

5-氨基四氮唑存在下的锰电沉积行为

刘 伟, 陈 上, 李长安, 丁其晨

(吉首大学 化学化工学院, 吉首 416000)

摘 要: 采用 5-氨基四氮唑(AT)作为锰电沉积过程的新型添加剂, 研究不同添加剂用量、电流密度、 Mn^{2+} 浓度、硫酸铵浓度等条件对锰电沉积电流效率的影响, 以及添加剂存在下电解液中杂质离子对电沉积的影响。采用 SEM 观察了锰电沉积过程中的电极表面状态, 采用线性电位扫描法研究添加剂对阴极电极过程的影响。结果表明: 在添加剂 AT 用量 0.07 g/L、电流密度 460 A/m²、 $[Mn^{2+}]$ 18 g/L 以上、硫酸铵浓度 100~120 g/L 的电解条件下, 锰沉积过程中电流效率可达 72%以上, 使用该添加剂容许电解液中有少量 Fe、Co、Ni、Cu 杂质离子存在。锰沉积过程中电流效率变化与电镜观察的锰成品生长以及阴极板表面的粗糙程度具有相关性, 添加剂 AT 通过对竞争析氢反应的抑制作用来提高锰沉积的电流效率。

关键词: 锰; 电沉积; 添加剂; 5-氨基四氮唑

中图分类号: TF803.27

文献标志码: A

Electrodeposition behavior of manganese in presence of 5-amino-1H-tetrazole

LIU Wei, CHEN Shang, LI Chang-an, DING Qi-chen

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Jishou University, Jishou 416000, China)

Abstract: The 5-amino-1H-tetrazole (AT) was employed as a novel additive during electrodepositing of manganese. Effects of the amount of additive, current density, concentrations of Mn^{2+} and ammonium sulfate on the current efficiency of the electrodeposition were investigated, and the effect of impurity ions on electrodeposition was also examined. The surface morphology of electrode was examined by SEM. The effect of additive on cathode electrochemical behaviors was studied by linear sweep voltammetry (LSV). The results indicate that the current efficiency can reach 72% under the following optimum conditions: AT content of 0.07 g/L, current density of 460 A/m², $[Mn^{2+}] > 18$ g/L, $[(NH_4)_2SO_4]$ of 100~120 g/L. A small amount of contaminating metal ions, such as Fe, Co, Ni and Cu, are allowed to present in electrolytic solution. The variation of current efficiency in electrodeposition correlates with the status of crystal growth and roughness of cathode. The increasement of current efficiency of electrodeposition can be attributed to the inhibition towards the reduction of hydrogen in the presence of AT.

Key words: manganese; electrodepositon; additive; 5-amino-1H-tetrazole

金属锰用途十分广泛, 其中主要应用于钢铁冶金^[1-2], 目前中国已是金属锰的主要生产、消费国以及出口国^[3-5]。金属锰的主要生产方法是电解冶金法, 而在实际生产中需要加入特殊的添加剂来促进锰在电极上的电沉积。纵观国内外, 现在用到工业生产的主要是 SeO_2 和 SO_2 , 以及以它们为主的复合添加剂^[6]。国

外电解锰厂主要采用 SO_2 , 生产的锰纯度较高, 但电流效率较低(55%~60%), 对电解液纯度要求高, 生产过程难控制。我国主要采用 SeO_2 作为电解添加剂, 电流效率较高(70%), 杂质容忍能力强, 但生产的锰产品含硒量高, 同时 SeO_2 对人体健康和环境危害巨大。基于环保和产业升级的考虑, 国家环保部门规定了近期

