

Г. Ж. АБДЫКИРОВА, М. Ш. ТАНЕКЕЕВА*, Г. А. ТОЙЛАНБАЙ,
А. Е. СЫДЫКОВ, Б. М. СУКУРОВ

АО Центр наук о Земле, металлургии и обогащения,
Алматы, *maira.shaimardan@gmail.com

ПОЛУЧЕНИЕ ДИОКСИДА МАРГАНЦА ИЗ ТЕХНОГЕННОГО МАРГАНЕЦСОДЕРЖАЩЕГО СЫРЬЯ

Проведены исследования по получению электролитического диоксида марганца (ЭДМ) из очищенных растворов после выщелачивания марганецсодержащего шлама. Определено влияние анодной плотности тока на электролиз сульфатных марганецсодержащих растворов. Образцы ЭДМ изучены с помощью рентгенофлуоресцентного, рентгенофазового анализов и растровой электронной микроскопии. Проведены исследования по предварительной очистке марганецсодержащих растворов перед электролизом. Очистка раствора при pH 6,0-7,0 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. Эффективность электролиза определяли по следующим показателям: качеству ЭДМ, выходу ЭДМ по току, напряжению на ванне. В проведенных опытах по электролизу при плотностях анодного тока 150-200 А/м² 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. Результаты исследований показали, что ЭДМ, полученный в лабораторных условиях при анодной плотности в интервале $I_a = 150-200$ А/м², отвечает всем требованиям, предъявляемым к высокоактивному продукту: массовая доля основной составляющей – MnO_2 , в опытах равна 95-96,5 %. Химический состав и кристаллическая модификация ЭДМ соответствуют требованиям к диоксиду марганца для гальванического элемента марганцево-цинковой системы с щелочным электролитом.

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

Введение. Электролитический диоксид марганца (ЭДМ) получают электролизом из сернокислых растворов, получаемых при выщелачивании марганецсодержащего сырья, подвергнутого предварительному восстановительному обжигу для перевода диоксида марганца в оксид марганца, растворимый в растворах серной кислоты. ЭДМ получают из окисленной марганецсодержащей руды (Грузия, ЮАР), карбонатной руды (Бразилия) и попутно при получении электролитического цинка (Канада).

Самой важной неметаллургической областью применения марганца в форме его диоксида является производство химических источников тока (ХИТ), на которую приходится 200-250 тыс. т марганца в год. Около 90 % ЭДМ потребляется в электродах марганцевых аккумуляторных батарей, имеющих широкое применение в военной и космической промышленности.

Быстрый переход от цилиндрических сухих марганцевых элементов к щелочным марганцевым батареям с высокими характеристиками привел к повышению спроса на ЭДМ. Однако источники поставок высокосортного ЭДМ ограничены, и на мировом рынке этого товара складывается напряженное положение. Сокращение запасов богатых руд и возросшие масштабы производства ХИТ обусловили необходимость разработки процессов электросинтеза активного диоксида марганца, в которых в качестве исходного сырья могло бы использоваться техногенное сырье [1-3].

В перспективе ожидается, что стабильно будет расти спрос на ЭДМ в основном со стороны китайских и других азиатских производителей из-за использования портативного коммуникационного и компьютерного оборудования. Объем потребления марганца в источниках тока может значительно увеличиться

за счет расширения использования электромобилей.

Диоксид марганца обладает важными окислительными, каталитическими и адсорбционными свойствами. MnO_2 применяют в качестве компонента гопкалита, используемого в пропанах для каталитического окисления оксида углерода; окислителя в ряде органических синтезов и деполяризатора в гальванических элементах. MnO_2 используется в качестве окислителя при получении концентрата оксида урана из руды. Из MnO_2 получают перманганат калия и соли марганца, в стекольном производстве применяют для обесцвечивания зеленых стекол, в лакокрасочном – для изготовления олифы и масла.

