

УДК 622.775:669.74.087.7

## ОЦЕНКА ВОЗМОЖНОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОГО ДИОКСИДА МАРГАНЦА ИЗ ОЧИЩЕННЫХ РАСТВОРОВ ПОСЛЕ ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ МАРГАНЕЦСОДЕРЖАЩЕГО ШЛАМА

*Абдыкирова Г.Ж., к.т.н., ведущий научный сотрудник (abdgul@mail.ru)*

*Танекеева М.Ш., научный сотрудник*

*Сыдыков А.Е., ведущий инженер*

*Дюсенова С.Б., инженер*

АО «Центр наук о Земле, металлургии и обогащения»  
(050010, Казахстан, Алматы, ул. Шевченко, 29/133)

**Аннотация.** Проведены исследования по получению электролитического диоксида марганца (ЭДМ) из очищенных растворов после выщелачивания марганецсодержащего шлама. Определено влияние анодной плотности тока на электролиз марганецсодержащих растворов. Выполнены исследования по предварительной очистке марганецсодержащих растворов перед электролизом. Проведение очистки раствора при pH 6,5 – 7,0 обеспечивает максимальное осаждение всех вредных для электролиза примесей: меди, цинка, никеля, кобальта, алюминия, фосфора, мышьяка, сурьмы, железа (III) и железа (II). После осаждения примесей пульпа фильтруется, гидратный осадок промывается, отфильтрованная жидкая фаза направляется на электролиз для получения ЭДМ. Образцы ЭДМ изучены с помощью рентгенофлуоресцентного, рентгенофазового анализов и растровой электронной микроскопии. Результаты показали, что ЭДМ, полученный в лабораторных условиях при анодной плотности в интервале  $I_a = 150 - 200 \text{ А/м}^2$ , отвечает всем требованиям, предъявляемым к высокоактивному продукту: массовая доля основной составляющей –  $\text{MnO}_2$  в опытах равна 95,0 – 96,5 %.

**Ключевые слова:** марганецсодержащий раствор, выщелачивание, примеси, очистка раствора, осаждение, электролит, электролиз, электролитический диоксид марганца.

**DOI:** 10.17073/0368-0797-2016-5-314-317

Самой важной неметаллургической областью применения марганца в форме его диоксида является производство химических источников тока (ХИТ), на которое приходится 200 – 250 тыс. т марганца в год [1 – 4]. Около 90 % электролитического диоксида марганца (ЭДМ) потребляется в электродах марганцевых аккумуляторных батарей, имеющих широкое применение в военной и космической промышленности. Сокращение запасов богатых руд и возросшие масштабы производства ХИТ обусловили необходимость разработки процессов электросинтеза активной двуокиси марганца, в которых в качестве исходного могло бы использоваться техногенное сырье [5 – 7].

Диоксид марганца имеет несколько модификаций:  $\alpha\text{-MnO}_2$  – криптомелан,  $\beta\text{-MnO}_2$  – пиролюзит и  $\gamma\text{-MnO}_2$  – рамсделит, которые можно получать, изменяя способ образования  $\text{MnO}_2$ . Эти модификации различаются окислительными потенциалами. Наиболее активной является  $\gamma$ -модификация, которая в зависимости от условий имеет крупнокристаллическую или дисперсную форму. Активность  $\text{MnO}_2$  не зависит от количества содержащегося в нем основного вещества, а главным образом от физико-химического состояния – неупорядоченности решетки, содержания гидратной влаги, дисперсности и т. д.

Наиболее традиционным методом переработки марганецсодержащего сырья можно считать способ с использованием восстановительного обжига с последующим выщелачиванием, позволяющий осуществить селективный переход марганца в раствор и решить основную проблему – отделение марганца от фосфора. При этом образующийся кек может служить сырьем для получения недорогих строительных материалов. Однако при выщелачивании в раствор переходит некоторое количество железа, которое обуславливает необходимость введения операции железоочистки при переработке [8 – 11].

