



双膜三室电沉积金属锰联产 EMD 的 离子传输过程

徐 祺¹, 王三反¹, 孙百超², 周 键¹

(1. 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, 兰州 730070;

2. 中建钢构有限公司, 四平 136000)

摘 要: 针对传统单槽电解金属锰或二氧化锰存在能耗高、资源利用率低、环境污染严重等问题, 提出双膜三室电解法实现阴极电沉积锰同时阳极联产电解二氧化锰, 中隔室电化学再生硫酸。通过分析各隔室离子浓度变化, 探究双膜三室电解法技术可行性, 并对比三种离子交换膜对电沉积效果的影响。结果表明: 双膜三室电解法电沉积金属锰同时联产电解二氧化锰可以实现, 并且阴极电流效率可达 80% 以上, 阳极电流效率可达 60% 以上, 中隔室酸回收率高于 65%; 与 Ionsep-HC、LANRAN-AM 相比, TRJM-10W 均相膜槽压最低, 电解 12 h 后, 阴极电流效率为 86.25%, 阳极电流效率为 70.6%, 中隔室酸回收率可达 73.08%, 但阴极液 pH 增幅最大, 中间液 Mn^{2+} 浓度最高。

关键词: 金属锰; 电解二氧化锰; 双膜三室; 电流效率; 离子传输

文章编号: 1004-0609(2020)-01-0194-09

中图分类号: TF792

文献标志码: A

锰是一种灰白色、有光泽的过渡金属元素, 金属锰质坚而脆、化学性质活泼。全球 90% 以上的锰被用于钢铁工业, 主要用于提高钢的硬度、强度、耐磨和耐腐蚀性等^[1-2]。电解二氧化锰(EMD)呈黑色或棕黑色, 一般用于锌锰、碱锰和锂锰电池阴极, 增大放电容量, 是电池工业中一种优良的去极化剂^[3-4]。除在电池工业领域的使用外, EMD 还广泛应用于玻璃脱色、陶瓷的釉药、织物印染、废水处理^[5]等方面。

电解制备金属锰或 EMD 根据电解液成分可分为氯盐体系^[6]和硫酸盐体系^[7-9], 氯盐体系较硫酸盐体系相比具有导电性好、槽压低、能耗少等优点, 但由于盐酸易挥发且电解过程中阳极有 Cl_2 释放, 严重污染环境且操作不便, 目前国内外企业大多用 $MnSO_4$ 溶液电解。

在单独电解金属锰过程中, 阴极析出锰, 阳极则放空不用, 阳极电压主要耗于发生析氧反应, 同时还会产生锰阳极污泥, 其含锰量高、成分复杂, 不仅浪费资源且污染环境^[10]。针对这一问题, 郑凡等^[11]提出用阴离子交换膜代替传统布袋隔膜, 将锰离子限制在

阴极区, 避免锰在阳极沉积; 牛莎莎等^[12]、严浩等^[13]分别用桔子皮、葡萄糖做还原剂还原浸出锰阳极渣, 有效实现锰铅分离。在单独电解二氧化锰过程中, 阳极析出 EMD, 而阴极放空不用, 阴极电压主要耗于发生析氢反应, 气体带出酸雾腐蚀设备, 严重污染环境。可见, 无论是单独电解金属锰还是二氧化锰, 均有一极放空不用消耗电能, 造成能源浪费^[14-15]。因此, 为提高电能利用率, 减少环境污染, 迫切需要一种清洁节能工艺, 在电沉积金属锰同时联产电解二氧化锰, 既能实现节能生产又能避免锰阳极污泥带来的环境污染问题。目前, 由于电沉积锰和 EMD 的实验条件相差较大, 有关同槽电解方面的研究甚少。

本研究采用双膜三室电解槽从 $MnSO_4$ 体系中电沉积金属锰, 同时阳极联产电解二氧化锰, 中隔室回收硫酸, 回收的硫酸用于锰矿酸浸过程。通过测定电解槽的中间液、阴极液、阳极液成分变化研究离子传输过程, 探究双膜三室电解法的技术可行性, 为同槽电解条件的选择提供理论基础, 并对三种离子交换膜的电解效果进行了对比研究。

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(21466019); 兰州交通大学优秀平台基金资助项目(LZJTU201606)

收稿日期: 2018-12-23; **修订日期:** 2019-04-18

通信作者: 王三反, 教授; 电话: 13150016917; E-mail: sfwang1612@163.com

1 实验

1.1 试剂与材料

实验所用3种离子交换膜如表1所示。阴极液为某制锰厂提供锰矿浸出液(Mn^{2+} 浓度约为40 g/L, $(NH_4)_2SO_4$ 约为110 g/L), 阳极液为40 g/L $MnSO_4$ +150 g/L H_2SO_4 混合溶液, 中隔室为0.5%稀硫酸溶液。所有试剂均为分析纯, 溶剂为蒸馏水。

1.2 装置与仪器

实验装置由自制双膜三室电解槽^[16]、直流稳压稳流电源、循环液槽、蠕动泵、数显恒温水浴锅等组成。

双膜三室电解槽由抗腐蚀性能好、耐高温的聚甲基丙烯酸甲酯材料制成, 用一张阴离子交换膜和一张阳离子交换膜将电解槽依次分为阴极室、中隔室和阳极室, 每个隔室尺寸相同。三个隔室溶液均由蠕动泵驱动循环流动, 电解槽外对应设置循环液槽, 数显恒温水浴锅将槽内温度统一控制在45 °C。阴极为不锈钢板(尺寸为14 cm×16 cm), 阳极为 Dimensionally stable anode(DSA)电极(尺寸为5 cm×10 cm), 膜有效尺寸为17 cm×17.5 cm, 阴阳极间距为90 mm。实验装置示意图如图1所示。