Производство ЭДМ с высокими характеристиками осуществляют только 4 компании: Mitsui Mining & Smelting (на заводах в Японии и Ирландии), Toson Corp. (в Японии и Греции), Delta (в Австралии и ЮАР), Kerr McGee (в США).

Диоксид марганца имеет несколько модификаций: α - MnO_2 – криptomелан, β - MnO_2 – пиролюзит и γ - MnO_2 – рамсделит, которые можно получать, изменяя способ образования MnO_2 . Эти модификации различаются окислительными потенциалами [4]. Наиболее активной является γ -модификация, которая в зависимости от условий имеет крупнокристаллическую или дисперсную форму.

В настоящее время проводятся обширные исследования по гидрометаллургической переработке марганецсодержащего сырья. Для выщелачивания оксидных марганцевых продуктов, содержащих марганец (IV), необходимо их предварительное восстановление. Для этого существуют два способа: восстановительный обжиг и выщелачивание в присутствии восстановителя [5-7]. На практике получил распространение метод высокотемпературного обжига сырья с восстановителем, при котором труднорастворимые соединения марганца восстанавливаются до оксида марганца (II), который хорошо растворяется в кислотах.

Известны различные способы химической переработки марганцевого сырья с применением азотной, соляной, серной кислот и сернистого газа с дальнейшим выделением из растворов электролитического диоксида марганца [8-10]. Казахстанскими учеными предложена технология совместной переработки окисленных

марганцевых и пиритных концентратов с комплексным извлечением ценных компонентов [11]. В результате анализа литературных данных и оценки существующих способов получения растворов электролита был сделан вывод о целесообразности проведения сернокислотного выщелачивания техногенного марганцевого сырья после предварительного восстановительного обжига.

Целью работы является проведение исследований по осаждению электролитического диоксида марганца из сульфатных марганецсодержащих растворов, полученных после выщелачивания обожженного шлама.

Методика проведения экспериментов. Выщелачивание огарка, полученного после обжига шлама осуществляли растворами серной кислоты с концентрацией 250 г/дм^3 при соотношении Т:Ж=1:4, температуре 80°C и продолжительности – 60 мин. Пульпу перемешивали механической мешалкой марки ИКА RW 14 basic со скоростью 500 об/мин. Растворы после выщелачивания направляли на очистку от примесей. Опыты по осаждению примесей из сульфатных марганецсодержащих растворов проводили в термостатированном стакане при температуре $90-95^\circ\text{C}$ и механическом перемешивании.

Исследования по электролитическому получению ЭДМ проводили в бездиафрагменном электролизере. В качестве катода применяли сталь ЭИ-943, в качестве анода – титановую пластину. В электролизную ванну помещали 3 анода и 2 катода, межэлектродное расстояние составляло 5 мм. Температуру электролита в ванне контролировали термометром и поддерживали в интервале $95-99^\circ\text{C}$. Перемешивание в электролизной ванне осуществлялось за счет конвективных потоков и выделяющихся электролизных газов.

Для определения влияния анодной плотности тока процесс электролиза ЭДМ проводили при следующих значениях плотности тока: в опыте № 1 – $I_a=150 \text{ А/м}^2$ и опыте № 2 – $I_a=200 \text{ А/м}^2$. Температуру в электролизной ванне поддерживали при помощи термостата U-8. Продолжительность электролиза составляла 7 ч.

Методы анализа. 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 рентгено-спектрального микроанализа (РСМА) на электронно-зондовом микроанализаторе JXA-8230 фирмы «JEOL». Выполнен рентгенофазовый анализ проб ЭДМ на аппарате D-8 Advance (BRUKER), излучение α – Cu, напряжение на трубке равно 40/40. Обработка дифрактограмм и расчет межплоскостных расстояний проводились с помощью программного обеспечения EVA. Выполнен химический анализ марганецсодержащих растворов и кеков после выщелачивания.

Результаты и их обсуждение. Предварительно перед выщелачиванием проводили восстановительный обжиг шлама при температуре 850 °С в присутствии угля. Данные ситового анализа марганецсодержащего шлама приведены в таблице 1. Полученный после обжига марганецсодержащего шлама огарок содержит, %: 26,55 Mn; 3,5 Fe.