开始电解锰全行业逐步实现无硒电解,对电解锰行业提出了艰巨的挑战。

国内外学者在电解锰添加剂方面做了一定探索性的研究,杨超等^[7]以聚丙烯酰胺、醋酸盐、磷酸盐配制成添加剂,该添加剂虽然无毒无污染,但是当电解液中加入磷酸盐会产生大量絮状磷酸锰沉淀,电解过程中会粘附在新生成的锰层上,不断的粘附-锰沉积可能导致产品锰中磷含量高,而低磷含量是电解锰产品要求的指标之一。田熙科等^[8]以3种聚合物和硼酸所配制成添加剂,电流效率达到70%,但是在浸矿-电解循环过程中高聚物组分不能自身分解或者转变为其他化合物,从而导致电解液中的高聚物不断累积,累积到一定程度后会影响到锰的电沉积。刘少友等^[9]以苯磺酸钠作添加剂,该添加剂在远低于工业电流密度条件下具有较高电流效率,然而较低的电流密度势必降低生产效率。GONG等^[10]采用SO₂和羟胺盐作为混合添加剂,虽然该添加剂所得电流效率较高,但是在电流密度为65 A/m²的电解条件得到的,此电流密度远远小于实际工业电解的要求,无法满足在工业生产中应用。ILEA等^[11]用H₂SeO₃和Zn²⁺作添加剂,发现微量的Zn²⁺有利于提高电流效率和降低电耗,但是由于含硒,依然会对环境造成危害。一种较好的添加剂要求无毒环保、电流效率高,使用方便,生产稳定,价廉,要研制同时满足上述要求的添加剂比较困难,有关的研究多处于试验阶段,该方向的研究对于锰行业发展意义重大。

本文作者结合电解锰实际工业生产条件,采用一种新型添加剂——5-氨基四氮唑(5-amino-1H-tetrazole, AT)用于锰电沉积过程,对锰电沉积电流效率和沉积物表面状态的影响因素,以及添加剂对锰电沉积电化学行为的影响进行研究。

1 实验

1.1 仪器与试剂

实验仪器:自制隔膜电解槽(1 L),PHS-25型pH计(上海日岛科学仪器有限公司),HH-S型水浴锅(郑州长城科工贸有限公司),AN0905型电子天平(上海民桥精密科学仪器有限公司),WLS数字恒流电源(南京桑力电子设备厂),CHI660B电化学工作站(上海辰华有限公司),S-3400N型扫描电镜(日本日立公司)。

主要实验药品:硫酸锰、硫酸铵、一水合-5-氨基四氮唑(AT)、二甲基二硫代氨基甲酸钠(SDD)均为工业级,其他所用试剂均为分析纯。

1.2 电解液制备

实验所需的电解液按照工业电解液要求的浓度范围配置。配制Mn²⁺浓度为18 g/L,硫酸铵浓度为100 g/L的混合溶液,50℃下,在混合液中按照0.1 g/L用量加入SDD,搅拌反应2 h以除去其他重金属杂质^[12],静置,抽滤后向滤液中加入一定量的添加剂AT,以备电解用。电解补加液的Mn²⁺浓度为35 g/L,硫酸铵浓度为100 g/L,处理方法同上,其他不同锰离子和硫酸铵浓度的溶液处理方法也相同。

1.3 电解试验

在自制模拟的工业隔膜电解槽中,以阳极铅锡银银四元合金板(28.50 cm²)为阳极,不锈钢板(32.5 cm²)为阴极进行电解^[13]。先将阴极不锈钢板经机械抛光、电抛光、水洗、干燥、称量,在0.5%的硅酸钠溶液中浸泡10 min,待用。电解起始先用氨水将电解液pH值调至7.2~7.4,水浴控制电解液温度在40~42℃;在恒电流条件下电解,不断在阴极区泵入补加液以保持电解液中的Mn²⁺浓度在要求的范围内,阴极pH值控制在7.4~8.0,电解时间为10 h。产品经3%的重铬酸钾钝化后,水洗,70℃烘干,称量。每种实验条件平行做3组,取平均值,根据下式计算电流效率:

$$\eta = \frac{m_t - m_0}{qI_c A_c \Delta t} \times 100\% \quad (1)$$

式中: η 表示电流效率,%; I_c 表示电流密度,A/m²; A_c 表示阴极钢板面积,m²; m_0 表示阴极板质量,g; m_t 表示电沉积有锰阴极板质量,g; Δt 表示电解时间,h; q 表示锰的电化学当量,1.025 g/(A·h)。