1.3 实验方法

通电前, 阴阳极室分别注入阴阳极电解液; 中隔室注入0.5%稀硫酸。将阴极板一面用环氧树脂胶进行

表1 实验用离子交换膜的性能参数

Table 1 Performance parameters of experimental ion exchange membranes

Membrane type	Model	Surface electric resistance/ ($\Omega \cdot cm^2$)	Exchange capacity/ ($meq \cdot g^{-1}$)	Permselectivity/ %	Temperature/ °C	Thickness/ mm	Strength/ MPa
Heterogeneous ion exchange membrane (Ionsep-HC)	Ionsep-HC-C	10	2.4	>92	45	0.40–0.44	0.60
	Ionsep-HC-A	12	2.2	>92	45	0.40–0.44	0.60
Semi-homogeneous ion exchange membrane (LANRAN-AM)	LANRAN-AM-C	5–6	2.5	>96	50	0.38–0.42	0.60
	LANRAN-AM-A	5–6	2.1	>97	50	0.38–0.42	0.60
Homogeneous ion exchange membrane (TRJM-10W)	TRJCM-10W	3	2.2	>98	60	0.30	0.45
	TRJAM-10W	3	2.0	>98	60	0.20	0.35

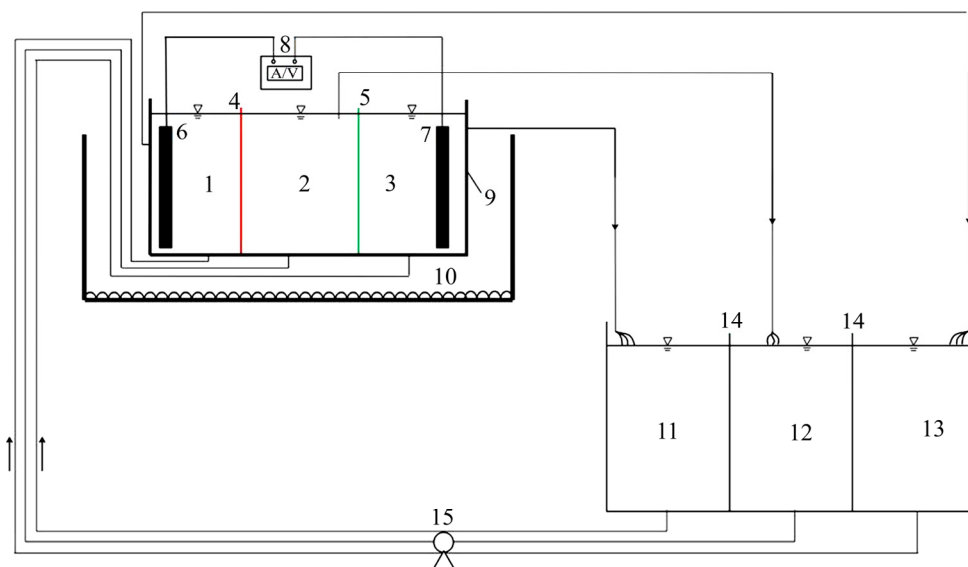


图1 实验装置示意图

Fig. 1 Schematic diagram of experimental device: 1—Anode chamber; 2—Intermediate chamber; 3—Cathode chamber; 4—Cation exchange membrane; 5—Anion exchange membrane; 6—Anode plate; 7—Cathode plate; 8—DC constant voltage constant current power supply; 9—Double-membrane three-chamber electrolyzer; 10—Digital thermostat water bath; 11—Cathode circulation tank; 12—Intermediate liquid circulation tank; 13—Anode circulation tank; 14—Partition; 15—Peristaltic pump

绝缘；另一面先用金相砂纸打磨，后用 40 g/L 稀硫酸溶液清洗 5~20 min，再置于硅酸钠溶液中浸泡备用。开启蠕动泵将各室流速控制在 70~80 mL/min。通电后，在阴极电流密度为 400 A/m²、阳极电流密度为 500 A/m²、温度均为 45 °C 条件下电解，记录槽电压并定时取样检测分析。实验结束后，小心剥离阴极板上沉积的锰片，烘干称重，阳极溶液中的电解二氧化锰用 0.22 μm 滤膜抽滤，蒸馏水冲洗 4~5 次后烘干称重。

1.4 分析及计算方法

实验中 Mn²⁺浓度采用高锰酸钾滴定法测定；H⁺浓度用酸碱滴定法测定，甲基红-次甲基蓝为指示剂；电解锰纯度采用电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES)测定；SO₄²⁻浓度用硫酸钡重量法测定；基于产品质量和纯度计算电流效率，根据法拉第电解第一定律，电流效率的计算如式(1)所示

$$\eta = \frac{Fmnp}{MI} \times 100\% \tag{1}$$

式中：η 为电流效率，%；F 为法拉第常数，96485.33 C/mol；m 为电沉积产品质量增量，g；n 为电子数，阴阳极均有 n=2；p 为电积产品纯度，%；M 为摩尔质量，M(Mn)=55 g/mol，M(MnO₂)=87 g/mol；I 为电流强度，A；t 为电解时间，s。

根据实际富集酸的量占理论富集量的百分比计算中隔室酸回收率^[17]，如式(2)所示：

$$\omega = \frac{(c_2 - c_1) \times V}{n/2} \times 100\% \tag{2}$$

式中：ω 为酸回收率，%；c₂ 为终时硫酸浓度，mol/L；c₁ 为初时硫酸浓度，mol/L；V 为溶液体积，L；n 为电子转移量，mol。

2 结果与讨论

2.1 双膜三室电解槽中电沉积过程的离子传输行为

将离子交换膜选择透过机理与金属电沉积理论相结合，构成双膜三室电解法同时电沉积锰和 EMD 的理论基础。双膜三室电沉积金属锰联产 EMD 过程中，外加直流电形成电场，离子运输主要推动力以电场力为主，此外还可能会受到因浓度梯度引起的浓差扩散、水分子渗透等作用^[18-19]。