Проведены исследования по осаждению электролитического диоксида марганца из сульфатных марганецсодержащих растворов, полученных после выщелачивания марганецсодержащего шлама. Важными факторами, определяющими качество конечных продуктов, являются наличие нежелательных примесей, их концентрация и соотношение с марганцем. В рабочем электролите для получения диоксида марганца регламентируется содержание примесей: концентрация железа – не более 0,003 г/дм³, никеля и кобальта – не более 0,005 г/дм³, меди – не более 0,002 г/дм³. Поэтому необходимым этапом в переработке растворов является их очистка с целью снижения концентрации вредных компонентов или их полное удаление.

Очистку от примесей вели гидролитическим способом в термостатированном стакане при температуре 90-95 °С с использованием раствора аммиака в присутствии окислителя, в каче-

стве которого использовали кислород воздуха. При осаждении двухвалентное железо окисляется до трехвалентного, которое осаждается в виде гидроксида. Если при осаждении не будет окислителя, то незначительное количество железа (II) будет присутствовать в растворе, что не позволит при дальнейшей очистке от него освободиться, так как двухвалентное железо осаждается в виде гидроксида при pH 8,0.

При pH 5,2-5,6 сульфат железа $Fe_2(SO_4)_3$ гидролизуются с образованием малорастворимого гидроксида, выпадающего из раствора в осадок, что и служит ускоряющим фактором. При этом сульфаты железа, тяжелых цветных металлов и алюминия, присутствующие в растворе, гидролизуются и дают осадок гидроксидов. Сернокислые соединения мышьяка и сурьмы при нейтрализации раствора также гидролизуются. Мышьяк образует с цинком, кадмием, медью и железом химические соединения – арсениты и арсенаты. В процессе осаждения при pH 2,0÷4,3 в присутствии железа происходит и осаждение трехвалентной сурьмы с окисным железом. В осадок переходят основные сульфаты железа и сурьмы в различных соотношениях. Гидролиз соли марганца происходит при более высоком значении pH (8,6), вследствие чего марганец в осадок не выпадает.

После осаждения примесей суспензия фильтруется, шлам промывается, а полученная жидкая фаза перерабатывается с выделением ЭДМ. Данные опытов по осаждению примесей из сульфатных марганецсодержащих растворов в зависимости от pH раствора приведены в таблице 2. Экспериментальные данные показали, что проведение гидролитической очистки при pH 6,0-7,0 обеспечивает максимальное осаждение всех вредных для электролиза примесей: меди, никеля, кобальта, цинка, алюминия, железа (III) и железа (II).

Электролит готовили из очищенного сернокислого раствора после выщелачивания марганецсодержащего огарка. Постоянный уровень электролита поддерживали добавкой дистиллированной воды. Для предотвращения ис-

Таблица 1 – Ситовый анализ марганецсодержащего шлама

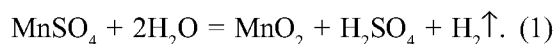
Фракция шлама, мм	Выход, %	Содержание, %									
		SiO ₂	Fe	Mn	TiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO+MgO	Na ₂ O+K ₂ O	S	P	Mn/Fe
+0,315	56,95	45,2	5,8	18,5	0,22	5,25	2,28	1,36	н/о	0,12	3,20
-0,315											
+0,045	36,54	33,9	7,3	21,5	0,28	5,0	2,20	1,68	н/о	0,12	2,95
-0,045+0	6,51	48,9	5,4	10,0	0,47	10,0	2,06	2,60	0,03	0,13	1,85
Исходный шлам	100	39,7	6,4	19,0	0,32	6,75	2,18	1,60	0,03	0,12	3,0

Таблица 2 – Результаты осаждения примесей из сульфатных марганецсодержащих растворов

рН раствора	Содержание металлов, г/дм ³									
	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
4,0	33,1	1,43	0,002	0,05	0,67	0,006	0,005	0,013	0,001	0,004
5,0	33,0	0,09	0,0017	0,009	0,08	0,003	0,007	0,006	0,003	0,003
6,0	32,8	0,003	0,0010	0,005	0,01	0,001	0,005	0,003	0,001	0,002
7,0	32,5	0,001	0,0008	0,003	<0,01	0,0009	0,0008	<0,001	<0,001	0,002

парения поверхность электролита закрывали слоем расплавленного парафина толщиной ~ 5 мм.

