

Научная статья
УДК 621.352.312
doi: 10.17223/24135542/35/18

Электрохимическое извлечение диоксида марганца из серноокислых электролитов выщелачивания активной массы отработанных марганцево-цинковых химических источников тока

**Гюльнара Георгиевна Хамкова¹,
Александр Александрович Черник²**

^{1,2} *Белорусский государственный технологический университет, Минск, Беларусь*

¹ *gulnara.pech@gmail.com*

² *alexachernik@gmail.com*

Аннотация. Исследованы свойства диоксида марганца, полученного электролитическим способом в 10%-ном серноокислом электролите выщелачивания активной массы отработанных марганцево-цинковых химических источников тока. Диоксид марганца, полученный электролитическим способом, имеет различные маркировки, такие как ЭДМ-1 и ЭДМ-2, и может обладать антикоррозийными, магнитными, ферромагнитными, электрическими, термоэлектрическими свойствами, а также жаростойкостью и жаропрочностью. По изображениям, полученным с помощью электронного микроскопа, определены размеры микрокристаллов зерен, а также выявлено, что размер зерен диоксида марганца не зависит от изменения плотности тока и находится в пределах от 20 до 30 мкм. Исходя из выходов по току диоксида марганца ЭДМ-1, полученных при стационарных условиях электролиза, предпочтительнее использовать 10%-ный серноокислый электролит выщелачивания при плотности тока 0,15 А/дм² и температуре 40°C, а для диоксида марганца ЭДМ-2, полученного также электролитическим способом, предпочтительнее использовать 10%-ный серноокислый электролит выщелачивания при плотности тока 0,5 А/дм² и температуре 30°C.

Ключевые слова: цинк, диоксид марганца, химические источники тока, вторичные источники тока, активная масса

Для цитирования: Хамкова Г.Г., Черник А.А. Электрохимическое извлечение диоксида марганца из серноокислых электролитов выщелачивания активной массы отработанных марганцево-цинковых химических источников тока // Вестник Томского государственного университета. Химия. 2024. № 35. С. 228–235. doi: 10.17223/24135542/35/18

Original article

doi: 10.17223/24135542/35/18

Electrochemical extraction of manganese dioxide from sulphuric acid electrolytes of active mass leaching of spent manganese-zinc chemical current sources

Gulnara G. Khamkova¹, Alexander A. Chernik²

^{1,2} Belarusian State Technological University, Minsk, Belarus

¹ gulnara.pech@gmail.com

² alexachernik@gmail.com

Abstract. The properties of manganese dioxide obtained by electrolytic process in 10% sulphuric acid leaching of the active mass of spent manganese-zinc chemical current sources were investigated. The electrolytically produced manganese dioxide has different labels such as EDM-1 and EDM-2, which may have anti-corrosion, magnetic, ferromagnetic, electrical, thermoelectric properties, as well as heat resistance and heat resistance. From the images obtained by electron microscope, we determined the size of microcrystals of grains, and also found that the size of manganese dioxide grains does not depend on the change of current density and is within the range of 20 to 30 microns. Based on the current yields of manganese dioxide EDM-1 obtained under stationary conditions of electrolysis, it is preferable to use 10% sulphuric acid leaching electrolyte at current density 0.15 A/dm² and at temperature 40 °C, and for manganese dioxide EDM-2 obtained also by electrolytic method it is preferable to use 10% sulphuric acid leaching electrolyte at current density 0.5 A/dm² and at temperature 30 °C.

Keywords: zinc, manganese dioxide, chemical current sources, secondary current sources, active weight

For citation: Khamkova, G.G., Chernik, A.A. Electrochemical extraction of manganese dioxide from sulphuric acid electrolytes of active mass leaching of spent manganese-zinc chemical current sources. *Vestnik Tomskogo gosudarstvennogo universiteta. Chimia – Tomsk State University Journal of Chemistry*, 2024, 35, 228–235. doi: 10.17223/24135542/35/18

Введение

В настоящий момент предложено достаточно много различных гидрометаллургических способов переработки МЦ ХИТ. Гидрометаллургические способы основаны на переводе ценного компонента (марганца) в раствор в виде диоксида марганца [1].