双膜三室电解槽中可能发生的离子传输过程如图 2 所示。在电场力作用下，阴极室中的 Mn²⁺受阴极吸引，经过氨电催化作用在阴极板上还原成锰单质，同时发生析氢副反应，与金属锰析出形成竞争，但由于在不锈钢电极上析氢具有较高过电位^[20-21]，在阴极上发生的还原反应仍然以析锰为主。阴极液中的 SO₄²⁻经电场力作用透过阴膜进入中隔室，并被阳膜阻隔留在中隔室。

阳极室发生 Mn²⁺的氧化反应和水电解反应，Mn²⁺在阳极被氧化成 Mn⁴⁺生成 MnO₂，水电解生成 H⁺和 O₂，阳极液中的 H⁺和水电解生成的 H⁺经电场力作用穿过阳膜进入中隔室，与从阴极迁移过来的 SO₄²⁻结合生成 H₂SO₄。随着反应进行，SO₄²⁻和 H⁺不断从阴阳

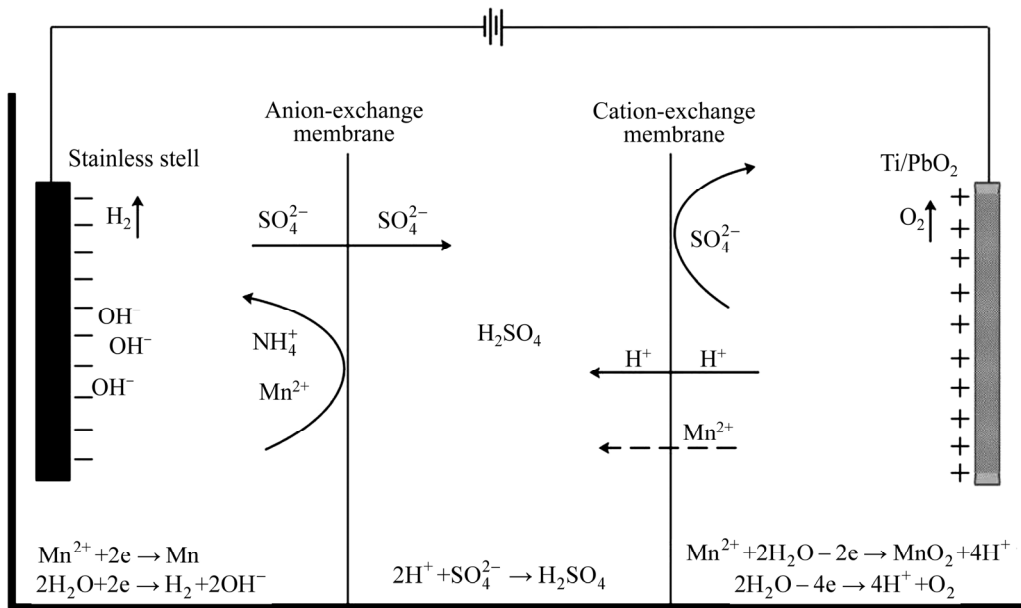


图 2 双膜三室电解槽中离子传输示意图

Fig. 2 Schematic diagram of ion transport in double-membrane three-chamber electrolysis cell

极室迁移进入中隔室, 中隔室内 H_2SO_4 浓度将随时间增长而升高。各隔室发生的电化学反应方程式如式(3)~(7)所示。

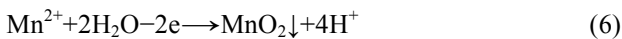
阴极:



中隔室:



阳极:



本研究通过测定阴极液、阳极液、中间液的离子浓度变化验证上述离子传输过程是否发生。

2.2 不同种类离子交换膜电沉积实验结果

如表 2 所示, 为在双膜三室电解槽中用不同种类离子交换膜电沉积锰联产 EMD 的实验参数及结果。

可以看出, 三种离子交换膜的电沉积实验中, 阴极电流效率均大于 80%, 阳极联产 EMD 电流效率均大于 60%, 中隔室酸回收率均在 65% 以上。说明在该实验条件下, 双膜三室同时电解金属锰和 EMD 能够实现。其中, TRJM-10W 离子交换膜无论在阴极还是阳极电流效率均为最高, 酸回收率可达 73.08%。分析原因认为, TRJM-10W 离子交换膜选择透过系数最高 (>98%), 阳极液中 H^+ 和阴极液中的 SO_4^{2-} 迁移进入中隔室最多, 酸回收率达到最大。但由于阴极发生析氢反应, Mn^{2+} 无法沉积完全, 根据电荷守恒原理, 阴极液中 SO_4^{2-} 不会全部迁移进入中隔室, 即使酸回收率最高, 中隔室内酸富集量也无法达到理论富集量。根据阳极反应方程式(4)可知, H^+ 的迁移有利于反应向正向进行, 因此 TRJM-10W 离子交换膜电解 MnO_2 产量最

多, 阳极电流效率最大。

阴极电解过程主要分三步进行: $\text{Mn}(\text{NH}_3)^{2+}$ 在阴极上放电吸附, 阴极上锰的还原和氨的脱附, 脱附下来的 NH_3 继续与 Mn^{2+} 结合形成 $\text{Mn}(\text{NH}_3)^{2+}$, 其中氨在阴极电解过程中起到电催化作用^[22]。在用 TRJM-10W 离子交换膜的实验中, 由于阴极 SO_4^{2-} 向中隔室迁移量最多, 根据电荷守恒原则, 相应阳离子减少量也最多。阴极液中锰主要以 Mn^{2+} 和锰氨络离子 $\text{Mn}(\text{NH}_3)^{2+}$ 形式存在, 两种阳离子的减少主要用于发生电化学还原反应, 即金属锰析出, 因此阴极电流效率也达到最大。