1.4 表面形貌

采用SEM扫描电镜观察不同电解时间段得到的电解锰表面形貌。

1.5 电化学测试

采用CHI660B电化学工作站,采用三电极体系,参比电极为饱和甘汞电极(SCE),辅助电极为铂电极,工作电极为自制不锈钢圆形电极(2.5 cm²)。采用线性电位扫描的方法分别测量不锈钢圆形电极在以下4种试样中的阴极极化曲线:1)100 g/L硫酸铵;2)0.07 g/L AT,硫酸铵100 g/L;3)18 g/L Mn²⁺,100 g/L硫酸铵;4)0.07 g/L AT,18 g/L Mn²⁺,100 g/L硫酸铵。溶液温度为40℃,扫描范围为-0.4~-1.9 V,扫描速度为10 mV/s。

2 结果与讨论

2.1 AT 用量对电流效率的影响

在 Mn^{2+} 浓度为 18 g/L, 硫酸铵浓度为 100 g/L, 电流密度为 400 A/m^2 时, AT 浓度对电流效率的影响如图 1 所示。由图 1 可见, 当 AT 用量为 0.07 g/L 时, 有最大的电流效率, 电流效率为 70.3%; 当 AT 用量在 0.07~0.09 g/L 时, 电解电流效率基本维持不变; 但当 AT 浓度较高时, 电流效率略有下降。锰沉积过程中阴极有锰离子还原和氢离子还原这两个竞争性反应, 电流效率大小取决于两者的难易程度。由于 AT 这种添加剂是一种含多个氮原子的有机物, 能较强烈地吸附在电极表面, 起到隔离作用^[14], 阻碍阳离子从界面向电极的转移以及获取电子过程, 因此, AT 浓度较低时, 对氢离子的阻碍作用比较显著, 锰沉积的电流效率提高; 当 AT 浓度很高时, 对锰离子的还原也逐渐产生明显阻碍, 电流效率会略有下降。

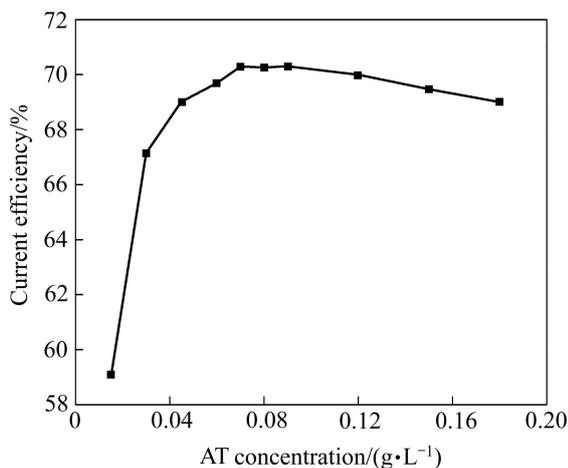


图 1 AT 浓度对电流效率的影响

Fig. 1 Effect of AT concentration on current efficiency

2.2 电流密度对电流效率的影响

Mn^{2+} 浓度为 18 g/L, 硫酸铵浓度为 100 g/L, AT 用量为 0.07 g/L 时, 电流密度对电流效率的影响如图 2 所示。由图 2 可见, 当电流密度为 460 A/m^2 时, 电流效率较高, 电流效率可达 72.2%; 当电流密度超过 460 A/m^2 时, 电解电流效率开始降低。这是因为当电流密度较高时, 电解结束后发现阴极板边缘有大量枝晶, 同时阴极板表面变得极为粗糙, 导致阴极的实际面积增大, 实际电流密度降低, 氢的过电位降低, 从而降低电流效率^[13]。

