

低硅电解金属锰试验

李海东*

(湖南省湘潭锰业集团公司, 湖南 湘潭 411202)

摘要: 阐述了电子工业发展对电解锰产品中 Si 含量的要求, 分析了生产中 Si 的主要来源, 提出了降 Si 的理论依据、措施与途径。

关键词: 低硅; 电解金属锰; 硅源; 除硅

中图分类号: TF111.52 文献标识码: A 文章编号: 1002-4336(2001)02-0017-04

电解金属锰纯度高, 用于有色合金如铝锰合金、铜锰合金; 用于特种钢, 也用于电焊条材料、化工、医药、食品、电子等工业, 用途十分广泛。

随着社会发展和科学技术进步, 不同的用途对电解锰的质量要求亦不同, 如电解锰加工高纯 Mn_3O_4 用于电子工业中生产软磁铁氧体, 使电解锰用途得到了拓展, 但其对电解锰杂质含量要求较高, 特别是对含 Si 的要求。电解金属锰中 Si 含量的高低直接影响 Mn_3O_4 产品的含 Si, 最终影响软磁铁氧体的性能质量, 而我国 1982 年发布的国家标准 GB3418-82 考核 Se + Fe + Si 含量, 未将 Si 含量单独考核, 更谈不上产品对 Si 含量的要求, 1993 年发布的冶金部标准 YB-T051-93, 虽对产品含 Si 作了要求, 但其标准值偏高分别为: 一级品 50×10^{-6} (50 ppm), 二级品 100 ppm, 三级品 150 ppm。国内产品含 Si 现状: 行业对产品含 Si 未引起足够重视, 产品含 Si 行业水平参差不齐, 低的约 25 ppm, 高的约 400~500 ppm, 大多在 50~100 ppm。再看国际先进标准如美国、南非不但品种、品级多, 而且化学成分要求严, 其产品 Si 含量的标准值均在 10 ppm 以内, 我国产品含 Si 差距至少有 40 ppm, 这就是开展降 Si 工作的目的和目标。1998 年前湘锰产品含 Si 约 45 ppm 左右, 较难满足 Mn_3O_4 生产要求, Mn_3O_4 产品标准含 Si 要求在 50 ppm 以内, 一般 Mn_3O_4 客户用电解锰作原料的要求含 Si 在 30 ppm 以内, 越低越好。这就给电解锰生产提出了新的课题: 生产和开发低硅电解金属锰。于是, 湘锰 1998 年元月开始做低硅电解金属锰的生产试验。

1 电解金属锰生产中 Si 含量的来源

1.1 生产工艺流程

湘锰与我国绝大多数厂家一样, 采用菱锰矿硫酸浸出法制备电解液, 净化后进行电解生产电解金属锰, 生产工艺流程如图 1。

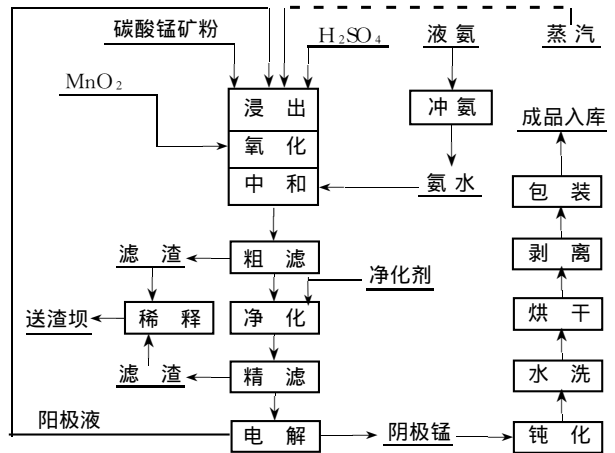


图 1 电解金属锰生产工艺流程图

1.2 生产工艺采用的原料

生产工艺采用的原料是菱锰矿粉, 其主要成分为: Mn 18%~24%, Fe $\leq 4.5\%$, $CaCO_3 \leq 11\%$, $MgCO_3 \leq 7\%$, $Al_2O_3 \leq 4\%$, SiO_2 25% 左右, 一般来说矿粉中 Si 主要以 SiO_2 形态存在, 不参加浸出反应, 但其中有少部分以硅酸盐等形态存在的便在浸出过程中与硫酸反应, 生成可溶性硅胶, 进入生产过程的溶液系统, 电解进入产品中, 这是电解锰产品中硅