Окислительные, каталитические и адсорбционные свойства диоксида марганца MnO₂ обусловлены его высокой степенью окисления и каталитическими свойствами. Он применяется в качестве химического источника тока (ХИТ), в органическом синтезе, в противогасах (окисление CO₂). Существует множество вариаций, которые имеют отношение к α-, β-, γ-, δ-, ε-модификациям. Они различаются по размерам и форме, а также отличаются от других вариантов тем, что имеют определенные взаимное расположение кристаллов и тип кристаллической решетки [2].

Гидроэлектрометаллургическое производство марганца состоит из четырех стадий (для карбонатных руд необходимы только три стадии): восстановительный обжиг, выщелачивание в кислом электролите, очистка и электролиз. Этот метод имеет ряд преимуществ перед термическим, в том числе возможность получения металла высокой чистоты, использование руд с высоким содержанием фосфора, не переходящего в металл, а также возможность использования низкосортных руд и отходов ферросплавов. Марганец – электроотрицательный металл со стандартным электродным потенциалом 1,185 В. Из-за высокого перенапряжения выделения водорода марганец катодно осаждается вместе с водородом в диапазоне pH 6–9 со средним выходом по току 50–70%. pH при образовании гидроксида марганца $Mn(OH)_2$ поддерживается на уровне 8,5–9,5 [2].

Электрохимический диоксид марганца (ЭДМ) широко используется в качестве катодного материала в химических источниках тока различных видов и назначений [3, 4].

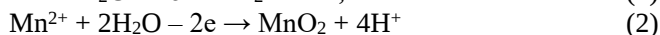
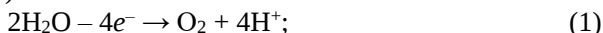
Электролитический марганец получают методом электроэкстракции в виде α -марганца. Параметры электролиза:

– $T = 20\text{--}40^\circ\text{C}$ (выше 40°C температуру повышать нельзя, так как снижается поляризация диоксида марганца;

– $i_k = 200\text{--}600 \text{ А/м}^2$;

– $C_{Mn^{2+}}^0 = 32\text{--}40 \text{ г/дм}^3$; $C_{Mn^{2+}}^{\text{кон}} = 12\text{--}13 \text{ г/дм}^3$.

Анодный процесс (1–4):

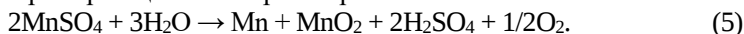


(нежелательный процесс, приводящий к потере марганца в виде MnO_2 ;

$$E_{Mn^{2+}/Mn}^0 = +1,28 \text{ В}; \quad (3)$$

$$E_{O_2, H^+/H_2O}^0 = +1,23 \text{ В}. \quad (4)$$

Общая суммарная реакция в электролизере:



Даже в кислой среде выделение кислорода должно происходить прежде всего до превращения Mn^{2+} . $ВГ_{MnO_2} = 20\text{--}25\%$ [5].

MnO_2 образует осадок, который частично находится на аноде, а также на дне ванны. В качестве анодов применяют свинец и свинцовые сплавы Sn–Pb, Ag–Pb, при которых напряжение, необходимое для оксигенации, ниже, и это увеличивает эффективность тока [6].

Таким образом, при переработке ХИТ на шредере накапливается активная масса, которая не может быть переработана. Одна выброшенная батарея содержит 80% от ее массы оксидов марганца, 20% высококачественного углерода в виде графита и ряда других соединений. Многие из этих весьма ценных веществ могли бы использоваться повторно; так, при выщелачивании активной массы 10%-ной серной кислотой марганец можно получить в виде чистого готового продукта [7].