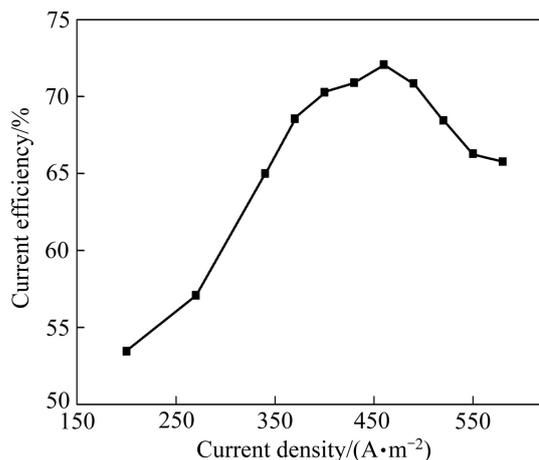


图 2 电流密度对电流效率的影响

Fig. 2 Effect of current density on current efficiency

2.3 Mn^{2+} 浓度对电流效率的影响

在硫酸铵浓度为 100 g/L, AT 用量为 0.07 g/L, 电流密度分别为 400、460 和 520 A/m^2 时, Mn^{2+} 浓度对电流效率的影响如图 3 所示。由图 3 可见, 随着电解液锰离子浓度增加, 电流效率逐渐增加; Mn^{2+} 浓度超过 20 g/L 后, 电流效率增加减少; 电流密度为 460 A/m^2 时, 相同条件下所对应的电流效率较高。试验中当 Mn^{2+} 浓度超过 30 g/L 后, 电解一段时间会有电极沉积层发黑现象; 而且 Mn^{2+} 浓度过高, 电解液多次循环后锰氨络合物容易出现结晶析出, 从而影响电解正常进行^[15]。在实际工业生产中, 通过菱锰矿酸浸取后能达到的 Mn^{2+} 浓度受锰矿品位影响; 目前菱锰矿多为贫矿, 要提高 Mn^{2+} 浓度并不经济。但是还是要保证 Mn^{2+} 浓度在 15 g/L 以上, 否则电流效率下降极为显著, 生产成本陡增。

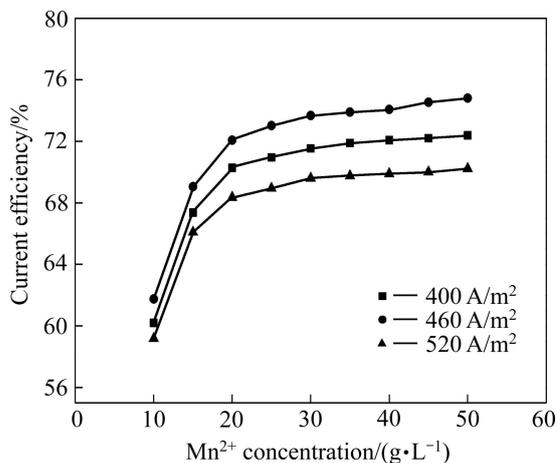


图 3 Mn^{2+} 浓度对电流效率的影响

Fig. 3 Effect of Mn^{2+} concentration on current efficiency

2.4 硫酸铵浓度对电流效率影响

在 Mn^{2+} 浓度为 18 g/L, AT 用量为 0.07 g/L, 电流密度 460 A/m² 时, 硫酸铵浓度对电流效率的影响如表 1 所列。

表 1 硫酸铵浓度对电流效率的影响

Table 1 Effect of ammonium sulfate concentration on current efficiency

Ammonium sulfate concentration/ (g·L ⁻¹)	Current efficiency/ %
60	65.6
80	68.9
100	72.1
120	72.2
140	71.1
160	67.2

硫酸铵在电解锰中是非常重要的辅助物质, 其作用在于: 1) 增加溶液的导电性; 2) 溶液中解离出的分子氨与 Mn^{2+} 络合, 增加阴极极化, 使得锰沉积层致密光滑, 同时也对溶液 pH 值的变化起到缓冲作用。从表 1 可以看出, 当硫酸铵浓度从 60 g/L 增加到 100 g/L 时, 电流效率增加明显, 同时沉积层变得光滑, 沉积层不易脱落, 因此表观电流效率提高^[16]。而过高的硫酸铵浓度会使得阴极极化程度过高, 锰的沉积变困难, 因此电流效率会有所下降。而在工业生产中硫酸铵浓度过高, 长时间电解也会导致电解槽隔膜堵塞现象, 阻碍阴极液向阳极的流动, 导致阴极区 pH 值上升, 出现已有沉积层溶解, 因此硫酸铵浓度需控制在合适的范围内。

表 2 杂质离子对锰电沉积过程的影响

Table 2 Effect of impurity ions on electrodeposition of manganese

Impurity ion	Content/(mg·L ⁻¹)	Current efficiency/%	Electrodeposition phenomena
Co^{2+}	0.5	—	Darkening electrode, no deposition layer found
Ni^{2+}	1	60.4	Deposit normally
	2	—	Deposition layer dissolved partially
Cu^{2+}	2	64.3	Deposit normally
	5	54.7	Deposit normally
	10	—	Deposition layer peel and darken
Fe^{3+}	1	58.9	Deposit normally
	2	56.2	Deposit normally