Осаждение MnO_2 из сернокислых растворов обусловлено суммарной реакцией анодного окисления ионов $Mn(II)$ [10]:



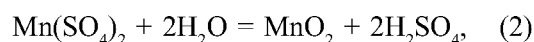
На характер образовавшихся соединений оказывают влияние рН электролита, потенциал электрода, присутствие кислорода воздуха и растворенного кислорода. Отсутствие диафрагмы при получении диоксида марганца обуславливает некоторое отличие в режиме электролиза, которое выражается в сильном подкислении электролита за счет образующейся на аноде кислоты. Для поддержания оптимального для анодного процесса рН избыток H_2SO_4 необходимо нейтрализовать непрерывным введением раствора аммиака.

В результате окисления на аноде образуется диоксид марганца, а 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^{3+} [12, 13].

Существуют в основном две точки зрения на механизм электролитического образования диоксида марганца [14]. 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+} . Образование

Mn^{4+} в сильноокислом растворе, требующее более высокого потенциала, идет после завершения превращения Mn^{2+} в Mn^{3+} . В слабоокислом растворе механизм процесса иной: имеет место равновесие $Mn^{3+} \rightarrow Mn^{2+} + Mn^{4+}$, которое сдвига-

ется вправо вследствие гидролиза:



так что образование MnO_2 происходит без окисления Mn^{3+} на аноде, где окисляется лишь Mn^{2+} . Поэтому выход MnO_2 по току зависит от кислотности раствора, которая увеличивается в процессе электролиза по мере уменьшения концентрации Mn^{2+} [10].

Для определения влияния анодной плотности тока на качество ЭДМ процесс электролиза проводили при следующих значениях плотности тока: в опыте № 1 – $I_a = 150$ А/м² и опыте № 2 – $I_a = 200$ А/м². В электролизную ячейку заливали исходный электролит, полученный после очистки от примесей раствора выщелачивания. В электролите создавали концентрацию свободной серной кислоты, равную 20 г/дм³. Концентрация серной кислоты в отработанном электролите составляет 40,5 г/дм³.

После окончания электролиза осажденный ЭДМ отбивали с анодов, промывали горячей водой от ионов SO_4^{2-} и анализировали. Пробы исходного и отработанных электролитов сдавали на химический анализ. Эффективность электролиза определяли по следующим показателям: качеству ЭДМ, выходу ЭДМ по току, напряжению на ванне. Результаты химического анализа продуктивных растворов электролиза приведены в таблице 3.

Таблица 3 – Результаты химического анализа продуктивных растворов

Раствор	Содержание металлов, г/дм ³									
	Mn	Fe	Cu	Zn	Ni	Co	Al	P	As	Sb
После выщелачивания	33,1	9,0	0,01	0,084	0,012	0,015	0,02	0,042	0,0213	0,001
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

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 для опыта № 1 – 59,668 % Mn и опыта № 2 – 60,938 % Mn (или 95 % и 96,5 % MnO_2).

Результаты энергодисперсионной спектроскопии (ЭДС-анализа) с площади пробы электролитического диоксида марганца приведены на рисунке 1. Данные ЭДС-анализа показали, что в исследуемой пробе содержится 60 % Mn или 95 % MnO_2 .