Методы

Для получения диоксида марганца в 10%-ном сернокислом электролите использовалась установка, которая состоит из источника постоянного тока с встроенными в него амперметром и высокоомным вольтметром, а также электролизера со свинцовыми анодами и цилиндрическим алюминиевым катодом, весов и сушильного шкафа (рис. 1) [8].

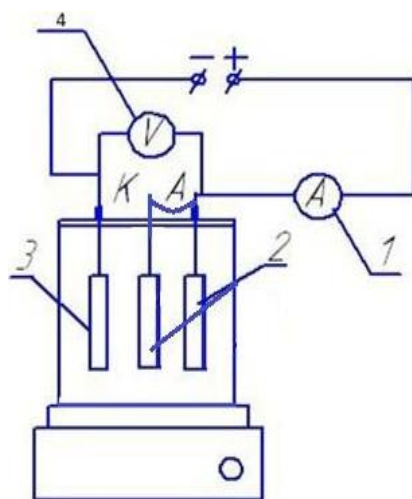


Рис. 1. Схема установки: 1 – амперметр; 2 – аноды; 3 – катод; 4 – вольтметр

Процесс выщелачивания проводили в растворах 10%-ной H_2SO_4 в течение 10 мин. Для этого навеску массой 10 г помещали в раствор кислоты объемом 250 см^3 [9].

Анализ электролитов после выщелачивания на содержание ионов марганца осуществляли титрометрически по следующей методике [10].

В коническую колбу на 250 см^3 поместили 5 см^3 пробы, 50 см^3 воды. Титровали щавелевой кислотой до появления малиновой окраски [11].

Формула для нахождения концентрации марганца (C_{Mn} , г/дм³):

$$C_{\text{Mn}} = \frac{V_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4} \cdot N_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4}}{V_{\text{пробы}}} \cdot 13,73 \quad (6)$$

Электролиз растворов выщелачивания проводили при постоянном токе. Поляризацию осуществляли с помощью источника тока Б5-78/6. Для анализа ионного состава в процессе электролиза отбирали пробы каждые 30 мин.

Электрохимические исследования электродных процессов в электролитах выщелачивания проводили с использованием модульного потенциостата-гальваностата Autolab PGSTAT 302N в трехэлектродной ячейке ЯСЭ-2 со свинцовым анодом. В качестве катода использовали цилиндрическую алюминиевую проволоку. Электродом сравнения служил хлорсеребряный электрод [12].

Выходы по току для всех образцов рассчитывали по формуле

$$B_T = \frac{\Delta m}{q\tau I} \cdot 100\%, \quad (7)$$

здесь Δm – разность массы катода до и после электролиза, г; τ – время проведения электролиза, ч; I – ток при прохождении электролиза, А; q – электрохимический эквивалент марганца, г/(А·ч), который рассчитывается по формуле (8);

$$q_{Mn} = \frac{\nu \cdot M_{Mn}}{z \cdot F}, \quad (8)$$

где ν – стехиометрический коэффициент марганца; M_{Mn} – молярная масса марганца, г/моль; z – число электронов; F – число Фарадея, 26,8 А·ч.

После этого строили графические зависимости.

Результаты

Кинетика анодного процесса представлена на рис. 2. Анодная поляризационная кривая раствора для получения диоксида марганца показала, что при потенциалах от 1,3 до 2 В и плотности тока 0,3 А/дм² наблюдается предельный ток, обеспечивающий осаждение диоксида марганца. При потенциале выше 2 В и плотности тока 0,75 А/дм² будет происходить выделение кислорода на аноде.