2.5 杂质离子对电解的影响

在电流密度为 460 A/m², Mn^{2+} 浓度为 18 g/L, 硫酸铵浓度为 100 g/L, AT 用量 0.07 g/L 时, 杂质离子对电解的影响如表 2 所列。

Co、Ni、Cu 和 Fe 这些金属都是电极电位比锰要高的金属, 这些微量的杂质在电解液中会先于锰或者与锰共沉积在沉积层中, 并在沉积层中形成局部电化学微电池, 导致其中的锰作为阳极而被腐蚀消耗, 情况严重时甚至锰不能沉积。因此, 电沉积锰时对溶液杂质含量有严格的要求, 而其最大允许量也与添加剂的种类有关。在已知使用的添加剂中, 使用 SeO_2 添加剂能允许电解液有相对较高的杂质含量, 因此对制取电解液过程的要求可以适当降低。从表 2 可见, Co、Ni、Cu 和 Fe 这几种电解液中最可能出现的杂质对锰沉积都有影响, 其中 Co^{2+} 对电解影响最大, 0.5 mg/L 的浓度就使得锰不能正常沉积; 在 $[Ni^{2+}]$ 为 1 mg/L 时, 锰可以沉积, 只是电流效率有所降低; $[Ni^{2+}]$ 为 2 mg/L 时, 锰不能正常沉积; 而 $[Cu^{2+}]$ 为 10 mg/L 时, 锰不能正常沉积。 $[Fe^{3+}]$ 为 2 mg/L 时, 电流效率显著下降, 由于 Fe^{3+} 极易水解沉淀, $[Fe^{3+}]$ 浓度更高的实验无法继续。由实验可见, AT 存在下, 溶液中容许存在一定量的杂质离子, 其大致最大容许量分别是 $[Co^{2+}] = 0.5$ mg/L, $[Ni^{2+}] = 1$ mg/L, $[Cu^{2+}] = 0.5$ mg/L, $[Fe^{3+}] = 1$ mg/L。当然, 在可能的条件下, 工业生产制取的电解液越纯净, 就越有利于锰沉积的正常进行。

2.6 表面形貌分析

在电流密度为 460 A/m², Mn^{2+} 浓度为 18 g/L, 硫酸铵浓度为 100 g/L, AT 用量为 0.07 g/L 时, 电沉积

时间对电流效率影响和不同电沉积时间所得电解产品的表面 SEM 像分别如图 4 和 5 所示。

从图 4 可知,电沉积前 1~4 h,电流效率逐渐降低,但降低较慢,而从 4 h 到 5 h 电流效率下降加快,6 h 后电流效率就基本维持不变。图 5 所示为不同电沉积时间阴极表面 SEM 像。由图 5 可见,前 4 h 时,锰的成晶生长过程很有规律,所生成的锰的晶面、晶棱清晰可见;电解 5 h 时,锰的成晶表面开始变得模糊,同时观察到电解 5 h 以后,阴极板表面变粗糙且电极边缘枝晶逐渐增多,上述过程的出现伴随着电流效率的降低。电流效率随时间降低可归因于两个因素:1) 锰的电沉积过程中,从形成规则的晶面开始,后续的电结晶按照已形成的晶面方向生长,这样的电结晶过程是活化能最低,成晶速度最快的方式;而电解 5 h 后,部分锰的电结晶脱离原晶面进行生长,导致原来的晶棱、晶面不再清晰可辨,这样大大降低了锰的电结晶速度,从而导致电解一段时间后,电流效率下降较快;2) 电极表面变粗糙和边缘枝晶的增加会使得实际阴极面积增大,实际电流密度也就下降,从而电流效率降低。电解后期,锰晶体表面状态和粗糙度都变化不大,其电流效率也就稳定在 72% 左右。

2.7 电化学分析

在 40 °C 下试样 1、2、3 和 4 的阴极极化曲线如图 6 所示。

锰的沉积和氢气的析出在电极表面两者是相互竞争的反应^[17],观察图 6 中的 4 条阴极极化曲线,对比曲线 a 和 b 可知,未加入 AT 的试样 1,其氢气开始析出电位在 -1.0 V 附近,而加入 AT 的试样 2,其氢