Проведен рентгенофлуоресцентный анализ ЭДМ на рентгенофлуоресцентном волнодисперсионном спектрометре Axios фирмы Panalytical (Голландия). Обработка спектрограмм проводилась с помощью программного обеспечения Super Q (Omnian 37). Проведен анализ ЭДМ с применением растровой электронной микроскопии (РЭМ) и рентгеноспектрального микроанализа (РСМА) на электронно-зондовом микроанализаторе JXA-8230 фирмы JEOL. Выполнен рентгенофазовый анализ проб ЭДМ на аппарате D8 Advance (Bruker), излучение  $\alpha - \text{Cu}$ , напряжение на трубке 40/40.

Проведены исследования по электролизу растворов после выщелачивания марганецсодержащего

шлама. Шлам предварительно обжигали при температуре 850 °С в присутствии угля. Полученный после обжига огарок содержал, % (по массе): 26,55 Mn; 3,5 Fe. Выщелачивание огарка осуществляли растворами серной кислоты с концентрацией 250 г/дм<sup>3</sup> при соотношении Т:Ж = 1:4, температуре 80 °С и продолжительности 60 мин [12]. Марганецсодержащие растворы после выщелачивания направляли на очистку от примесей.

Для удаления примеси железа обычно применяется его окисление и последующая гидролитическая очистка путем создания определенного pH осаждения. При этом сульфаты железа, тяжелых цветных металлов и алюминия, присутствующие в растворе, гидролизуются и дают осадок гидроксидов. Окисление двухвалентного железа можно осуществлять, используя высшие соединения марганца, кислород воздуха и соединения меди. При этом получают кристаллические осадки гидроокиси и основных сульфатов железа, которые сравнительно легко фильтруются.

Повышение pH в процессе нейтрализации приводит не только к гидролитическому осаждению ряда примесей, но и к коагуляции кремниевой кислоты, т. е. переводу золя в гель и укрупнению коллоидных частиц.

Очистку от примесей осуществляли гидролитическим способом с использованием раствора аммиака в присутствии окислителя. Опыты по осаждению примесей из сульфатных марганецсодержащих растворов проводили в термостатированном стакане при температуре 90 – 95 °С и механическом перемешивании со скоростью 500 об/мин. Проведение гидролитической очистки при pH 6,5 – 7,0 обеспечивает максимальное осаждение всех вредных для электролиза примесей: меди, никеля, кобальта, цинка, алюминия, железа (III) и железа (II). Присутствие объемного осадка гидроксида железа (III) позволяет провести окончательную доочистку от примесей за счет развитой поверхности гидроксида железа.

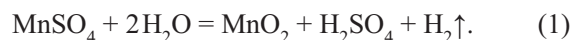
После осаждения примесей суспензия фильтруется, шлам промывается, а полученная жидкая фаза перерабатывается с выделением ЭДМ. Данные опытов по осаж-

дению примесей из сульфатных марганецсодержащих растворов в зависимости от pH раствора приведены в табл. 1. Очищенный раствор после отделения гидратного осадка направляли на электролиз для получения ЭДМ.

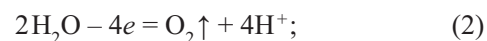
Исследования по электролитическому получению ЭДМ из очищенных растворов после выщелачивания проводили в бездиафрагменном электролизере. В качестве катода применяли сталь ЭИ-943, в качестве анода – титановую пластину. В электролизную ванну помещали три анода и два катода, межэлектродное расстояние составляло 5 мм. Температуру электролита контролировали термометром и поддерживали в интервале 95 – 99 °С. Перемешивание в электролизной ванне осуществлялось за счет конвективных потоков и выделяющихся электролизных газов.

Электролит готовили из сернокислого раствора после выщелачивания марганецсодержащего огарка. Постоянный уровень электролита поддерживали добавкой дистиллированной воды. Для предотвращения испарения поверхность электролита закрывали слоем расплавленного парафина толщиной ~ 5 мм.