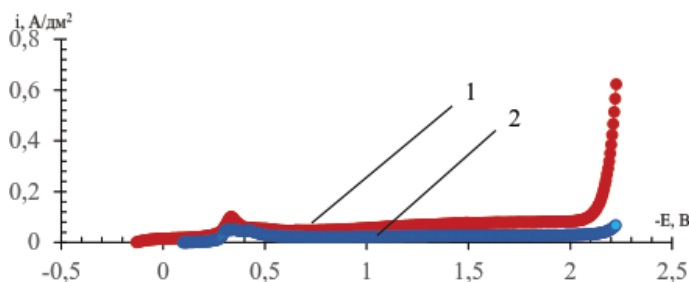


Рис. 2. Поляризационные кривые получения диоксида марганца:
1 – солевые марганцево-цинковые химические источники тока;
2 – щелочные марганцево-цинковые источники тока

Диоксид марганца, получаемый стационарным электролизом, не имеют существенных химических загрязнений.

Поскольку по мере образования диоксида марганца истинная плотность тока уменьшается вследствие значительного увеличения действующей поверхности анода, частицы со временем укрупняются, особенно в условиях преобладания концентрационной поляризации [13].

При проведении электролиза анализируемых растворов при разных плотностях тока выяснилось, что процесс имеет интенсивный характер, в нем частицы диоксида марганца имеют малую дисперсность.

По полученным данным построена графическая зависимость, из которой видно, что с повышением плотности тока выход по току снижается (рис. 3).

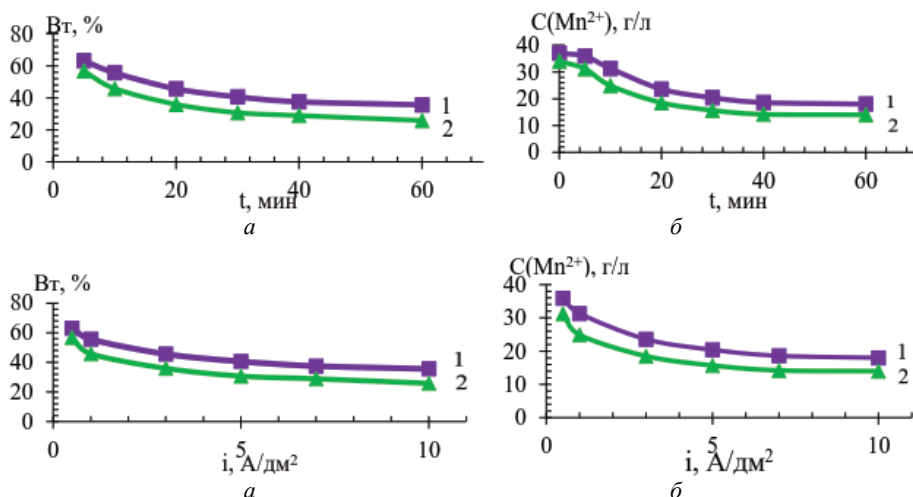


Рис. 3. Зависимости электрохимических параметров: *a* – зависимость выхода по току от времени; *б* – зависимость концентрации ионов марганца от времени; *в* – зависимость выхода по току от плотности тока; *г* – зависимость концентрации ионов марганца от плотности тока; 1 – солевые марганцево-цинковые химические источники тока; 2 – щелочные марганцево-цинковые источники тока