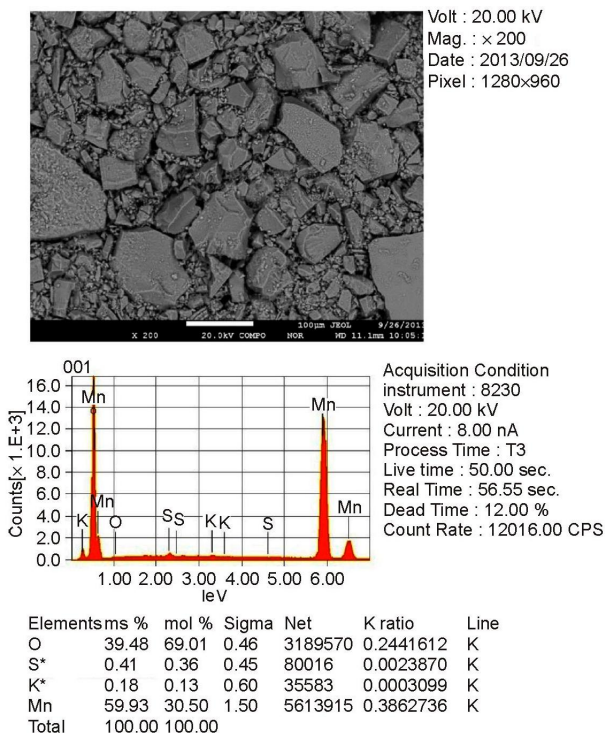


Рисунок 1 – Результаты ЭДС-анализа с площади электролитического диоксида марганца

По результатам рентгенофазового анализа образцы ЭДМ из разных опытов идентифицируются как рамселлит, т. е. γ -модификация MnO_2 , которая пригодна для производства химических источников тока (ХИТ).

В проведенных опытах по электролизу ЭДМ при плотностях анодного тока 150–200 A/m^2 получены следующие электрохимические характеристики: напряжение на ванне не превышает 2,2–3,0 В, выход по току – 65–68 %, расход элект-

роэнергии 1,33–1,80 kWh/kg . Химический состав и кристаллическая модификация ЭДМ соответствуют требованиям к диоксиду марганца для гальванического элемента марганцево-цинковой системы со щелочным электролитом.

Выводы. Результаты проведенных исследований по электролизу сульфатных марганецсодержащих растворов показали, что ЭДМ, полученный в лабораторных условиях при анодной плотности в интервале $I_a = 150\text{--}200 \text{ A}/\text{m}^2$, отвечает всем требованиям, предъявляемым к высокоактивному продукту: массовая доля основной составляющей – MnO_2 составляет в опытах 95–96,5 %.

Образцы ЭДМ, изученные с помощью рентгенофлуоресцентного, рентгенофазового анализов и растровой электронной микроскопии, идентифицируются как рамселлит, т. е. γ -модификация MnO_2 , которая является пригодной для производства химических источников тока.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Пат. 2193527 РФ. Способ получения диоксида марганца / Патрушев В.В.; Кононов Ю.С.; Останова С.В.; опубл. 27.11.2002.
- 2 Пат. 2141009 РФ. Способ получения электролитического диоксида марганца / Аникин С.К., Васильев Б.И., Васильев Н.П., Киреев С.Г., Куликов Н.К., Мухин В.М., Романчук Э.В.; опубл. 10.11.1999.
- 3 Пат. 2105828 РФ. Способ получения электролитического диоксида марганца / Семенов В.Я., Говорин В.А., Кашевский А.В., Литвиненко В.Г., Горбунов В.А.; опубл. 27.02.1998.
- 4 Jianming Lu, David Dreisinger, Thomas Glück. Manganese electrodeposition – a literature review // Hydrometallurgy. – 2014. – V. 144 – P. 105–116.
- 5 Арсентьев В.А., Яворская Г.М., Ковалева О.В. Применение восстановителей в химическом обогащении оксидных марганецсодержащих материалов // Обогащение руд. – 1990. – № 6. – С. 18–20.
- 6 Нагуман П.Н., Токаева З.М., Кабылбекова Г.К. Использование пероксида водорода в качестве восстановителя при выщелачивании диоксида марганца // Обогащение руд. – 2007. – № 5. – С. 23–26.
- 7 Пат. 2095453 РФ. Комбинированный безотходный способ переработки марганцевых руд / Кирпищиков С.П., Топчаев В.П., Арсеньев В.А., Гурова Л.К., Крампит И.А., Улитенко К.Я.; опубл. 04.06.96.
- 8 Масленицкий Н. П., Мильнер Р.С. Химическое обогащение труднообогатимых марганцевых руд. – М.: ЦНИИЧМ, 1975. – 47 с.