В основе осаждения MnO<sub>2</sub> из сернокислых растворов лежит суммарная реакция анодного окисления ионов Mn (II):



На характер образовавшихся соединений оказывают влияние pH электролита, потенциал электрода, присутствие кислорода воздуха и растворенного кислорода. Отсутствие диафрагмы при получении диоксида марганца обуславливает некоторое отличие в режиме электролиза, которое выражается в сильном подкислении электролита за счет образующейся на аноде кислоты:



Для поддержания оптимального для анодного процесса pH избыток H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> необходимо нейтрализовать

Таблица 1

## Данные опытов по осаждению примесей

Table 1. Experimental data on the deposition of impurities

Растворы	Содержание металлов, г/дм <sup>3</sup>									
	Mn	Fe	Cu	Zn	Al	Ni	Co	P	As	Sb
Исходный	33,2	9,47	0,007	0,19	2,80	0,018	0,016	0,022	0,001	0,011
pH 4,0	33,1	1,43	0,002	0,05	0,67	0,006	0,005	0,013	0,001	0,004
pH 5,0	33,0	0,09	0,0017	0,009	0,08	0,003	0,007	0,006	0,003	0,003
pH 6,0	32,8	0,003	0,0010	0,005	0,01	0,001	0,005	0,003	0,001	0,002
pH 7,0	32,5	0,001	0,0008	0,003	<0,01	0,0009	0,0008	<0,001	<0,001	0,002

непрерывным введением раствора аммиака. В результате окисления на аноде образуется диоксид марганца, на катоде выделяется водород. При 18 °С нормальный потенциал окисления  $Mn^{2+} \rightarrow Mn^{3+}$  равен +1,511 В, а для  $Mn^{3+} \rightarrow Mn^{4+}$   $E_0 = 1,642$  В, т. е. на аноде наиболее легко образуется Mn [13, 14].

Существуют в основном две точки зрения на механизм электролитического образования диоксида марганца [15]. Согласно первой точке зрения первичным продуктом окисления на аноде является марганцевая кислота, которая затем уже окисляет марганец (II) в марганец (IV). Сторонники второй точки зрения утверждают, что первичным процессом окисления  $Mn^{2+}$  является  $Mn^{3+}$ , который затем окисляется в  $Mn^{4+}$ .

Для определения влияния анодной плотности тока на качество ЭДМ процесс электролиза проводили при следующих значениях плотности тока:  $I_a = 150$  А/м<sup>2</sup> в опыте № 1 и  $I_a = 200$  А/м<sup>2</sup> в опыте № 2. В электролите создавали концентрацию свободной серной кислоты 20 г/дм<sup>3</sup>. Концентрация серной кислоты в отработанном электролите 40,5 г/дм<sup>3</sup>. Пробы исходного и отработанных электролитов после опытов сдавали на химический анализ. Результаты химического анализа продуктивных растворов электролиза приведены в табл. 2.

Эффективность электролиза определяли по следующим показателям: качеству ЭДМ, выходу ЭДМ по току, напряжению на ванне.

После электролиза отделенные от анодов куски ЭДМ измельчали и отмывали горячей водой от ионов  $SO_4^{2-}$ . Отмывка  $MnO_2$  от серной кислоты сложна из-за большой адсорбционной способности диоксида марганца. Полученные образцы ЭДМ сдавали на рентгенофлуоресцентный и рентгенофазовый анализы, а также растровую электронную микроскопию.

Результаты рентгенофлуоресцентного анализа показали, что содержание марганца в ЭДМ соответствует нормативным показателям и составляет 59,668 % Mn для опыта № 1 и 60,938 % Mn для опыта № 2 (или 95 и 96,5 %  $MnO_2$ ). Данные энергодисперсионной спектроскопии (ЭДС-анализа) показали, что в исследуемой пробе ЭДМ содержится 60 % Mn или 95 %  $MnO_2$ .