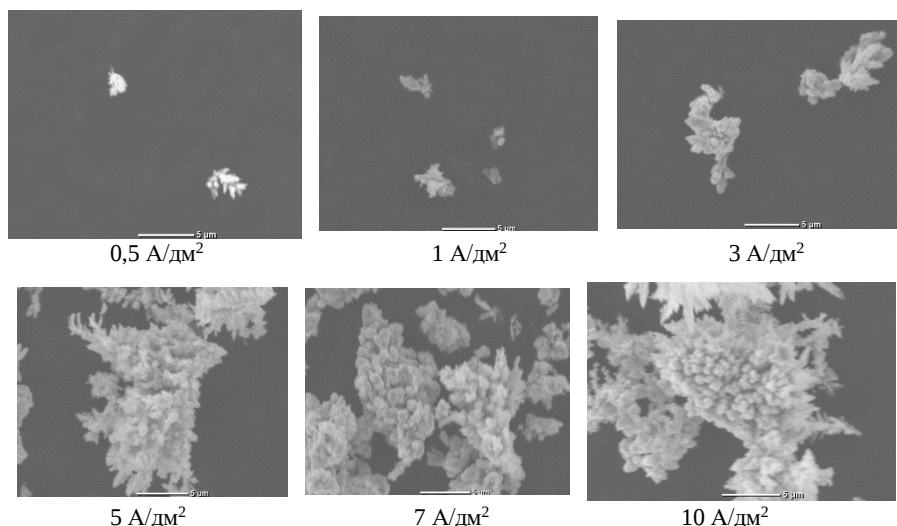


Рис. 4. Микрофотографии диоксида марганца при различных плотностях тока

Установлено, что при электролизе в 10%-ном сернокислом растворе выщелачивания активной массы отработанных марганцево-цинковых химических источников с постоянной плотностью тока $i = 0,1$ A/dm² выход по току

ионов марганца Mn^{2+} уменьшается с 70 до 30%, что связано с уменьшением концентрации ионов марганца Mn^{2+} в растворе с 38 до 18 г/дм³. В диапазоне увеличения плотностей тока от 0,1 А/дм² до 10 А/дм² наблюдается уменьшение выхода по току диоксида марганца с 78 до 25%, что связано с уменьшением концентрации с 39 до 15 г/дм³ при увеличении плотности тока.

Дисперсность диоксида марганца, определяли с помощью электронного микроскопа. На рис. 4 представлены формы его частиц.

Частицы диоксида марганца, полученные электролитическим способом, имеют высокую дисперсность, и наблюдается тенденция роста дисперсности с увеличением плотности тока. Эксперименты показали, что при ведении электролиза при плотности тока 0,15 А/дм² полученный диоксид марганца имеет размер зерна 6–7 мкм, что характерно для ЭДМ-2. При ведении электролиза при плотности тока 0,5 А/дм² получаемый диоксид марганца имеет размер зерна 1–2 мкм, что характерно для ЭДМ-1.

Из полученных данных можно сделать вывод, что размер зерна диоксида марганца зависит от плотности тока.

Выводы

Разработана электролитическая методика выщелачивания диоксида марганца из 10%-ного сернокислого раствора активной массы отработанных марганцево-цинковых химических источников тока. Установлено, что выход по току диоксида марганца в электролите уменьшается от 70 до 30%. При этом с повышением плотности тока от 0,1 до 10 А/дм² выход по току диоксида марганца также уменьшается, но в меньшей степени, – с 78% до 25%, поскольку это связано с понижением концентрации ионов марганца Mn^{2+} с 39 до 15 г/дм³.

Также согласно результатам при проведении электролиза в исследуемых растворах при увеличении плотности тока выщелачивания диоксида марганца размер его зерен увеличивается, и можно получать готовый продукт, соответствующий различным маркировкам: ЭДМ-1 и ЭДМ-2.

Список источников

1. Зарецкий С.А., Сучков В.Н., Животинский П.Б. Электрохимическая технология неорганических веществ и химические источники тока. М. : Высш. школа, 2008. 564 с.
2. Багоцкий В.С., Скундин А.М. Химические источники тока. М. : Энергоиздат, 2000. 360 с.
3. Дасоян М.А., Новодережкин В.В. Производство электрических аккумуляторов : учеб. пособие для индивидуально-бригадного обучения. М. : Высш. школа, 2005. 412 с.
4. Деордиев С.С. Аккумуляторы и уход за ними. Киев : Техника, 2005. 136 с.
5. Мурыгин И.В. Электродные процессы в твердых электролитах. М. : Наука, 1991. 351 с.
6. Лукомский Ю.Я., Гамбург Ю.Д. Физико-химические основы электрохимии. Долгопрудный : Интеллект, 2008. 424 с.
7. Гершунский Б.С. Основы электроники и микроэлектроники. Киев : Высш. школа, 2009. 423 с.
8. Юсти Э. Электрохимические генераторы. М. : Энергия, 2004. 208 с.
9. Романов В.В., Хашев Ю.М. Химические источники тока. М. : Сов. радио, 1968. 383 с.