三种离子交换膜的槽电压随时间变化趋势如图 3 所示, 均随着时间增长而减小, 前 2 h 内降幅明显, 2 h 以后趋于稳定, 降幅在 1.6 V 左右。这主要是由于在电解初期中隔室硫酸浓度较低, 中隔室和阴阳极室浓度差过大, 浓度梯度在膜两侧引起电势差。随着 H^+ 和 SO_4^{2-} 迁移进入中隔室, 中间液硫酸浓度增大, 由浓度差产生的溶液电阻逐渐减小, 导致槽压降低。由图 3 可知, 三种膜的槽电压由大到小排序为 Ionsep-HC > LANRAN-AM > TRJM-10W, 这可由膜电阻差异解

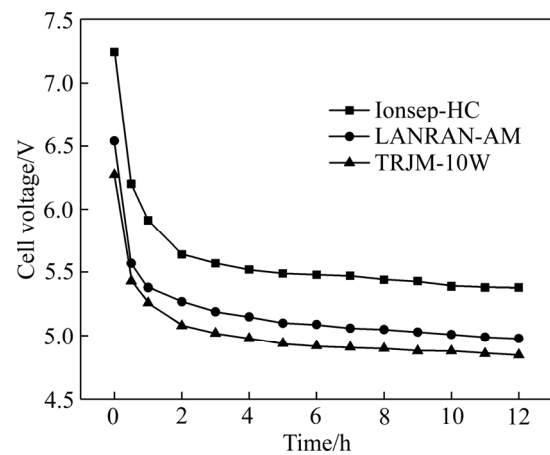


图 3 槽电压随时间变化

Fig. 3 Cell voltage changes over time

表 2 双膜三室电沉积金属锰联产 EMD 的实验条件及结果

Table 2 Experimental conditions and results of dual-membrane three-chamber electrodeposition manganese co-production EMD

Membrane type	Model	Current density/ ($\text{A} \cdot \text{m}^{-2}$)	Current efficiency/ %	Power consumption/ ($\text{kW} \cdot \text{h} \cdot \text{t}^{-1}$)	Acid recovery/ %
Ionsep-HC	Ionsep-HC-A	400	80.34	6526.44	66.96
	Ionsep-HC-C	500	64.95	5103.55	
LANRAN-AM	LANRAN-AM-A	400	83.83	6254.73	69.02
	LANRAN-AM-C	500	68.47	4481.24	
TRJM-10W	TRJAM-10W	400	86.25	6079.24	73.08
	TRJCM-10W	500	70.60	4232.59	

释。由表1可知, Ionsep-HC膜电阻最大, 因此槽压最高。这也是离子膜电解法槽电压略高于常规无膜电解法的原因, 但综合经济效益来看, 槽电压增加量在可接受范围内。

2.2.1 阴极室各离子浓度变化

阴极液pH值、 Mn^{2+} 、 SO_4^{2-} 浓度变化趋势如图4~6所示。由图4可以看出, 三种离子交换膜的实验中pH值均先逐渐上升后趋于稳定, 增幅较小, 在1.2左右。这可由水电解和 H^+ 扩散的共同作用解释。由式(2)可知, 阴极在析锰的同时会有析氢副反应发生。析氢实质是水电解过程, 水在阴极电解产生 H_2 的同时会产生 OH^- , 因此碱度增加, pH值升高, 分析其增幅不大的原因在于 H^+ 的扩散作用^[23]。虽然阴极液与中间液被阴离子交换膜隔开, 但由于 H^+ 在中隔室与阴极室之间的浓差扩散方向与所受电场力方向相同, 仍会有部分 H^+ 泄露进入阴极液, 与水电解产生的 OH^- 结合呈中性, 因此电解过程中虽有 OH^- 产生, 但pH值增幅不大; 尤其随着电解时间延长, 中隔室和阴极室之间的 H^+ 浓差越来越大, H^+ 的扩散作用越来越明显, 电解后期pH值几乎趋于稳定。这表明使用TRJM-10W离子交换膜时pH值增幅最大的原因在于其选择透过系数最大, H^+ 泄露率最低, 因此被中和的 OH^- 量最少, pH值最高。

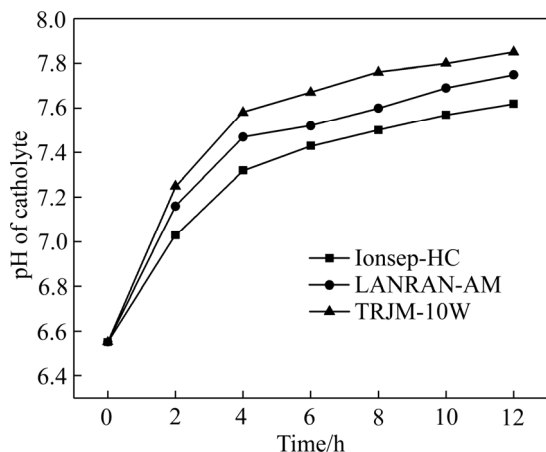


图4 阴极液pH值随时间变化

Fig. 4 pH value of catholyte changing over time

阴极液中 Mn^{2+} 浓度变化趋势如图5所示。由图5可见, Mn^{2+} 浓度随电解时间的增加而迅速减少, 这是由于除少量因浓差扩散泄露进入中隔室的 Mn^{2+} 外, 大量 Mn^{2+} 在阴极被还原以金属单质的形态析出, 同时, 为维持电荷守恒, 等量的 SO_4^{2-} 在电场力作用下迁移进入中隔室, 如图6所示, SO_4^{2-} 的变化趋势与 Mn^{2+} 的大致相同。