По результатам рентгенофазового анализа образцы ЭДМ из разных опытов идентифицируются как рамс-

деллит, т. е.  $\gamma$ -модификация  $MnO_2$ , которая является пригодной для производства химических источников тока.

В проведенных опытах по электролизу ЭДМ при плотностях анодного тока 150 – 200 А/м<sup>2</sup> получены следующие электрохимические характеристики: напряжение на ванне не превышает 2,2 – 3,0 В, выход по току 65 – 68 %, расход электроэнергии 1,33 – 1,80 кВт·ч/кг.

**Выводы.** Таким образом, результаты проведенных исследований по электролизу сульфатных марганецсодержащих растворов показали, что ЭДМ, полученный в лабораторных условиях при анодной плотности в интервале  $I_a = 150 - 200$  А/м<sup>2</sup>, отвечает всем требованиям, предъявляемым к высокоактивному продукту: массовая доля основной составляющей –  $MnO_2$  составляет в опытах 95,0 – 96,5 %. Образцы ЭДМ, изученные с помощью рентгенофлуоресцентного, рентгенофазового анализов и растровой электронной микроскопии, идентифицируются как рамсделлит, т. е.  $\gamma$ -модификация  $MnO_2$ , которая является пригодной для производства химических источников тока.

#### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Пат. 2193527 Россия. Способ получения диоксида марганца / В.В. Патрушев, Ю.С. Кононов, С.В. Останова; опубл. 27.11.2002.
2. Пат. 2141009 Россия. Способ получения электролитического диоксида марганца / С.К. Аникин, Б.И. Васильев, Н.П. Васильев и др.; опубл. 10.11.1999.
3. Пат. 2105828 Россия. Способ получения электролитического диоксида марганца / В.Я. Семенов, В.А. Говорин, А.В. Кашевский и др.; опубл. 27.02.1998.
4. Lu J., Dreisinger D., Glück T. Manganese electrodeposition – a literature review // Hydrometallurgy. 2014. Vol. 144. P. 105 – 116.
5. Карелин В.Г., Зайнуллин Л.А., Артов Д.А., Епишин А.Ю. Перспективы эффективного вовлечения в крупномасштабное производство высококачественного железорудного, марганцевого и других видов минерального сырья месторождений Республики Казахстан // Горный журнал Казахстана. 2013. № 9. С. 21 – 27.
6. Чантурия В.А., Козлов А.П. Развитие физико-химических основ и разработка инновационных технологий глубокой переработки техногенного минерального сырья // Горный журнал. 2014. № 7. С. 79 – 84.
7. Чантурия В.А., Козлов А.П., Матвеева Т.Н., Лавриненко А.А. Инновационные технологии и процессы извлечения ценных компонентов из нетрадиционного труднообогатимого мине-

Таблица 2

#### Результаты химического анализа продуктивных растворов

Table 2. Results of chemical analysis of productive fluids

Растворы	Содержание металлов, г/дм <sup>3</sup>									
	Mn	Fe	Cu	Zn	Ni	Co	Al	P	As	Sb
Исходный электролит	30,2	0,005	н/о	0,015	0,002	0,003	н/о	0,003	0,0004	0,0004
Отработанный электролит № 1	1,85	0,019	н/о	0,014	0,002	0,0029	н/о	н/о	0,0002	0,0002
Отработанный электролит № 2	1,70	0,057	н/о	0,014	0,009	0,0006	н/о	н/о	0,0002	0,0003

- рального сырья // Физико-технические проблемы разработки полезных ископаемых. 2012. № 5. С. 144–156.
8. Пат. 2444575 Россия. Способ получения диоксида марганца / А.Н. Серегин, В.М. Ермолов, Д.Ю. Жуков; опубл. 10.03.2012.
  9. Пат. 2441086 Россия. Способ переработки марганцевых руд / А.Г. Мустафин, В.И. Левашова, В.Н. Майстренко; опубл. 23.12.2010.
  10. Пат. 2176679 Россия. Способ извлечения марганца из марганцевых руд / Я.М. Абдрашитов, Ю.К. Дмитриев, Н.В. Захарова; опубл. 10.12.2001.
  11. Пат. 2175991 Россия. Способ переработки марганцевых руд / А.И. Павлов, И.А. Сорокин, С.В. Шишов, И.В. Шишова; опубл. 20.11.2001.