10. Орлов В.А. Малогабаритные источники тока. 2-е изд. М. : Воениздат, 1970. 224 с.
11. Вайнел Дж.В. Аккумуляторные батареи : пер. с англ. 4-е изд. М. ; Л. : Госэнергоиздат, 1960. 480 с.
12. Коровин Н.В. Новые химические источники тока. М. : Энергия, 2012. 194 с.
13. The Primary Battery / G.W. Heise, N.C. Cahoon (eds.). New York ; London, 2018. Vol. 1.

References

1. Zaretsky S.A., Suchkov V.N., Zhivotinsky P.B. *Electrochemical Technology of Inorganic Compounds and Chemical Current Sources*. Moscow: Higher School, 2008. 564 p.
2. Bagotsky V.S., Skundin A.M. *Chemical Current Sources*. Moscow: Energoizdat, 2000. 360 p.
3. Dasoyan M.A., Novoderezhkin V.V. *Production of Electric Batteries. Tutorial for Individual-Brigade Training*. Moscow: Higher School, 2005. 412 p.
4. Deordiev S.S. *Batteries and Their Maintenance*. Kyiv: Tekhnika, 2005. 136 p.
5. Murygin I.V. *Electrode Processes in Solid Electrolytes*. Moscow: Nauka, 1991. 351 p.
6. Lukomsky Yu.Ya., Hamburg Yu.D. *Physico-Chemical Fundamentals of Electrochemistry*. Dolgoprudny: Intellect, 2008. 424 p.
7. Gershunsky B.S. *Fundamentals of Electronics and Microelectronics*. Kyiv: Higher School, 2009. 423 p.
8. Yusti E. *Electrochemical Generators*. Moscow: Energiya, 2004. 208 p.
9. Romanov V.V., Khashev Yu.M. *Chemical Current Sources*. Moscow, 1968.
10. Orlov V.A. *Compact Current Sources*. 2nd ed. Moscow, 1970.
11. Vainel D.V. *Battery Packs*. Translated from English. 4th ed. Moscow – Leningrad, 1960.
12. Korovin N.V. *New Chemical Current Sources*. Moscow: Energiya, 2012. 194 p.
13. Heise G. W., Cahoon N. C. (ed). *The Primary Battery*; v. 1, N. Y. — L., 2018.

Информация об авторах:

Хамкова Гюльнара Георгиевна – аспирант кафедры химии, технологии электрохимических производств и материалов электронной техники Белорусского государственного технологического университета (Минск, Беларусь). E-mail: gulnara.pech@gmail.com

Черник Александр Александрович – кандидат химических наук, заведующий кафедрой химии, технологии электрохимических производств и материалов электронной техники Белорусского государственного технологического университета (Минск, Беларусь). E-mail: alexachernik@gmail.com

Вклад авторов: все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации. Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Information about the authors:

Khamkova Gulnara G. – PhD Student at the Department of Chemistry, Technology of Electrochemical Production, and Materials of Electronic Engineering, Belarusian State Technological University (Minsk, Belarus). E-mail: gulnara.pech@gmail.com

Chernick Alexander A. – Candidate of Chemical Sciences, Head of the Department of Chemistry, Technology of Electrochemical Production, and Materials of Electronic Engineering, Belarusian State Technological University (Minsk, Belarus). E-mail: alexachernik@gmail.com

Contribution of the authors: the authors contributed equally to this article.
The authors declare no conflicts of interests.

The article was submitted 01.06.2024; accepted for publication 05.11.2024
Статья поступила в редакцию 01.06.2024; принята к публикации 05.11.2024