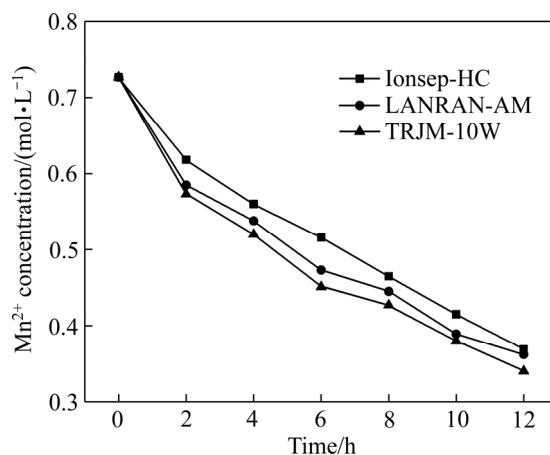


图5 阴极液 Mn^{2+} 浓度随时间变化

Fig. 5 Concentration of Mn^{2+} in catholyte changing over time

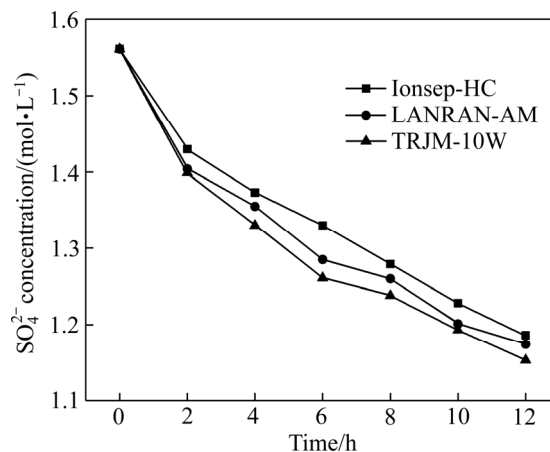


图6 阴极液 SO_4^{2-} 浓度随时间变化

Fig. 6 Concentration of SO_4^{2-} in catholyte changing over time

2.2.2 中隔室各离子浓度变化

考虑到阳极室与中隔室之间同时存在 Mn^{2+} 浓度梯度和电场梯度, 阳极液中的 Mn^{2+} 有可能进入中隔室, 所以对中隔室内 Mn^{2+} 浓度增量进行了考察。如图7所示, 为 Mn^{2+} 浓度随时间的变化趋势, 可以看出, 三种离子交换膜的中隔室内 Mn^{2+} 浓度均随时间缓慢增加, 增加量小于 0.04 mol/L , 其中还有部分 Mn^{2+} 来自于阴极液的浓差扩散作用。由此可知, 阳极液中大部分 Mn^{2+} 会参与氧化反应, 不会迁移进入中隔室, 这是由于 Mn^{2+} 在 $MnSO_4-H_2SO_4$ 电解体系中, 大多以 $[Mn_2(SO_4)_3]^{2-}$ 形式存在^[24], 这种带负电的络离子在电场力作用下向阳极迁移, 到达阳极附近再解离为 Mn^{2+} , 接着 Mn^{2+} 被氧化为 MnO_2 。因此, 进入中隔室内的 Mn^{2+} 量很少, 对电流效率的影响较小。其中TRJM-10W膜的中隔室 Mn^{2+} 泄露最多, 这是由于通过

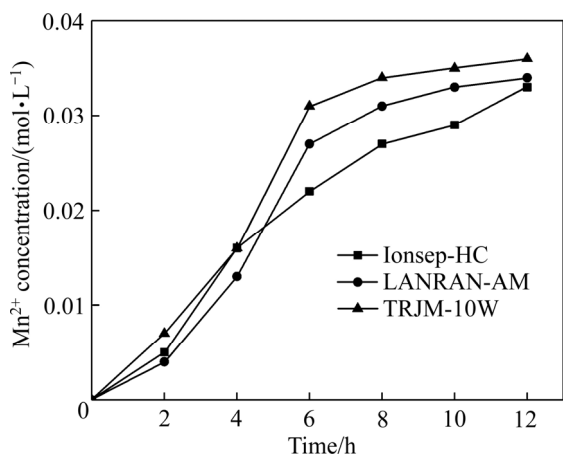


图7 中隔室 Mn²⁺浓度随时间变化

Fig. 7 Concentration of Mn²⁺ in middle cell changing over time

测定 TRJM-10W 膜电荷密度最大, 活性基团最多, 根据“空穴传导-双电层”理论^[25], 其膜表面活性基团越多, 相应空穴数量越多, 对反离子的选择透过性越好, 因此在 TRJM-10W 离子交换膜的实验中, 阳极室迁移进入中隔室内的 Mn²⁺量最多。考虑到中隔室回收的酸用于锰矿浸出阶段, 因此其中含有少量 Mn²⁺可以接受。

阴极室与中隔室之间主要依靠 SO₄²⁻ 迁移进行导电, 阳极室和中隔室之间依靠 H⁺ 迁移导电。如图 8~9 所示, 可由中隔室内 SO₄²⁻ 和 H⁺ 的浓度变化来证明。由图 8 可知, 三种离子交换膜中隔室内 SO₄²⁻ 浓度均随时间呈线性增加, 其原因包括: 一方面阴极液与中间液之间的 SO₄²⁻ 浓差扩散作用与电场力作用方向相同, SO₄²⁻ 向中隔室发生定向迁移。另一方面, 由于阴极液