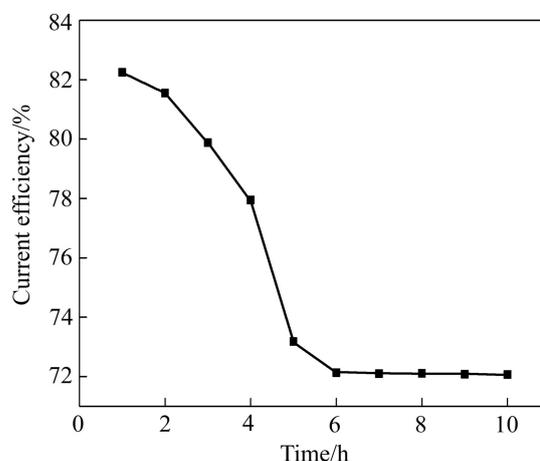


图 4 电沉积时间对电流效率的影响

Fig. 4 Effect of electrodeposition time on current efficiency

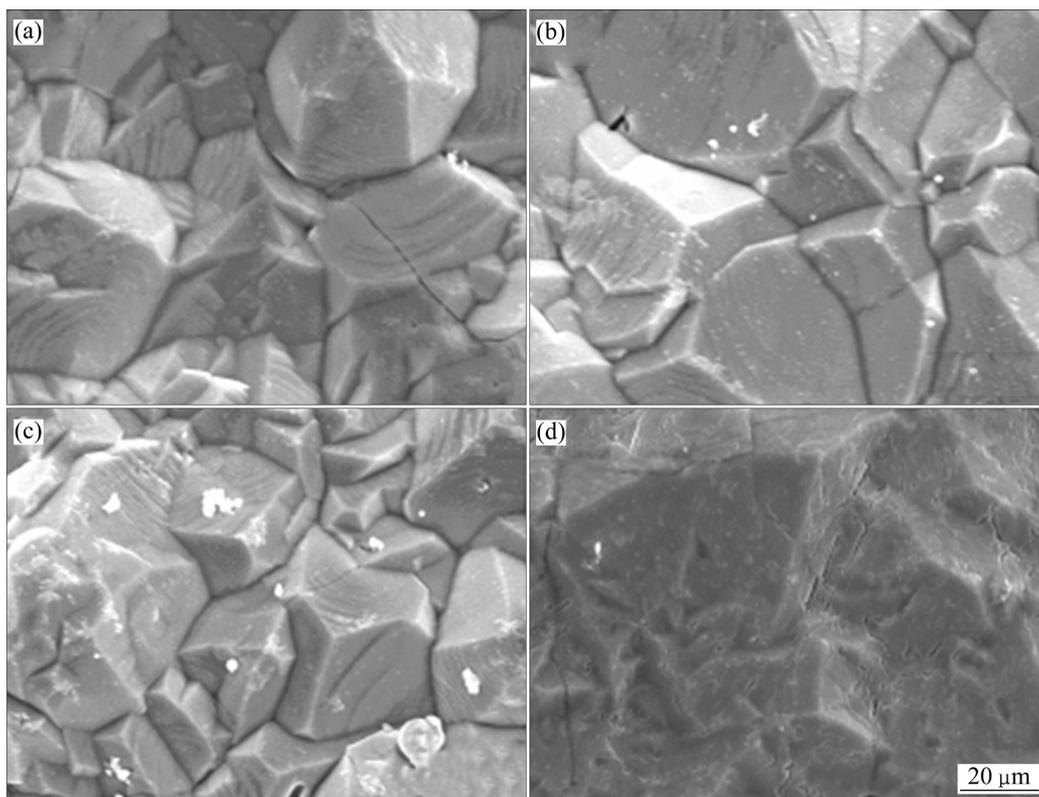


图 5 不同电沉积时间阴极表面 SEM 像

Fig. 5 SEM images of cathodic surface at different electrodeposition times: (a) 1 h; (b) 2 h; (c) 4 h; (d) 5 h