9 Салли А. Марганец. – М.: Metallurgizdat, 1959. – 296 с.

10 Позин М.Е. Технология минеральных солей. – Ч. 1. – Л.: Химия, 1974. – 792 с.

11 Омарова Н.С. Изучение влияния флотационного пирита на выщелачивание марганца из окисленного сырья: автореф. ... канд. техн. наук: 05.16.03. – Алматы: ИМиО НЦ КПМС МН-АН РК, 1997 – 20 с.

12 Зарецкий С.А., Антоновская З.И. Электрохимия марганца. – Тбилиси: Мецниереба, 1967. – В. 3. – 232 с.

13 Зауташивили Л.А., Агладзе Р.И., Ванидзе К.Ш. Электрохимия марганца. – Тбилиси: Мецниереба, 1976. – В. 6. – С. 159-163.

14 Зарецкий С.А. Электрохимическая технология неорганических веществ и химические источники тока. – М.: Высшая школа, 1980. – 423 с.

REFERENCES

1 Pat. 2193527 RF. *Sposob polucheniya dioksida margantsa* (Method of producing manganese dioxide) Patrushev V.V.; Kononov Yu.S.; Ostanova S.V. Opubl. 27.11.2002 (in Russ.).

2 Pat. 2141009 RF. *Sposob polucheniya elektroliticheskogo dioksida margantsa* (Method of producing electrolytic manganese dioxide) Anikin S.K., Vasi'lev B.I., Vasi'lev N.P., Kireev S.G., Kulikov N.K., Mukhin V.M., Romanchuk E.V. Opubl. 10.11.1999 (in Russ.).

3 Pat. 2105828 RF. *Sposob polucheniya elektroliticheskogo dioksida margantsa* (Method of producing electrolytic manganese dioxide) Semenov V.Ya., Govorin V.A., Kashevskiy A.V., Litvinenko V.G., Gorbunov V.A. Opubl. 27.02.1998 (in Russ.).

4 Jianming Lu, David Dreisinger, Thomas Glöck. *Hydrometallurgy*, 2014, 144, 105-116 (in Eng).

5 Arsent'ev V.A., Yavorskaya G.M., Kovaleva O.V. *Primenenie vosstanoviteley v khimicheskom obogashchenii oksidnykh marganetsoderzhashchikh materialov* (Application of the reducing agents in chemical dressing of oxidation manganous materi-

als). *Obogashchenie rud = Ore-dressing*. 1990. 6. 18-20 (in Russ.).

6 Naguman P.N., Tokaeva Z.M., Kabyzbekova G.K. *Ispolzovanie peroksida vodoroda v kachestve vosstanovitelya pri vyshchelachivani dioksida margantsa* (Using of peroxide hydrogen as reducing agent at dioxide manganese leaching). *Obogashchenie rud = Ore-dressing*. 2007. 5. 23-26 (in Russ.).

7 Pat. 2095453 RF. *Kombinirovanny bezothodnyi sposob pererabotki margantsevykh rud* (Combined wasteless method for processing of manganese ores). Kirpishchikov S.P., Topchaev V.P., Arsen'ev V.A., Gurova L.K., Krampit I.A., Ulitenko K.Ya.; opubl. 04.06.96 (in Russ.).

8 Maslenitskiy N.P., Mil'ner R.S. *Khimicheskoe obogashchenie trudnoobogatimyykh margantsevykh rud* (Chemical dressing of hard dressed manganese ores). Moscow: TsNIChM, 1975. 47 (in Russ.).