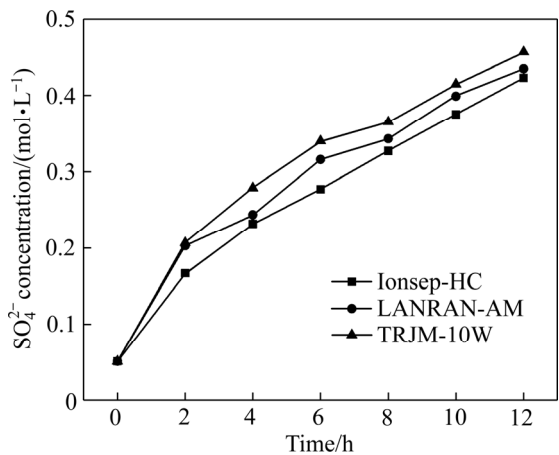


图8 中隔室 SO₄²⁻ 浓度随时间变化

Fig. 8 Concentration of SO₄²⁻ in middle cell changing over time

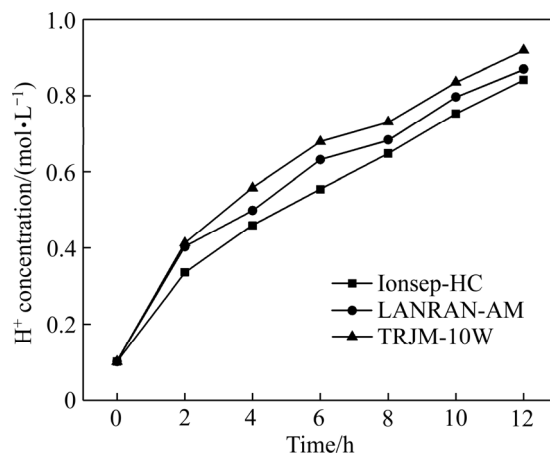


图9 中隔室 H⁺浓度随时间变化

Fig. 9 Concentration of H⁺ in middle cell changing over time

中锰的析出, Mn²⁺浓度急剧减少, 为维持阴极液电荷守恒 SO₄²⁻ 受到同离子排斥也会穿过阴膜向中隔室移动。由图 9 可得, 中隔室内 H⁺浓度随时间增长而升高, 说明不断有 H⁺从阳极迁移进入中隔室, 其推动力同样是阳极液与中间液的浓度梯度和电场梯度。阳极室中 H⁺包括初始阳极液自带 H⁺和电解水产生的 H⁺。由图 8~9 可知, H⁺变化趋势与 SO₄²⁻ 相似, 浓度约为 SO₄²⁻ 的 2 倍。

2.2.3 阳极室各离子浓度变化

阳极液中 Mn²⁺浓度变化如图 10 所示, 随着时间延长, Mn²⁺浓度呈线性降低。对比图 5 和 10 可知, 阳极液 Mn²⁺浓度变化趋势与阴极液相似, 总减少量比阴极液少。这与表 2 所述相符, 阴阳极电流效率相差明显, 阳极析出 EMD 的电流效率始终比阴极析锰效

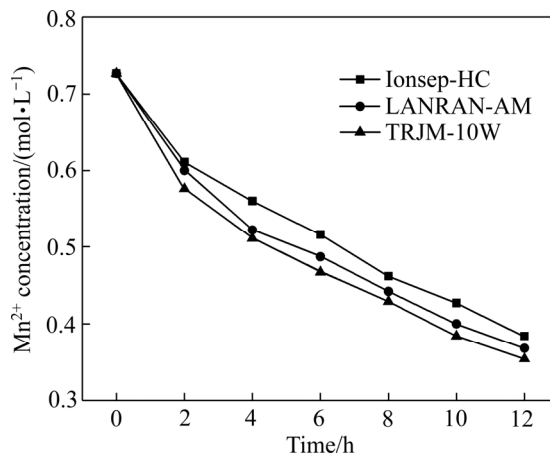


图10 阳极液 Mn²⁺浓度随时间变化

Fig. 10 Concentration of Mn²⁺ in anolyte changing over time

率低。分析原因有：①在实验过程中，观察到随着电解进行，阳极液逐渐由淡粉色变为暗红色，是因为部分 Mn^{2+} 在阳极发生了如下反应：



尽管 Mn^{3+} 在酸性溶液中可歧化生成 MnO_2 和 Mn^{2+} ，但仍有部分 Mn^{3+} 游离于阳极液中难以在阳极放电，造成损失。②阳极液中微量 Mn^{2+} 穿过阳膜进入中隔室，造成 Mn^{2+} 浓度降低。③由式(7)可知，阳极会发生水电解生成 H^+ 和 O_2 ，用于阳极电压部分耗于析出氧气，析氧反应与析 EMD 反应产生竞争，从而电流效率变低。

图 11 所示为阳极液 H^+ 浓度随时间变化趋势。由图 11 可知，三种离子交换膜的阳极液酸度均有所降低，这是由于在浓差扩散和电场力作用下 H^+ 迁移进入中隔室所致。尽管阳极在析氧过程中不断产生 H^+ ，但 H^+ 浓度总体呈下降趋势，说明 H^+ 向中隔室的迁移速度比在阳极析出速度快，酸度不断下降。TRJM-10W 离子交换膜由于其选择透过性最好， H^+ 迁移量最多，因而浓度降幅最大。

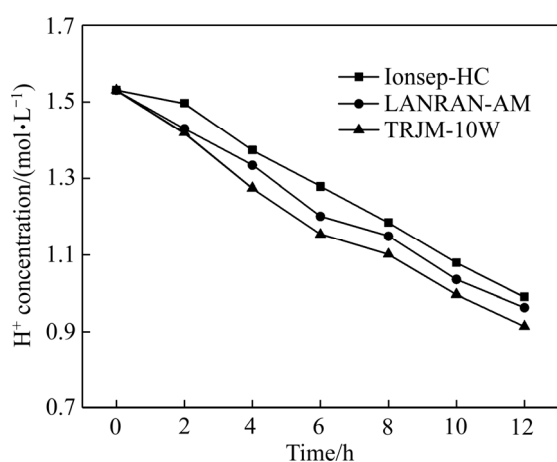


图 11 阳极液 H^+ 浓度随时间变化

Fig. 11 Concentration of H^+ in anolyte changing over time

3 结论

1) 采用双膜三室电解槽阴极电沉积金属锰同时阳极联产 EMD 是可行的，并在中隔室回收硫酸。三种离子交换膜电沉积实验结果表明：阴极电流效率均大于 80%，阳极电流效率均大于 60%，中隔室酸回收率在 65% 以上。与传统单槽电解相比，双膜三室电解法具有较高电流效率和较低能耗，中隔室回收硫酸实现资源高效利用，具有明显的经济效益。