* 收稿日期 2001-02-24

作者简介: 李海东(1967-), 男, 湖南邵阳人, 工程师, 湘潭锰矿电解二厂副厂长兼主任工程师。

的主要来源。不同的矿源,矿石成分结构、浸出条件等溶液可溶硅量不同,在生产过程中再作详细探讨。

1.3 辅助材料

大多数辅助材料对产品含 Si 的影响极小,可以忽略不计,但产品脱板剥离,采用的水玻璃处理工艺,对产品含 Si 的影响不容忽视。如表 1 所示的对比试验。

表 1 水玻璃对产品 Si 的影响

试验日期	队级	不用水玻璃 Si/ppm	用水玻璃 Si/ppm	补充液 Si/mg·L ⁻¹
3月4日	2	60	78	20
3月5日	1	33	38	10
3月6日	2	56	76	17.85
3月7日	1	40	50	14.80
3月8日	2	35	40	12.60
3月9日	1	36	45	14.00
3月10日	2	55	65	16.50
3月11日	1	59	68	18.60

以上试验是在原有工艺条件下,制液工序未采取任何措施时,电解工艺条件相同,跟踪测得,从结果分析可知:

(1)不用水玻璃工艺较传统工艺产品含 Si 降低 10 ppm 左右;

(2)产品、溶液含 Si 有高有低,说明矿粉可溶 Si 含量不稳定,直接影响产品含 Si;

(3)补充液 Si 含量越高,产品含 Si 越高。

1.4 水质及生产环境

电解生产需用大量的水,特别是产品处理时,对产品的冲洗,水质 Si 含量高低,对产品含 Si 有一定的影响,通过分析工业水含 Si 为 0.8 mg/L 以内,冲洗后沥干,每块板以 100 g 水计算,全部 Si 进入产品,每吨产品 Si 总量增加 22.8 mg,影响产品 Si 含量为 0.02 ppm,所以水质影响较小,可不考虑。

电解金属锰生产环境,厂房等建筑物,构筑物大多是混凝土结构,主要成分是硅酸盐,周围环境中的泥砂、灰尘成分中亦含有大量的硅,其对产品中的硅的影响较大,特别是成品后处理环境对成品的含 Si 量影响尤为明显,只要 10 g 的砂子,就可使 1 t 电解金属锰产品的 Si 含量上升 5 ppm 左右。传统工艺生产普锰片的剥离一般在敞开式剥离架人工敲击,剥离地与产品后处理场地相连,打铲包装,操作人员的穿戴又未作特殊处理要求,这种环境和剥离方式,对产品含 Si 有一定的影响,将同槽产品在密闭的房

间进行剥离与在敞开式的车间剥离,其 Si 的含量降低了约 10 ppm,可见生产环境也是电解金属锰产品中 Si 含量的一个主要来源。

综上所述,从生产工艺过程分析,电解金属锰生产中 Si 的来源主要有:①矿粉原料中的可溶 Si;②脱板工艺使用的水玻璃;③生产环境中的后处理工序剥离,包装工艺环境的灰尘。

2 生产过程 Si 的控制

从前面分析 Si 的来源中了解到第②、③种来源最多占 20 ppm,可采取替代和改进改善的方法消除影响,仍有较大差距,大部分产品 Si 是通过原料中的可溶 Si 进入生产工艺过程而电积上板进入产品,研究、探讨、摸索生产过程除 Si,是生产低 Si 电解金属锰产品的难点、重点和关键点。

