

# 电 解 金 属 锰 片 清 洁 钝 化 工 艺

邹 兴, 侯丽娟, 方克明\*

(北京科技大学冶金与生态工程学院 北京 100083)

摘 要 采用本课题组合成的钝化剂 A 钝化电解金属锰片, 在保证成本低廉、使用方便、无毒无任何污染的前提下, 达到很好的钝化效果, 是属于清洁钝化工艺。

关键词: 钝化; 电解金属锰; 清洁工艺

中图分类号: TF111.52 文献标识码: A 文章编号: 1002-4336(2005)01-0035-03

硫酸锰溶液经电解得电解金属锰片, 金属锰是比较活泼的金属, 加之由于电解金属锰片表面具有丰富的晶枝结构, 比表面积大, 所以电解金属片的氧化活性很大, 暴露在空气中的湿的电解金属锰片能迅速被空气氧化。为了防止锰片氧化, 常用的方法是用重铬酸盐钝化法, 这种方法成本低, 操作方便, 效果好, 但严重不足的是钝化过程中有大量含有六价铬的废水产生。锰片用重铬酸盐钝化后, 需要用大量水冲洗干净, 因而产生大量含铬废水。一般每钝化 1 t 电解金属锰片产生的含铬洗水约 3~6 t, 全国有电解金属锰厂约 120 多个, 年产电解金属锰约 80 万 t, 因此电解金属锰行业每年产生大量的含铬废水, 并且这种废水都没有经过处理就直接外排, 严重污染了当地环境, 严重威胁了人身等安全。为了防止电解金属锰片氧化变质, 本文用自制的钝化剂 A 成功地实现了锰的钝化。

## 1 金属锰氧化热力学分析

锰与氧的反应为:



$$\epsilon_{\text{Mn}(\text{OH})_2/\text{Mn}} = \epsilon^0 - 0.059 \lg [\text{OH}^-]$$

假设  $[\text{OH}^-] = 10^{-7} \text{M}$

$$\epsilon_{\text{Mn}(\text{OH})_2/\text{Mn}} = -1.152 \text{ V}$$

$$\epsilon_{\text{O}_2/\text{OH}^-} = \epsilon^0 + 0.0147 \lg P_{\text{O}_2} [\text{OH}^-]^2$$

假设  $P_{\text{O}_2} = 0.21 \text{ atm}$

$$\epsilon_{\text{O}_2/\text{OH}^-} = -0.401 + 0.403 = 0.002 \text{ V}$$

$$\epsilon = 1.15 \text{ V}$$

反应式(1)的吉布斯自由能:  $\Delta G = -nF\epsilon = -4 \times 96500 \times 1.15 = -443.9 \text{ kJ}$

结果可知, 吉布斯自由能很负, 锰能在空气中自发氧化。

氧化生成的氢氧化锰能迅速与空气中的氧进一步反应, 反应为:



未经钝化处理的金属锰片的表面状态见图 1, 从图 1 可以看出它明显被氧化。

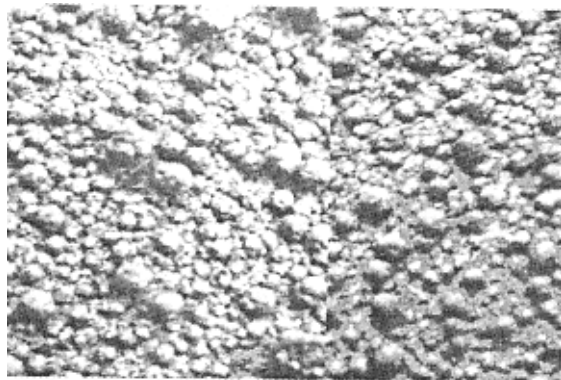


图 1 未经钝化的电解金属锰片

## 2 电解金属锰片现有钝化方法

电解金属锰现有钝化方法是重铬酸盐钝化法, 工艺过程是先配制 3%~5% 重铬酸盐, 取出电解金

\* 收稿日期 2004-10-09

作者简介 邹兴(1963-)男, 博士, 副教授。E-mail: zou\_duanduan@sina.com

属锰阴极板,在室温下浸泡在重铬酸盐溶液中,浸泡时间为3~5 min,取出,用自来水冲洗干净,烘干。图2是用重铬酸盐钝化后放置30 d的锰片。刚用重铬酸盐钝化的锰片表面为银白色,放置30 d以后,锰片因缓慢氧化逐渐变色。