2) 对双膜三室电解槽的离子传输过程研究表明，电沉积金属锰联产 EMD 过程中阴极 pH 逐渐上升但增幅不大， Mn^{2+} 浓度的减少量用于在阴极析出锰， SO_4^{2-} 迁移进入中隔室；阳极 Mn^{2+} 浓度下降，减少量大部分用于在阳极放电析出 EMD，部分转化成 Mn^{3+} ，还有微量 Mn^{2+} 进入中隔室， H^+ 迁移进入中隔室；中隔室内 H^+ 和 SO_4^{2-} 结合生成 H_2SO_4 ，电解 12 h 后酸回收率最高可达 73.08%。

3) 三种离子交换膜电流效率从大到小顺序依次为 TRJM-10W > LANRAN-AM > Ionsep-HC。其中 TRJM-10W 均相膜槽压最低，阴极电流效率可达 86.25%，阳极电流效率可达 70.6%，但阴极 pH 增幅最大，中隔室 Mn^{2+} 浓度最高。因此，在使用双膜三室电解法应用于规模化锰电积生产时，应结合具体需求选择合适离子交换膜。

REFERENCES

- [1] ZHANG D S, MA Z, SPASOVA M, YELSUKOVA A E, LU S W, FARLE M. Formation mechanism of laser-synthesized iron-manganese alloy nanoparticles, manganese oxide nanosheets and nanofibers[J]. Particle & Particle Systems Characterization, 2017, 34(3): 1-12.
- [2] BANERJEE A, ZIV B, LUSKI S, AURBACH D, HALALAY I C. Increasing the durability of Li-ion batteries by means of manganese ion trapping materials with nitrogen functionalities[J]. Journal of Power Sources, 2017, 341: 457-465.
- [3] DOSE W M, DONNE S W. Heat treated electrolytic manganese dioxide for primary Li/MnO₂ batteries: Effect of manganese dioxide properties on electrochemical performance[J]. Electrochimica Acta, 2013, 105: 305-313.
- [4] BISWAL A, TRIPATHY B C, SANJAY K, SUBBAIAH T, MINAKSHI M. Electrolytic manganese dioxide (EMD): A perspective on worldwide production, reserves and its role in electrochemistry[J]. RSC Advances, 2015, 5: 58255-58283.
- [5] LIU R P, LIU H J, ZHAO X, QU J H, ZHANG R. Treatment of dye wastewater with permanganate oxidation and in situ formed manganese dioxides adsorption: Cation blue as model pollutant[J]. Journal of Hazardous Materials, 2010, 176(1/3): 926-931.
- [6] YIN W X, HAN Y X, LIU Y, SHU F X. Electrowinning of manganese dioxide using Ti-Ru anode from chloride solution[J]. Journal of Northeastern University, 2007, 28(6): 855-858.

- [7] TSURTSUMIA G S, KOIAVA N S, GOGISHVILI N S, ZARIDZE I T, KAKHNIASHVILI I B, GORELISHVILI G G, KVESELAVA V M, NIKOLEISHVILI P N. Simultaneous production of electrolytic metallic manganese and electrolytic manganese dioxide in an AMI 7001S anion exchange membrane electrochemical reactor[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2015, 162(8): 96–103.
- [8] 冯雅丽, 杜云龙, 李 辉, 周宇照, 王维大. 用离子膜电解槽无硒电沉积金属锰[J]. *湿法冶金*, 2014, 33(3): 203–207.
- FENG Ya-li, DU Yun-long, LI Hui, ZHOU Yu-zhao, WANG Wei-da. Non-selenium electrodeposition of metal manganese using ion membrane electrolyzer[J]. *Hydrometallurgy of China*, 2014, 33(3): 203–207.
- [9] LLEA P, POPESCU I C, URDA M, ONICIU L. The electrodeposition of manganese from aqueous solutions of $MnSO_4$. IV: Electrowinning by galvanostatic electrolysis[J]. *Hydrometallurgy*, 1997, 46(1): 149–156.
- [10] 黄齐茂, 王春平, 周 红, 胡学雷, 潘志权. 锰阳极泥回收制备硫酸锰工艺研究[J]. *有色金属(冶炼部分)*, 2010(6): 6–8.
- HUANG Qi-mao, WANG Chun-ping, ZHOU Hong, HU Xue-lei, PAN Zhi-quan. The research on manganese anode slime recycled to produce manganese sulfate[J]. *Nonferrous Metals(Extractive Metallurgy)*, 2010(6): 6–8.
- [11] 郑 凡, 黄炳行, 闭伟宁, 朱 华. 阴离子交换膜无硒电沉积金属锰工艺及工业可行性探索[J]. *中国锰业*, 2016, 34(5): 75–78.
- ZHENG Fan, HUANG Bing-xing, BI Wei-ning, ZHU Hua. A study on non-selenium electrolytic process with anion exchange membrane electrolyzer[J]. *China's Manganese Industry*, 2016, 34(5): 75–78.
- [12] 牛莎莎, 王志兴, 郭华军, 李新海, 彭文杰, 胡启阳, 张云河. 电解锰阳极渣还原浸出锰[J]. *中国有色金属学报*, 2012, 22(9): 2662–2666.
- NIU Sha-sha, WANG Zhi-xing, GUO Hua-jun, LI Xin-hai, PENG Wen-jie, HU Qi-yang, ZHANG Yun-he. Reductive leaching of manganese from manganese anode slag[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2012, 22(9): 2662–2666.
- [13] 严 浩, 彭文杰, 王志兴, 李新海, 郭华军, 胡启阳. 响应曲面法优化电解锰阳极渣还原浸出工艺[J]. *中国有色金属学报*, 2013, 23(2): 528–534.
- YAN Hao, PENG Wen-jie, WANG Zhi-xing, LI Xin-hai, GUO Hua-jun, HU Qi-yang. Reductive leaching technology of manganese anode slag optimized by response surface methodology[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2013, 23(2): 528–534.
- [14] GONG J, ZHANGRI G. Electrodeposition and characterization of manganese coatings[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2002, 149(4): 209–217.
- [15] DUAN N, DAN Z G, WANG F, PAN C X, ZHOU C B, JIANG L H. Electrolytic manganese metal industry experience based China's new model for cleaner production promotion[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2011, 19(17/18): 2082–2087.
- [16] 王三反, 周 键, 王 挺, 赵红晶, 张学敏, 李乐卓. 一种用于金属氯化物精炼的膜电沉积槽: 中国, CN202925116[P]. 2013–05–08.
- WANG San-fan, ZHOU Jian, WANG Ting, ZHAO Hong-jing, ZHANG Xue-min, LI Le-zhuo. Electrowinning of metal chlorides in the membrane electrolytic cell: China, CN 202925116[P]. 2013–05–08.
- [17] 李 韬, 王三反, 周 键. 离子膜电解法电沉积回收硫酸镍体系中金属镍的实验研究[J]. *材料导报*, 2016, 30(S2): 432–435, 439.
- LI Tao, WANG San-fan, ZHOU Jian. Experimental study of ion-exchange membrane electrolysis nickel sulfate electrowinning of nickel metal system[J]. *Materials Review*, 2016, 30(S2): 432–435, 439.
- [18] TANAKA Y. Mass transport and energy consumption in ion-exchange membrane electrodialysis of seawater[J]. *Journal of Membrane Science*, 2003, 215(1): 265–279.
- [19] SATA T. Studies on anion exchange membranes having permselectivity for specific anions in electro dialysis-effect of hydrophilicity of anion exchange membranes on permselectivity of anions[J]. *Journal of Membrane Science*, 2000, 167(1): 1–31.
- [20] LEONARD K C, TEJEDOR-ANDERSON M L, ANDERSON M A. Nanoporous oxide coatings on stainless steel to enable water splitting and reduce the hydrogen evolution overpotential[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2012, 37(24): 18654–18660.
- [21] ZHOU Jian, WANG San-fan, SONG Xiao-san. Electrodeposition of cobalt in double-membrane three-compartment electrolytic reactor[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2016, 26(6): 1706–1713.
- [22] 王敬民. 电解金属锰阴极过程初探[J]. *中国锰业*, 1994(1): 47–49.