2.1 矿源、浸出条件对溶液 Si 含量的影响

其对比试验见表 2。

表 2 矿源、浸出温度对溶液 Si 含量的影响*

试验序号	矿源(矿)	液固比	浸出温度/℃	浸出时间/h	矿粉品位/%	可溶 Si/mg·L ⁻¹
1	湘潭 I	0.1	90	6	19.5	98.00
2	湘潭 II	0.1	90	6	22.3	75.09
3	湘潭 III	0.1	90	6	17.21	123.82
4	湘西 I	0.1	90	6	23.1	53.40
5	湘西 II	0.1	90	6	22.3	67.10
6	湘西 III	0.1	90	6	20.8	89.50
7	湘潭 I	0.1	不加热	6	19.0	67.17
8	湘潭 II	0.1	不加热	6	25.0	40.00
9	湘潭 III	0.1	不加热	6	20.0	51.67
10	湘西 I	0.1	不加热	6	22.5	38.00
11	湘西 II	0.1	不加热	6	21.9	45.00
12	湘西 III	0.1	不加热	6	21.3	54.50

注:*表中结果为浸出终点中和前试样。

由表 2 试验结果分析:

(1)加热浸取,可溶 Si 升高;

(2)矿粉品位越低,可溶 Si 越高;

(3)从矿源可溶 Si 来看,湘西 I 矿较好,湘西 II 矿次之;

(4)稳定矿源、稳定生产条件,有利于溶液降 Si,且采用不加热浸取工艺。

2.2 pH 值对溶液 Si 含量的影响

取浸出液分置于烧杯中,中和调整不同的 pH 值,静置 24 h 待溶液澄清,取上清液测溶液 Si 含量,其变化如图 2。

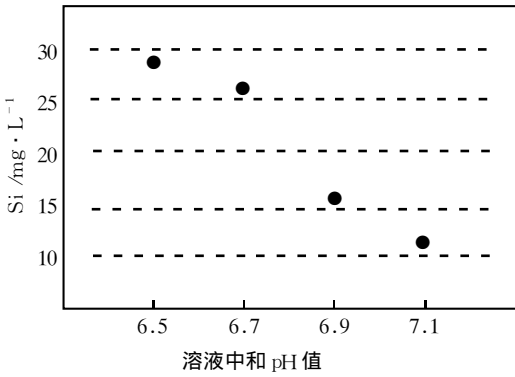


图 2 中和 pH 值对溶液 Si 的影响

从图中结果分析：

- (1) 中和 pH 值越高, 溶液 Si 含量越低。
- (2) 中和 pH 值控在 6.9 左右为宜。
- (3) 溶液静置澄清可降低溶液中的可溶 Si。

2.3 电流密度对产品含 Si 的影响

用同一净化中性液, 溶液含 Si 13.6 mg/L, 在不同电流密度下电解, 得出不同电流密度下的产品 Si 含量, 见表 3。

表 3 电流密度对产品含 Si 的影响

电流密度/ A · m ⁻²	产品含 Si/ ppm	电流密度/ A · m ⁻²	产品含 Si/ ppm
280	18.4	360	24.0
300	21.4	380	31.8
320	22.6	400	34.8
340	23.3	420	40.0

从试验结果分析, 电流密度越大, 溶液 Si 电积上板率越高, 产品含 Si 越高, 在生产中取同一周期同块板上产品, 枝晶锰粒子含 Si 为 105 ppm, 锰片含 Si 为 38 ppm, 控制适当的电流密度和电解周期, 确保产量, 抑制枝晶锰生成, 可有效控制溶液可溶 Si 上板进入电解金属锰产品。

2.4 净化剂降 Si 与产品含 Si 的跟踪分析

在试验室用净化剂降 Si, 摸索出净化剂用量与净化工艺条件, 在生产线上进行适当改造, 对一次滤液在净化槽中用添加适量药剂降 Si, 对 Si 进行全过程跟踪监控(见表 4)。据以上跟踪分析结果, 可知：