12. Абдыкирова Г.Ж., Танекеева М.Ш., Морозова Ю.П. и др. Исследование восстановительного выщелачивания техногенного марганецсодержащего сырья // Комплексное использование минерального сырья. 2013. № 4. С. 25–31.
13. Зарецкий С.А., Антоновская З.И. Электрохимия марганца. – Тбилиси: Мецниереба, 1967. Т. 3. – 232 с.
14. Зауташвили Л.А., Агладзе Р.И., Ванидзе К.Ш. Электрохимия марганца. – Тбилиси: Мецниереба, 1976. Т. 6. С. 159–163.
15. Зарецкий С.А. Электрохимическая технология неорганических веществ и химические источники тока. – М.: Высшая школа, 1980. – 423 с.

Поступила 24 июня 2015 г.

IZVESTIYA VUZOV. CHERNAYA METALLURGIYA = IZVESTIYA. FERROUS METALLURGY. 2016. Vol. 59. No. 5, pp. 314–317.

## ASSESSMENT OF THE POSSIBILITY OF PRODUCING OF ELECTROLYTIC MANGANESE DIOXIDE FROM THE PURIFIED SOLUTIONS AFTER MANGANESE-SLUDGE LEACHING

**G.Zh. Abdykirova, M.Sh. Tanekeeva, A.E. Sydykov,  
S.B. Dyusenova**

**JSC “Center of the Earth Sciences, Metallurgy and Enrichment”,  
Almaty, Republic of Kazakhstan**

**Abstract.** Studies on the production of electrolytic manganese dioxide (EMD) from purified solutions after leaching of manganese sludge were held. The effect of anode current density on electrolysis manganese sulphate solutions is determined. The analysis of pre-treatment of manganese solutions before electrolysis was made. Conducting cleaning solution at pH 6,5–7,0 provides maximum deposition of impurities harmful to electrolysis of copper, zinc, nickel, cobalt, aluminum, phosphorus, arsenic, antimony, iron (III) and iron (II). After the deposition of impurities sludge is filtered, hydrate precipitate is washed, filtered liquid phase is sent to electrolysis to produce EDM. The EDM samples were examined using X-ray fluorescence, X-ray diffraction and scanning electron microscopy. The results showed that the EDM obtained under the laboratory conditions at an anodic current density in the range of  $I_a = 150\text{--}200\text{ A/m}^2$ , meets all the requirements for high-level product: mass fraction of the main component –  $\text{MnO}_2$  is 95–96,5 % at the experiments.

**Keywords:** manganese solution, leaching, impurities, deposition, electrolysis, electrolyte, electrolytic manganese dioxide.