9 Salli A. *Marganets* (Manganese). Moscow: Metallurgizdat, 1959. 296 (in Russ.).

10 Pozin M.E. *Tekhnologiya mineralnykh soley* (Technology of mineral salts). Part 1. St-Petersburg: Chemistry. 1974. 792 (in Russ.).

11 Omarova N.S. *Izuchenie vliyaniya flotatsionnogo pirit na vyshchelachivanie margantsa iz okislenogo syr'ya* (The study of flotation pyrite influence on manganese leaching from oxidize raw materials: thesis of inauguration of dissertation of Kandidat of Engineering Sciences. Almaty: Publishing House of Institute of Metallurgy and Ore dressing, 1997. 20 (in Russ.).

12 Zaretskiy S.A., Antonovskaya Z.I. *Elektrokhimiya margantsa* (Electrochemistry of manganese) Tbilisi: Metsniereba, 1967, 3, 232 (in Russ.).

13 Zautashvili L.A., Agladze R.I., Vanidze K.Sh. *Elektrokhimiya margantsa*. (Electrochemistry of manganese) Tbilisi: Metsniereba, 1976, 6, 216 (in Russ.).

14 Zaretskiy S.A. *Elektrokhimicheskaya tekhnologiya neorganicheskikh veshchestv i khimicheskie istochniki toka* (Electrochemical technology of inorganic substances and chemical sources of electricity) Moscow: Vysshaya shkola (High school), 1980, 423 (in Russ.).

ТҮЙІНДЕМЕ

Марганецқұрамды шламының шаймалауынан кейінгі тазартылған ерітінділерден электролитикалық марганец диоксидын (ЭДМ) алу зерттеулері жүргізілді. Күкірт қышқылды марганецқұрамды ерітінділердің электролизына анодты тоқ тығыздығының әсер етуі анықталды. ЭДМ үлгілері рентгенофлуоресценттік рентгенфазалық және растрлы электронды микроскопия талдауларымен зерттелді. Лабораториялық жағдайларда алынған ЭДМ-нің анодтық тығыздығы $I_a = 150-200 \text{ A/m}^2$ шегінде жоғарыактивті өнімге қойылатын барлық талаптарға сәйкес келетінін көрсетті: негізгі құраушысы MnO_2 массалық үлесі 95-96,5 %-ға тең. Электролиз алдындағы марганецқұрамды ерітінділердің алдын ала тазалау зерттеулері жүргізілді. Ерітінділерді тазалау рН 6,5-7,0 шегінде электролизға зиянды: мыс, мырыш, никель, кобальт, алюминий, фосфор, күшәла, сүрме, темір (III) және темір (II) қоспаларынан барынша тұндыруға мүмкіндік береді. Тұндырудан кейін пульпа сүзіледі, гидратты тұнба шайылады, сүзілген сұйық фаза ЭДМ алу үшін электролизге жіберіледі.

Түйінді сөздер: марганецқұрамды ерітінді, шаймалау, қоспалар, ерітіндіні тазалау, тұндыру, электролит, электролиз, электролитикалық марганец диоксиды.

SUMMARY

Studies on the electrolytic manganese dioxide (EMD) obtaining from purified solutions after leaching manganese sludge were held. Influence of the anodic current density on electrolysis of manganese sulfate solutions was determined. The EMD samples were examined using an X-ray fluorescence, X-ray diffraction and scanning electron microscopy. Studies on preliminary purification of manganese containing solutions before the electrolysis were carried out. Conducting cleaning solution at pH 6,0-7,0 provides maximum deposition of impurities harmful to electrolysis copper, zinc, nickel, cobalt, aluminum, phosphorus, arsenic, antimony, iron (III) and iron (II). After precipitation of the impurities pulp is filtered, hydrated precipitate is washed, filtered liquid phase is sent to electrolysis to produce EMD. Electrolysis efficiency was determined by the following factors: the quality of the EMD, output of the EMD by current, voltage on the bath. In these experiments on electrolysis at an anodic current density of 150-200 A/m², the following electrochemical characteristics were got: bath voltage does not exceed 2.2-3.0 V, current output – 65-68 %, electric power consumption 1.33-1.80 kilowatt-hour/kg. The results showed that EMD, obtained in laboratory conditions at an anodic current density in the range of $I_a = 150-200 \text{ A/m}^2$, meets all the requirements for high-level product: the mass fraction of the main component – MnO₂ in the experiments is 95-96,5 %. The chemical composition and crystal modification of EMD correspond to requirements to manganese dioxide for galvanic cell of manganese-zinc system with an alkaline electrolyte.