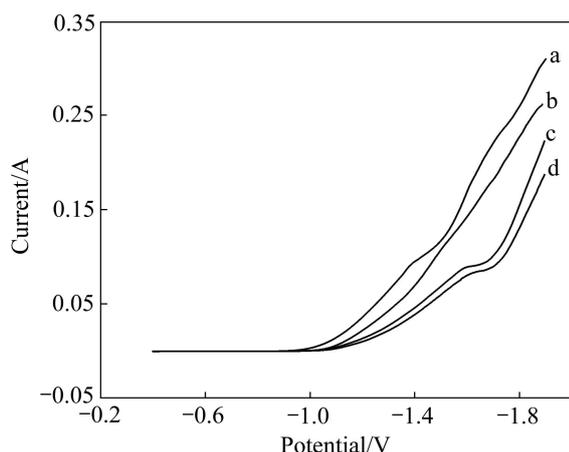


图6 试样的阴极极化曲线

Fig. 6 Cathode polarization curves of samples: (a) Sample 1; (b) Sample 2; (c) Sample 3; (d) Sample 4

气的析出电位明显负移 0.1 V 左右。在同样的析氢电位条件下,加入 AT 的试样 2,其氢析出电流明显降低,说明添加剂 AT 能提高氢析出过电位,抑制氢气在阴极上的析出;对比曲线 c 和 d,锰在不锈钢电极的开始析出电位都在-1.6 V 附近,在-1.6~-1.7 V 出现一段平台,此时开始出现锰的还原,与氢离子还原形成竞争反应,加入了添加剂 AT 的曲线 d 平台对应的电流要低于曲线 c 的,说明有锰离子存在下,AT 对氢离子的析出仍然具有明显的抑制作用。而曲线 d 后半段主要是锰的析出,其曲线斜率略低于曲线 c,说明 AT 对锰的析出也具有一定的抑制作用,这有利于沉积出平整致密的金属锰。因此,添加剂 AT 的作用主要是增加氢的析出超电势,使得锰可以在电极表面优先析出。

3 结论

1) 电解实验结果明,AT 用量为 0.07 g/L,电流密度为 460 A/m²时,电流效率较高。Co、Ni、Cu 和 Fe 这 4 种杂质离子对电流效率影响较大,AT 用于电解可以允许少量杂质离子存在。

2) 对电解过程前期锰沉积层的表面观察表明,产品表面晶面的生长以及粗糙度与电流效率具有相关性,电结晶按照规则的晶面进行生长和平整致密表面可获得较高的电流效率。

3) 锰电沉积的阴极极化曲线表明,5-氨基四氮唑的加入可以使得氢析出电位明显负移,抑制氢气的析出,从而使锰在电极上沉积变得相对容易,提高电流效率。

REFERENCES

- [1] 杨萍,满瑞林,赵鹏飞. 电解锰添加剂研究进展[J]. 化学工业与工程技术, 2012, 33(3): 21-25.
YANG Ping, MAN Rui-lin, ZHAO Peng-fei. Research progress of additive of electrolytic manganese[J]. Journal of Chemical Industry & Engineering, 2012, 33(3): 21-25.
- [2] ETXEBARRIA N, ANTOLIN R, BORGE G, POSADA T, RAPOSO J C. Optimisation of flow-injection-hydride generation inductively coupled plasma spectrometric determination of selenium in electrolytic manganese[J]. Talanta, 2005, 65: 1209-1214.
- [3] DUAN Ning, WANG Fan, ZHOU Chang-bo, ZHU Chun-lei, YU Hong-bing. Analysis of pollution materials generated from electrolytic manganese industries in China[J]. Resources, Conservation and Recycling, 2010, 54: 506-511.
- [4] DUAN Ning, DAN Zhi-gang, WANG Fan, PAN Cen-xuan, ZHOU Chang-bo, JIANG Lin-hua. Electrolytic manganese metal industry experience based China's new model for cleaner production promotion[J]. Journal of Cleaner Production, 2011, 19: 2082-2087.
- [5] 周柳霞. 中国电解金属锰工业 50 多年发展回顾与展望[J]. 中国锰业, 2010, 28(1): 1-6.
ZHOU Liu-xia. The review and prospects of 50 years in EMM industry China[J]. China's Manganese Industry, 2010, 28(1): 1-6.
- [6] 孙大贵, 刘兵, 刘作华, 杜军, 陶长元. 电解制锰添加剂的研究进展[J]. 中国稀土学报, 2008, 26: 934-937.
SUN Da-gui, LIU Bing, LIU Zuo-hua, DU Jun, TAO Chang-yuan. Advances on additives for electrolytic metal manganese[J]. Journal of Rare Earths, 2008, 26: 934-937.
- [7] 杨超, 田熙科, 田熙学, 皮振邦, 王焰新, 田熙文. 一种用于电解锰生产的有机添加剂及其制备方法: 中国, CN 101717958A[P]. 2010-06-02.
YANG Chao, TIAN Xi-ke, TIAN Xi-xue, PI Zhen-bang, WANG Yan-xin, TIAN Xi-wen. A kind of organic additive for the manufacture of electrolytic manganese and its preparation: CN 101717958A[P]. 2010-06-02.
- [8] 田熙科, 杨超, 田熙学, 皮振邦, 田熙文. 环保高效电解无硒金属锰用添加剂及其制备方法: 中国, CN 101260538A[P]. 2008-09-10.
TIAN Xi-ke, YANG Chao, TIAN Xi-xue, PI Zhen-bang, TIAN Xi-wen. A kind of selenium-free environmental and effective additive for the manufacture of electrolytic manganese and its preparation: CN 101260538A[P]. 2008-09-10.
- [9] 刘少友, 骆晨燕, 邓德义, 唐文华. 一种含新添加剂的电解锰溶液及其制备方法和应用: 中国, CN 102492958A[P]. 2012-06-13.
LIU Shao-you, LUO Chen-yan, DENG De-yi, TANG Wen-hua.