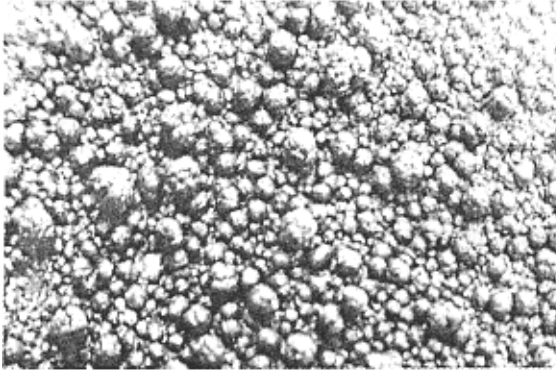


图2 用重铬酸盐钝化后放置30 d的锰片

### 3 清洁钝化工艺

除重铬酸盐法外,常规钝化金属的方法还有很多,比如有磷酸盐法、亚硝酸盐法、硼酸盐法、碳酸盐法、钼酸盐法等等,但这些方法都有一些严重的不足之处,主要不足之处是:①钝化效果明显比铬酸盐法差;②钝化后有大量有害杂质沉积在金属锰表面,可能严重影响锰的应用。所以用于金属锰钝化的试剂一般应该满足以下条件:①效果好;②不影响金属锰的纯度或质量;③成本低;④操作方便。除铬盐法外,用传统方法和常见的其他试剂钝化很难同时满足这些要求,需要探索新的钝化原理和新的试剂进行钝化。对金属锰的钝化本课题组经过系统研究,用新的钝化原理建立了一套新的钝化方法,并且用自制的试剂A成功实现了锰的钝化(见图3和图4),钝化结果完全满足钝化要求,并且无任何“三废”排放,是一条清洁钝化工艺,完全可以代替铬盐钝化。