Key words: manganese solution, leaching, impurities, deposition, electrolysis, electrolyte, electrolytic manganese dioxide.

Поступила 09.04.2015

УДК 669.233.3.09

Комплексное использование
минерального сырья. № 2. 2015

А. Н. ЗАГОРОДНЯЯ^{1}, А. С. ШАРИПОВА¹, З. С. АБИШЕВА¹, И. А. САПУКОВ¹,
Ж. Ж. ЖУМАБЕКОВ²*

¹АО «Центр наук о Земле, металлургии и обогащения», Алматы, *alinazag39@mail.ru

²РГП «Жезказганредмет», Жезказган

ПОВЕДЕНИЕ РЕНИЯ И ОСМИЯ ПРИ ГИДРОМЕТАЛЛУРГИЧЕСКОМ ВСКРЫТИИ СПЕКОВ, СОДЕРЖАЩИХ ОБА МЕТАЛЛА

Исследовано поведение рения и осмия при гидрометаллургическом вскрытии спека, содержащего, мас. %: 3,7 Re, 0,049 Os, 60,0 S (общая), в виде CaSO₄ (основа), Ca₅Re₂O₁₂, Ca(ReO₄)₂·2H₂O, Ca(OH)₂, CaCO₃, CaO. Спек получен из производственного осадка и оксида кальция. Изучено влияние природы выщелачивающих реагентов: воды, серной и соляной кислот, хлорида натрия. На примере выщелачивания водой изучено влияние отношения Т:Ж (1:2÷1:5), продолжительности (30-120 мин), температуры (25-70 °С) на поведение рения и осмия в данном процессе. Анализ продуктов выщелачивания проведен химическим, рентгенофазовым, спектральным атомно-эмиссионным и рентгенофлуоресцентным методами. Установлено, что гидрометаллургическое вскрытие спека позволяет селективно извлечь металлы в разные фазы: рений в раствор, осмий в кек. Природа выщелачивающего реагента не влияет на извлечение из спека в раствор рения и осмия, но оказывает влияние на выход кека: 109,5 % (H₂O), 144 % (H₂SO₄), 11,8 % (HCl), 93,55 % (NaCl), и, как следствие, выход кека сказывается на содержании в нем металлов: 0,56-0,68 мас. % Re; 0,042-0,416 мас. % Os. Установлено, что при выщелачивании спека водой соотношение Т:Ж, продолжительность и температура в изучаемых интервалах практически не оказывают влияния на извлечение металлов в раствор, на выход кека (~110 %), на содержание металлов в кеке. При выбранных оптимальных условиях выщелачивания спека (выщелачивающий реагент – вода, Т:Ж=1:5, температура 20-30 °С, время 30 мин) в раствор переходят рений, кальций, сера, йод, хлор. При выдержке раствора в осадок выпадают соли: CaSO₄·2H₂O, CaCO₃ (гексагональная и кубическая структуры), Ca₃(SO₃)₂SO₄·12H₂O. Независимо от изучаемых параметров и их интервалов из спека в раствор извлекается ≥ 83 % рения и ≥ 1 % осмия. Все соединения кальция, содержащиеся в спеке, при выщелачивании водой трансформируются в Ca(OH)₂, в очень незначительных количествах остаются CaSO₄ и CaCO₃.

Ключевые слова: спек, выщелачивание, рений, осмий, вода, минеральные кислоты, кек, фильтрат.