- (1) 中性液中可溶 Si 降至 12 mg/L 时, 产品含 Si 可达到 30 ppm 以内；
- (2) 粗滤液可溶 Si 的波动较大, 主要是原料和浸出温度条件的影响；

表 4 全过程跟踪监控结果

日期	粗滤 Si/ mg · L ⁻¹	精滤 Si/ mg · L ⁻¹	阳极液 Si/ mg · L ⁻¹	1 队 Si/ ppm	2 队 Si/ ppm	3 队 Si/ ppm	4 队 Si/ ppm	5 队 Si/ ppm
3月15日	17.85	12.60	16.80	32	33	35		31
3月16日	20.60	13.00	11.23	35		32	34	32
3月17日	15.55	11.20	10.30	28	30	27	29	
3月18日	14.15	11.06	9.50		25		25	23
3月19日	18.20	11.30	9.80	29	26	25		25
3月20日	14.84	9.20	9.20	21		22	20	23
3月21日	16.06	10.30	9.80	23	22	21	22	
3月22日	25.90	12.20	10.10		25	24	23	26
3月23日	27.80	11.50	10.30	25	24		23	24
3月24日	16.20	10.20	9.90	22		21		20
3月25日	14.67	8.80	8.30		18	16	19	
3月26日	12.30	7.50	7.30	13	12		14	11
3月27日	11.20	6.70	6.50	11		13	12	10
3月28日	22.26	10.30	7.50	13	12	11		14
3月29日	31.20	11.20	8.80		15	13	16	12
3月30日	10.50	5.20	5.0	9	10	8	8	

(3) 粗滤可溶 Si 应用药剂净化可控制降低, 从而达到产品降 Si；

(4) 溶液可溶 Si 越高, 则产品中含 Si 越高, 可溶 Si 电积上板率约 5%~10% 左右；

(5) 净化控制溶液 Si 在 5 mg/L 以内, 产品含 Si 可达到 10 ppm。

3 结 论

(1) 电解金属锰生产中 Si 的来源主要是: 矿粉原料中的可溶 Si 进入生产系统, 通过电解带入产品中, 其次是脱板工艺使用的水玻璃和生产环境中的后处理剥离、包装工序环境的灰尘等。

(2) 选定和稳定矿源, 采用不加热浸出工艺, 控制适当的中和 pH 值和电解电流密度采用净化除 Si 工艺, 控制溶液可溶 Si 在 12 mg/L 以内, 产品含 Si 可控制在 30 ppm 以内, 控制溶液中可溶 Si 在 5 mg/L 以内, 产品含 Si 可达 10 ppm 以内。

(3) 改进脱板水玻璃处理工艺, 消除水玻璃对产品的污染, 是产品降 Si 达标的必要条件。

(4) 改善产品后处理生产工作环境, 特别是产品剥离、包装工序, 防止泥砂、灰尘污染产品, 提高操作人员的降 Si 防护意识, 对降低产品含 Si 十分重要。

总之, 为生产达到高纯 Mn₃O₄ 磁性材料所用的低硅电解金属锰的目标已实现, 要达到并赶超世界先进水平的高纯度电解金属锰还待进一步研究与探讨。

参考文献：

- [1] GB3418 - 82 电解金属锰国家标准 [S].
- [2] YB/T051 - 93 电解金属锰冶金工业部标准 [S].
- [3] 王聪寿 , 周柳霞 . 电解金属锰标准浅析 [J]. 中国锰业 , 1995 , 7 (4) : .
- [4] 王聪寿 . 我国电解金属锰的现状、问题及对策 [J]. 中国锰业 , 1995 (5) : .

Tests on Low Si Electrolytic Manganese Metal

LI Hai-dong

(*Xiangtan Manganese Company , Xiangtan , 411202 , China*)

Abstract : This paper describes the requirements of electronics industry for the Si content of electrolytic manganese metal products , analyze the Si sources in the Mn production and put forward theoretical basis , measures and ways to reduce Si content.

Key words Si content ; electrolytic manganese metal ; Si sources ; Si reduction