- The preparation and application of solution with novel additive for the manufacture of electrolytic manganese: CN 102492958A[P]. 2012-06-13.
- [10] GONG J, ZANZARI G. Electrodeposition and characterization of manganese coatings[J]. *The Electrochemical Society*, 2002, 149(4): 209-217.
- [11] ILEA P, POPESCU I C, URDA M, ONICIU L. The electrodeposition of manganese from aqueous solutions of $MnSO_4$. IV: Electrowining by galvanostatic electrolysis[J]. *Hydrometallurgy*, 1997, 46: 149-156.
- [12] 张文山, 石朝辉. 电解金属锰有关杂质的影响及来源和去除方法[J]. *吉首大学学报: 自然科学版*, 2009, 30(4): 97-99.
ZHANG Wen-shan, SHI Chao-hui. Effect, source and removal of impurities in electrolyzed manganese metal[J]. *Journal of Jishou University: Natural Science Edition*, 2009, 30(4): 97-99.
- [13] 唐敏. 电解锰复合添加剂的实验研究[D]. 重庆: 重庆大学, 2010: 1-51.
TANG Min. Study on compound additive of electrolytic manganese[D]. Chongqing: Chongqing University, 2010: 1-65.
- [14] 张苗. 新型含氮有机缓蚀剂的合成与应用研究[D]. 兰州: 兰州理工大学, 2009: 1-57.
ZHANG Miao. Synthesis and application of new type of N-containing organic corrosion inhibitors[D]. Lanzhou: Lanzhou University of Technology, 2009: 1-57.
- [15] 罗东岳. 无硒电解锰添加剂的研制及电解生产工艺研究[D]. 北京: 中国地质大学, 2006: 1-58.
LUO Dong-yue. Research of selenium-free additive for electrolytic manganese and exploitation of the electrolytic technique[D]. Beijing: China University of Geosciences, 2006: 1-58.
- [16] 朱建平. 电解金属锰生产过程中各因素对电耗的影响[J]. *中国锰业*, 1999, 17(3): 32-35.
ZHU Jian-ping. Influences of different factors on electricity consumption in production of electrolytic manganese metal[J]. *China's Manganese Industry*, 1999, 17(3): 32-35.
- [17] 周元敏, 梅光贵. 电解金属锰阴、阳极过程的电化学反应及提高电流效率的探讨[J]. *中国锰业*, 2001, 19(1): 17-19.
ZHOU Yuan-min, MEI Guang-gui. Study on the cathode and anode electrochemical reaction & increase current efficiency from electrolyzing manganese[J]. *China's Manganese Industry*, 2001, 19(1): 17-19.

(编辑 何学锋)