电解时间不锈钢阴极电流效率及利润指数

Tab. 1 Electrolysis current efficiency and profit index of stainless steel cathode at various time

t/min	η/%	C/(kg·sheet <sup>-1</sup> ·day <sup>-1</sup> )	W/(kwh·tMn <sup>-1</sup> )	P/(RMB·sheet <sup>-1</sup> ·day <sup>-1</sup> )
5	84.0	5.0	4688.8	43.9
10	95.1	5.8	4140.2	53.3
30	93.8	6.0	4199.7	55.1
50	92.3	6.2	4443.7	55.3

时,主要显现出电化学步骤控制特征,电流与过电位呈指数关系.过电位增加至一定数值,电流增加的趋势趋于缓和,即扩散步骤的特征逐步显现出来,最后出现平阶,则转入由扩散步骤控制的区域,即达极限电流,中间阶段在电化学步骤控制转化至扩散步骤控制的混合控制区.

图5给出不锈钢阴极在含 $\text{SeO}_2$ 体系电解液电解30 min的过电位-(板·天)单板产量及电耗曲线.由曲线a可看出,过电位的增大,其产量先呈线性增至最高点,过电位为0.21 V,而后产量急速降低.由曲线b可知,其电耗随过电位增加而逐渐增加,且0.21 V前增加趋势缓慢,而后电耗激增.根据上述公式,不同过电位、利润指数曲线示于图6.从图6可以看出,电极电位为-1.39 V(vs. SHE),其利润指数达到最大值55.1,最佳电极电位-1.39 V,而过电位为0.21 V.

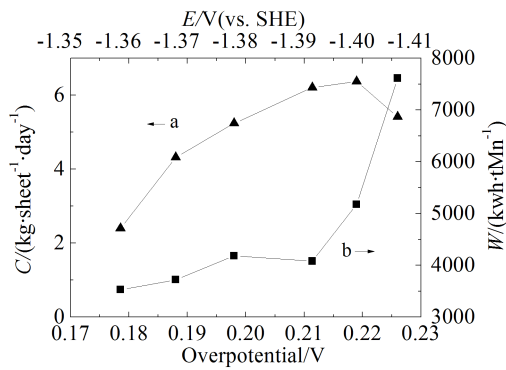


图5 不锈钢阴极过电位-单板产量(a)、电耗(b)曲线  
Fig. 5 The overpotential-veneer production (a) and power consumption (b) curves of stainless steel cathode

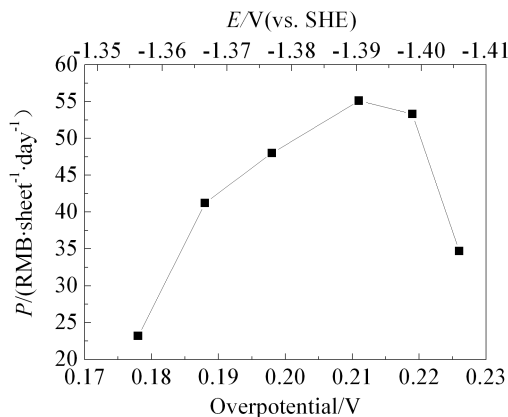


图6 不锈钢阴极的过电位-利润指数曲线  
Fig. 6 Overpotential-profit index curve of stainless steel cathode

### 2.4 $\text{Mn}^{2+}$ 浓度

图7为不锈钢阴极 $40 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 及 $30 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1} \text{ Mn}^{2+}$ 含硒体系电解液,电位阶跃-计时电量法电解1 min的电极电位-电流密度曲线.电极电位增大,总电流密度及有效电流密度均增加,相同电极电位下, $40 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1} \text{ Mn}^{2+}$ 电解表现有效电流密度均大于 $30 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1} \text{ Mn}^{2+}$ 电解体系, $\text{Mn}^{2+}$ 浓度增加更利于其电解.图8为在不同电极电位下不同 $\text{Mn}^{2+}$ 浓度体系对应的电流效率,显然 $40 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1} \text{ Mn}^{2+}$ 在任一电极电位下其电流效率均较高,且两体系在低极化电位区电流效率增加幅度要高于在高极化电位区,两者都在电极电位为-1.39 V (vs. SHE)时达到最高值,有关参数列于表2.