- WANG Jing-min. Approach on the cathode process of electrolyte metal manganese[J]. China's Manganese Industry, 1994(1): 47-49.
- [23] 周 键, 王三反, 宋小三, 张学敏. 双膜三室电解槽中电沉积钴的离子传输[J]. 中国有色金属学报, 2016, 26(11): 2426-2432.
- ZHOU Jian, WANG San-fan, SONG Xiao-san, ZHANG Xue-min. Ion transport for electrodeposition of cobalt in double-membrane three-compartment electrolytic cell[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2016, 26(11): 2426-2432.
- [24] 连锦明, 朱则善, 张其昕. 电解二氧化锰时电解液体系中
- 间粒子的考察[J]. 福建师范大学学报(自然科学版), 1986, 2(4): 53-56.
- LIAN Jin-ming, ZHU Ze-shan, ZHANG Qi-xin. A investigate of internzediates in depositing electrolytic manganese dioxide[J]. Journal of Fujian Normal University(Natural Science Edition), 1986, 2(4): 53-56.
- [25] 孟 洪, 彭昌盛, 卢寿慈. 离子交换膜的选择透过性机理[J]. 北京科技大学学报, 2002, 24(6): 656-659.
- MENG Hong, PENG Chang-sheng, LU Shou-ci. Permselectivity mechanism of ion exchange membranes[J]. Journal of University of Science and Technology Beijing, 2002, 24(6): 656-659.

Ion transport process of double-membrane three-chamber electrodeposited metal-manganese co-production EMD

XU Qi¹, WANG San-fan¹, SUN Bai-chao², ZHOU Jian¹

- (1. Engineering Research Center of Water Resources Utilization in Cold and Drought Region, Ministry of Education, School of Environmental and Municipal Engineering, Lanzhou Jiaotong University, Lanzhou 730070, China;
2. China Construction Steel Structure Co., Ltd., Siping 136000, China)

Abstract: In view of the problems of high energy consumption, low resource utilization and serious environmental pollution in the traditional single-slot electrolytic manganese or manganese dioxide, this work proposed a double-membrane three-chamber electrolysis method to achieve cathode electrodeposition of manganese while the anode was co-produced with electrolytic manganese dioxide, and the intermediate compartment electrochemically regenerated sulfuric acid. By analyzing the changes of ion concentration in each compartment, the feasibility of double-membrane three-chamber electrolysis was explored, and the effects of three ion exchange membranes on electrodeposition were compared. The results show that the double-membrane three-chamber electrolysis method can realize the electrodeposition of manganese metal and the simultaneous production of electrolytic manganese dioxide, and the cathode current efficiency can reach more than 80%, the anode current efficiency can reach more than 60%, and the acid recovery rate in the middle compartment is higher than 65%. Compared with Ionsep-HC and LANRAN-AM, the TRJM-10W homogeneous membrane has the lowest cell voltage. After 12 hours of electrolysis, the cathode current efficiency is 86.25%, the anode current efficiency is 70.6%, and the intermediate compartment acid recovery rate is 73.08%. However, the pH value of the catholyte increases the most, and the concentration of Mn^{2+} in the middle compartment is the highest.

Key words: electrolytic manganese dioxide; double-membrane three-chamber; current efficiency; ion transport

Foundation item: Project(21466019) by the National Natural Science Foundation of China; Project(LZJTU 201606) supported by the Excellent Platform Foundation of Lanzhou Jiaotong University, China

Received date: 2018-12-23; **Accepted date:** 2019-04-18

Corresponding author: WANG San-fan; Tel: +86-13150016917; E-mail: sfwang1612@163.com

(编辑 何学锋)