**DOI:** 10.17073/0368-0797-2016-5-314-317

### REFERENCES

1. Patrushev V.V., Kononov Yu.S., Ostanova S.V. *Sposob polucheniya dioksida margantsa* [Method of manganese dioxide producing]. Patent RF no. 2193527, publ. 27.11.2002. (In Russ.).
2. Anikin S.K., Vasil'ev B.I., Vasil'ev N.P., Kireev S.G., Kulikov N.K., Mukhin V.M., Romanchuk E.V. *Sposob polucheniya elektroliticheskogo dioksida margantsa* [Method of producing of electrolytic manganese dioxide]. Patent RF no. 2141009, publ. 10.11.1999. (In Russ.).
3. Semenov V.Ya., Govorin V.A., Kashevskii A.V., Litvinenko V.G., Gorbunov V.A. *Sposob polucheniya elektroliticheskogo dioksida margantsa* [Method of producing of electrolytic manganese dioxide]. Patent RF no. 2105828, publ. 27.02.1998. (In Russ.).
4. Jianming Lu, David Dreisinger, Thomas Glück. Manganese electrodeposition – a literature review. *Hydrometallurgy*, 2014, vol. 144, pp. 105–116.
5. Karelin V.G., Zainullin L.A., Artov D.A., Epishin A.Yu. Prospects of effective involvement in large scale production of high-quality iron ore, manganese and other minerals of the Republic of Kazakhstan. *Gornyi zhurnal Kazakhstana*. 2013, no. 9, pp. 21–27. (In Russ.).

6. Chanturiya V.A., Kozlov A.P. Development of physical-chemical basis and working out of innovation technologies of deep processing of anthropogenic mineral raw materials. *Gornyi zhurnal*. 2014, no. 7, pp. 79–84. (In Russ.).
7. Chanturiya V.A., Kozlov A.P., Matveeva T.N., Lavrinenko A.A. Innovative technologies and processes of extract valuable components from non-traditional hard concentrability minerals. *Fiziko-tekhnicheskie problemy razrabotki poleznykh iskopaemykh*. 2012, no. 5, pp. 144–156. (In Russ.).
8. Seregin A.N., Ermolov V.M., Zhukov D.Yu. *Sposob polucheniya dioksida margantsa* [The process for manganese dioxide producing]. Patent RF no. 2444575, publ. 10.03.2012. (In Russ.).
9. Mustafin A.G., Levashova V.I., Maistrenko V.N. *Sposob pererabotki margantsevykh rud* [Method for processing of manganese ores]. Patent RF no. 2441086, publ. 23.12.2010. (In Russ.).
10. Abdrashitov Ya.M., Dmitriev Yu.K., Zakharova N.V. *Sposob izvlecheniya margantsa iz margantsevykh rud* [The method of extraction of manganese from manganese ores]. Patent RF no. 2176679, publ. 10.12.2001. (In Russ.).
11. Pavlov A.I.; Sorokin I.A.; Shishov S.V.; Shishova I.V. *Sposob pererabotki margantsevykh rud* [Method for processing of manganese ores]. Patent RF no. 2175991, publ. 20.11.2001. (In Russ.).
12. Abdykirova G.Zh., Tanekeeva M.Sh., Morozova Yu.P., Telkov Sh.A., Toilanbai G.A., Sydykov A.E., Eshpanova G.T. Research of restorative leaching of manganese technogenic raw materials. *Kompleksnoe ispol'zovanie mineral'nogo syr'ya*. 2013, no. 4, pp. 25–31. (In Russ.).
13. Zaretskii S.A., Antonovskaya Z.I. *Elektrokhimiya margantsa* [Electrochemistry of manganese], vol. 3. Tbilisi: Metsniereba, 1967, 232 p. (In Russ.).
14. Zautashvili L.A., Agladze R.I., Vanidze K.Sh. *Elektrokhimiya margantsa* [Electrochemistry of manganese], vol. 6. Tbilisi: Metsniereba, 1976, pp. 159–163. (In Russ.).
15. Zaretskii S.A. *Elektrokhimicheskaya tekhnologiya neorganicheskikh veshchestv i khimicheskie istochniki toka* [Electrochemical technology of inorganic substances and chemical sources of electricity]. Moscow: Vysshaya shkola, 1980, 423 p. (In Russ.).

### Information about the authors:

**G.Zh. Abdykirova**, Cand. Sci. (Eng.), Leading Researcher  
(abdgul@mail.ru)  
**M.Sh. Tanekeeva**, Research Associate  
**A.E. Sydykov**, Senior Engineer  
**S.B. Dyusenova**, Engineer

Received June 24, 2015