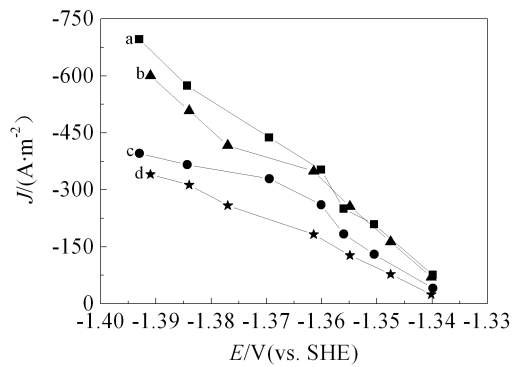


图7 不锈钢阴极的电极电位-电流密度曲线  
a. 总电流密度 $40 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ; b. 总电流密度 $30 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ; c. 有效电流密度 $40 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ; d. 有效电流密度 $30 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$

Fig. 7 The electrode potential-current density curves of stainless steel cathode  
a. Total current density  $40 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ; b. Total current density  $30 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ; c. Apparent effective current density  $40 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ; d. Apparent effective current density  $30 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$

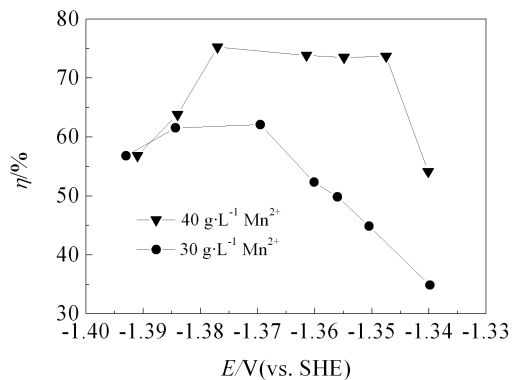


图8 不锈钢阴极的电极电位-电流效率曲线  
Fig. 8 The electrode potential-current efficiency curves of stainless steel cathode



从表2还可以看出, 40 g·L<sup>-1</sup> Mn<sup>2+</sup>电解体系的利润指数明显高于浓度为30 g·L<sup>-1</sup> Mn<sup>2+</sup>的电解体系. Mn<sup>2+</sup>浓度达到50 g·L<sup>-1</sup> (该浓度指电解槽中的锰离子浓度), 实际供液的锰浓度高达70 g·L<sup>-1</sup>左右, 高浓度的电解液进入阴极室, 遇到阴极表面的微区碱性环境, 将导致局部Mn沉淀析出(俗称泛白), 降低了电解液的导电性, 同时存在包覆隔膜袋风险, 造成电解电压增加. 当电流效率基本不变, 而电解电压增大时, 则电耗增加, 由此导致利润指数降低. Mn<sup>2+</sup>浓度增加可抑制析氢, 提高扩散速率, 避免了Mn<sup>2+</sup>贫化导致电流效率的降低, 同时Mn<sup>2+</sup>也不宜过高, 否则会形成氢氧化物沉淀, 不利于电解, 造成Mn<sup>2+</sup>损失, 加重清槽负担, 且增加电耗.

表2 不锈钢阴极在不同Mn<sup>2+</sup>浓度电位阶跃-计时电量  
电解1 min的电流效率及电耗值

Tab. 2 Current efficiency and power consumption values of stainless steel cathode with 1 min electrolysis time at various Mn<sup>2+</sup> concentrations by using chronocoulometry method

Mn <sup>2+</sup> concentration/(g·L <sup>-1</sup> )	18	30	40	50
η/%	85.1	93.8	95.3	95.6
C/(kg·sheet <sup>-1</sup> ·day <sup>-1</sup> )	5.5	6.0	6.9	6.1
W/(kwh·tMn <sup>-1</sup> )	4108	4199	4308	4419
P/(RMB·sheef <sup>-1</sup> ·day)	50.4	55.1	62.4	55.0

### 2.5 实用电解体系

30 g·L<sup>-1</sup> Mn<sup>2+</sup>实用电解体系计时电流法电解, 电极电位调控-1.39 V的参数列于表3. 在小型电解槽, 自配合格液体系电流效率可达93.8%, 实际锰矿液分别为79.8%及81.4%, 较企业电解电流效率提高10%. 采用高净化度的电解液, 几乎不含杂质金属离子, 避免了金属杂质离子与Mn<sup>2+</sup>在阴极板表面竞争还原沉积, 也是高效电解的关键影响因素.

### 3 结 论

不锈钢阴极在含硒体系电解液中, 其析氢先于锰沉积, 析锰必然伴随着析氢, 锰初析电位较无硒体系电解液有所正移. 电解初期, Mn<sup>2+</sup>在不锈钢表面沉积受析氢显著影响, 而非扩散控制. 电流效率相对较低, 随时间延长, Mn逐渐覆盖至不锈钢表面, 析氢更难, 其电流效率随之提高, 在高过电位区反应受扩散控制, 可出现极限电流. 40 g·L<sup>-1</sup> Mn<sup>2+</sup>

表3 实用电解体系的电流效率及电耗值

Tab. 3 Current efficiency and power consumption values in the actual electrolyte system

Electrolysis system	t/h	J/(A·m <sup>2</sup> )	η/%	W/(kwh·tMn <sup>-1</sup> )	C/(kg·sheet <sup>-1</sup> ·day <sup>-1</sup> )
Simulated qualified liquid	0.5	435.0	93.80	4199	6.0
Actual qualified liquid I	0.5	430.8	79.80	4742	5.4
Actual qualified liquid II	0.5	476.4	81.40	4631	6.1

+ 120 g·L<sup>-1</sup> (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0.02 g·L<sup>-1</sup> SeO<sub>2</sub>, pH 6.6电解体系, 电极电位-1.39 V, 电解30 min, 其电流效率可达95.3%. 最佳工艺条件下小型电解槽锰矿液电解效率最高达81.4%.