### 4 结 论

电解金属锰片清洁钝化工艺能从根本上解决了

铬盐钝化造成的环境污染的难题。钝化剂A没有任何毒性,而且在高温下完全分解挥发,不会给金属锰带入任何杂质。

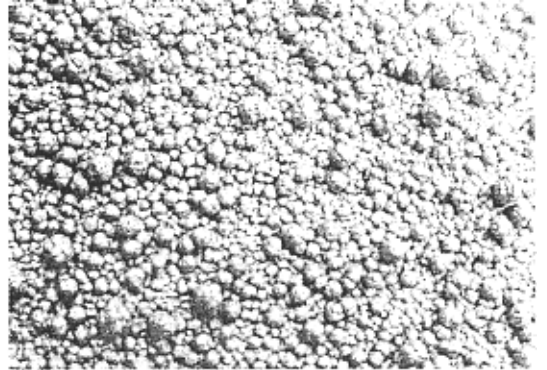


图3 用自制试剂A钝化后未放置的锰片

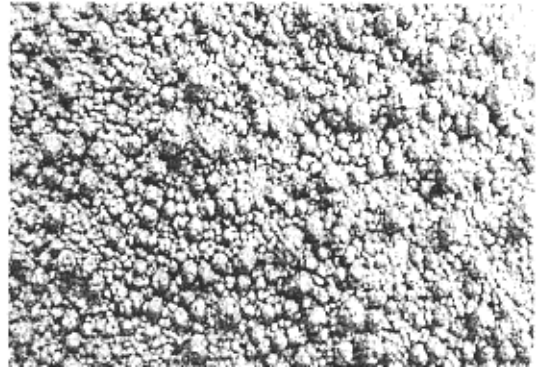


图4 用自制试剂A钝化后放置30 d的锰片

#### 参考文献:

- [1] 梁治齐,张保旭.清洗技术[M].北京:中国轻工业出版社,1998.
- [2] 杨文治,黄魁元,王清,等.缓释剂[M].北京:化学工业出版社,1989.
- [3] 李玲.表面活性剂与纳米技术[M].北京:化学工业出版社,2004.
- [4] 间宫富士雄(日).腐蚀抑制剂及其应用技术[M].北京:石油工业出版社,1987.
- [5] 朱祖芳.有色金属的耐腐蚀性及其应用[M].北京:化学工业出版社,1995.

## Clean Passivation Process for Plate of Electrolysis Manganese Metal

ZOU Xing, HOU Li-juan, FANG Ke-ming

(School of Metallurgy, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

**Abstract** :At present , manganese metal has been passivated to stop manganese from oxidizing with poisonous  $K_2Cr_2O_7$  aqueous solution in industry. After manganese is passivated with reagent prepared by us , a good effect is yielded under the preconditions of low cost , convenient utilization and no pollution , and the process belongs to clean process.

**Key words** :passivation ; electrolysis manganese metal ; clean process

(上接第 25 页)

只显现其边缘(如凤鸣溪、河蓬、龙鼻咀等地)应引起注意。

参考文献:

[1] 谢小青,余沛然.湖南花垣—古文优质锰矿评价报告[R].湖南

省地质调查院,2002.

[2] 唐世瑜,郑钰纯.湖南花垣县民乐锰矿地质特征和成矿规律研究报告[C].湖南省地矿局四〇五队,1984.

[3] 汤新命.微细粒沉积碳酸锰矿物成分的研究[M].北京:科学出版社,1983.

[4] 王日伦,等.中国震旦亚界[M].天津:科学技术出版社,1980.

## Geological Character of Huayuan-Guzhang Manganese ore Deposit , Indicator and Direction

FU Sheng-yun

(*Geology Investigation Academe of Hunan , Mineral Products and Geology  
Investigation Institute of Jishou , Jishou , Hunan , 416007 , China*)

**Abstract** :The author talks of geological character of Huayuan-Guzhang manganese ore , integrates the geological background of district manganese ores with ore deposit , geological condition and the factors of controlling ores , and suggests the indicator and direction to search for manganese ores.

**Key words** :manganese ore deposit ; indicator ; direction

## 《锰业信息快讯》月刊)

★锰行业及相关行业的信息源泉 ★行业致富的良师益友 ★企业领导的决策参谋  
翔实佳作 纵观锰业市场风云变幻 汇集国内外商贸重要信息

中国锰业信息情报网暨《锰业信息快讯》。1986年创刊,深受国内外读者的喜爱。

该刊优点:可信、实用、新颖、系统。所提供的数据均是基于严谨调查加科学分析;所报道的内容紧密结合网员单位的生产、销售、供需双方的需求;诸多信息为首发稿件,可以负责地说,我们随时跟踪国内外锰行业的动向,大部分内容报道时差仅1~2月,很多栏目中的信息具有系统性,为各网员单位在了解市场、分析市场、判断、分析、统计时提供了依据。

《锰业信息快讯》为商情刊物,预测市场风云、报道价格行情、分析商贸动态、发布统计资料、介绍企业名录、传达政策法规、提供供求信息;定期召开学术会议等。

中国锰业信息情报网入网手续随时办理,每年入网费600元。拟入网者请来电来函索取订单和网刊。本网将负责赠送各网员单位《中国锰业》和《锰业信息快讯》各一套,并免费在《锰业信息快讯》上刊登供求信息。

(周柳霞)