### 参考文献 (References):

- [1] Zhou Y M(周元敏), Mei G G(梅光贵). Study on the cathode and anode electrochemical reation & increase current efficieney from electrolysing manganese [J]. China's Manganese Industry(中国锰业), 2001, 19(1): 1-2.
- [2] Liu B(刘兵), Sun D G(孙大贵). Study on compound additive of electrolytic manganese [D]. Chong Qing University(重庆大学), 2009: 5-10.
- [3] Li Y K(李元坤), Wang S C(王双才). Test and study of non-Se high pure electrolytic manganese[J]. China's Manganese Industry(中国锰业), 2004, 22(4): 14-18.
- [4] Chen Y(陈燕), Du J(杜军). Intensification of pusle electric field on the performances of manganese electrodeposition [D]. Chong Qing University(重庆大学), 2012: 20-50.
- [5] Wei P, Hileman O E, Bateni M R, et al. Manganese deposition without additives[J]. Surface & Coating Technology, 2007, 201(3): 7739-7745.
- [6] Wei Q F, Ren X L. Study of electrodeposition conditions of metallic manganese in an electrolytic membrane reactor [J]. Minerals Engineering, 2010, 23(7): 578-586.
- [7] ILea P, Popescu I C, Melania U, et al. The electrodeposition of manganese from aqueous solutions of MnSO<sub>4</sub>. IV: Electrowinning by galvanostatic electrolysi[J]. Hydmmetallurgy 1997, 46(1/2): 149-156.
- [8] Sun Y, Tian X K, He B B, et al. Studies of the reduction mechanism of selenium dioxide and its impact on the microstructure of manfanese electrodeposit[J]. Electrochi-

- Acta, 2011, 56(24): 8305-8310.
- [9] Li D (李荻). Electrochemical principles [M]. Beihang University Press (北京航空航天大学出版社). 1999: 364-367.
- [10] Fletcher S. Some new formulae applicable to electrochem-electrochemical nucleation/growth/collision[J]. Electrochimica Acta, 1983, 28(7): 917-923.
- [11] Radhakrishnamurthy P, Reddy A K N. Mechanism of action of selenious acid in the electrodeposition of manganese [J]. Applied Electrochemistry, 1977, 7(2): 113-117.
- [12] Cha Q X (查全性). Electrode kinetics introduction[M]. Beijing: Science Press(科学出版社), 2002: 112-158.
- [13] Chen G H (陈国华). Electrochemical methods and applications [M]. Beijing: Science Press (科学出版社), 2003: 54-88.
- [14] Dhananjayan N. Mechanism of electrodeposition of manganese in alpha and gamma modifications[J]. Journal of the Electrochemical Society, 1970, 117(8): 1006-1011.
- [15] Yang H(杨辉), Lu W Q(卢文庆). Applied electrochemistry [M]. Beijing: Science Press(科学出版社), 2001.

## Key Factors and Techno-Economic Analyses of Manganese Electrolysis Process

HAN Gui-mei, XU Fu-yuan\*, JIANG Lin-hua, DAN Zhi-gang, GAO Xiao-juan, DUAN Ning  
(Chinese Research Academy of Environment Sciences, Beijing 100012, China)

**Abstract:** This paper first studied the key factors affecting the initial manganese electrolysis process, including concentration of  $Mn^{2+}$ , electrolysis time, overpotential, and then optimized these processing parameters with the chronocoulometry method under a three-electrode system. The results showed that, during the initial manganese electrolysis process, hydrogen evolution occurred more significantly on the stainless steel surface. As electrolysis process continued, manganese covered the stainless steel surface gradually, and hydrogen evolution reaction restrained which all contributed to the higher current efficiency. Besides, the limiting current density appeared at high overpotential region, and the reaction was controlled by diffusion process. In  $0.02\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}\text{ SeO}_2$  solution system with  $40\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}\text{ Mn}^{2+}$  and  $120\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}\text{ (NH}_4)_2\text{SO}_4$ , electrolysis time of 0.5 h overpotential of 0.151V, bath temperature of  $40\text{ }^\circ\text{C}$ , pH of 6.6, the current efficiency was achieved as high as 95.3%. And an efficiency of 81.4% was also realized in the industrialized electrolyte system, which was 15% higher as compared to the previous operation parameters under the same electrolyte system.

**Key words:** manganese; electrolysis; electrochemical; current efficiency