

Л. О. Бурмистров, А. И. Бирюков, А. Г. Макогон,
А. Р. Яруллин

ОСОБЕННОСТИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА ДИОКСИДА МАРГАНЦА ИЗ ВТОРИЧНОГО СЫРЬЯ

Ключевые слова: электролиз, диоксид марганца, КР-спектроскопия, Рентгеновская дифракция, переработка вторичного сырья.

Работа посвящена электрохимическому методу синтеза диоксида марганца из электролита, полученного из побочных продуктов металлургического производства методом сернокислого выщелачивания. Диоксид марганца является одним из самых востребованных соединений при производстве анодных материалов для первичных и вторичных источников тока. Однако для его получения зачастую используют высококачественные марганцевые руды, а производству из имеющихся побочных продуктов, где концентрация марганца может достигать 25–30 масс. %, уделяется мало внимания, хотя это является многообещающим направлением, которое позволит вернуть часть марганца в производственный оборот. В данной статье акцентируется внимание именно этапу электролиза, а не получению электролита из отходов, так как методика получения описана в другой работе авторов. Показано, что получение диоксида возможно с использованием диафрагменного электролизёра на свинцовых анодах при анодной плотности тока 250 А/м². Методами спектроскопии комбинационного рассеяния и рентгеновской дифракции определили, что полученный диоксид марганца образуется в виде α -MnO₂ и β -MnO₂ фаз. Основной побочной реакцией при получении диоксида марганца электрохимическим методом является окисление воды, что в значительной мере снижает выход по току диоксида марганца, который составляет 32,8%. Также показано, что параллельно с целевым процессом получения диоксида, происходит катодное выделение металлического марганца на электроде из нержавеющей стали, что также позволяет повысить эффективность электролиза. Однако полученный металлический марганец подвержен быстрому окислению в атмосферных условиях, что затрудняет его применение в чистом виде, но при этом его можно использовать в производстве ферросплавов и различных легированных сталей.

L. O. Burmistrov, A. I. Biryukov, A. G. Makogon,
A. R. Yarullin

FEATURES OF ELECTROCHEMICAL SYNTHESIS OF MANGANESE DIOXIDE FROM SECONDARY RAW MATERIALS

Keywords: electrolysis, manganese dioxide, Raman spectroscopy, X-ray diffraction, recycling.

This paper examines the electrochemical synthesis of manganese dioxide from an electrolyte obtained from metallurgical by-products via sulfuric acid leaching. Manganese dioxide is one of the most widely used compounds in the production of anode materials for primary and secondary power sources. However, high-quality manganese ores are often used for its production. Food production, where manganese concentrations can reach 25–30 wt.%, has received little attention, despite this being a promising approach that could allow some manganese to be recycled. This article focuses specifically on the electrolysis stage, rather than on electrolyte production from waste, as the production method is described elsewhere by the authors. It is demonstrated that the dioxide can be produced using a diaphragm electrolyzer with lead anodes at an anode current density of 250 A/m². Raman spectroscopy and X-ray diffraction revealed that the resulting manganese dioxide exists in the form of α -MnO₂ and β -MnO₂ phases. The main side reaction in the electrochemical production of manganese dioxide is water oxidation, with the minimum current efficiency of manganese dioxide being 32.8%. It was also shown that, in parallel with the target process of dioxide production, cathodic precipitation of metallic manganese occurs on a stainless steel electrode, further enhancing the efficiency of electrolysis. However, the resulting metallic manganese undergoes rapid oxidation under atmospheric conditions, making it difficult to use in its pure form. However, it can be used in the production of ferroalloys and various alloy steels.

Введение

В последнее десятилетие промышленное применение марганца и его соединений неуклонно растёт из-за возрастающего потребления легированных марганцем сплавов, а также из-за увеличения спроса на первичные и вторичные источники тока [1-5].

Одним из наиболее востребованных соединений марганца является его диоксид, полученный электрохимическим способом (ЭДМ). С 1990-х годов ЭДМ стал очень популярен в литий-ионных, натрий-ионных и магни-ионных аккумуляторных батареях. Низкая себестоимость производства, высокий окислительно-восстановительный потенциал, высокая скорость, удовлетворительные

характеристики в широком диапазоне температур и длительный срок хранения вызвали большой интерес к этому материалу [6-9]. Будучи экологически безопасным и относительно недорогим материалом, диоксид марганца пользуется большим спросом в качестве катодного материала для хранения энергии по сравнению с другими оксидами металлов, такими как никель [10] и оксиды кобальта [11]. Потребление диоксида марганца превысило 390 000 тонн на 2017 год, а ежегодный прирост составил более 9,6% [12].

Электрохимический диоксид марганца преимущественно производят из высококачественных руд с содержанием марганца более 50%. Помимо руды, для производства ЭДМ используются различные вторичные источники, содержащие Mn [13-17], например, побочные

продукты металлургических и электрометаллургических комбинатов, где доля марганца может достигать 25–30%.

Получение ЭДМ — это сложный и многостадийный процесс, который в себя включает на первом этапе производство и очистку марганцевого сернокислого электролита, после чего непосредственно осуществляется электролиз [18-19]. Одним из преимуществ именно электрохимического производства диоксида марганца также является получение побочного продукта в виде металлического марганца на катоде, который можно возвращать в технологические процессы металлургических и электрометаллургических комбинатов [20-21]. Выщелачивание марганца для получения электролита и последующая очистка в данной работе не затрагивается, так как это уже описано в другой работе авторов.

Цель настоящего исследования – определить параметры электролиза сернокислого марганцевого электролита, для получения ЭДМ в диафрагменном электролизёре.

Экспериментальная часть

Для проведения электролиза использовали сульфатный марганцевый концентрат, методика получения которого описана в предыдущем исследовании авторов, состав концентрата представлен в таблице. Химический состав концентрата определяли на атомно эмиссионном спектрометре с индуктивно-связанной плазмой (Thermo) iCAP 7200 DUO.

В полученный концентрат вводили добавку сульфата аммония до концентрации 130 г/л и доводили pH электролита до 6. Электролиз осуществляли в диафрагменном электролизёре общим объёмом 0.5 литра. Диафрагма изготавливалась из целлулоидной мембраны Владипор МФА-МА №4. Для электролиза применяли свинцовые аноды марки «С1», в качестве катода использовали нержавеющую сталь марки 12Х17Г9АН4. Электролиз проводили в течение 2 часов в термостате при 25 ± 1 °С, катодная плотность тока составляла 350 А/м^2 , а анодная плотность 250 А/м^2 . Полученный анодный осадок отфильтровывали и промывали дистиллированной водой, далее фазовый состав полученного порошка определяли методом рентгеновской дифракции, а качественный состав определяли методом спектроскопии комбинационного рассеяния (табл. 1).

Таблица 1 – Состав марганцевого концентрата

Table 1 – Composition of manganese concentrate

Металл	Концентрация, г/л
Mn	18.51
K	9.33
Mg	4.19
Na	3.19
Ca	0.53
Zn	0.32
Cd	0.03
Li	0.03

Рентгеновская дифракция

Фазовый состав исследовали методом рентгеновской дифракции с помощью дифрактометра ДРОН-3М с программным пакетом управления и регистрации на базе IBM PC. Источником излучения являлась рентгеновская трубка с медным анодом $\text{CuK}\alpha$ - излучение с длиной волны $\lambda = 1,5409 \text{ \AA}$. Фокусировка по схеме Брэгга-Брентано, скорость съёмки $2^\circ/\text{мин}$ в диапазоне углов 2θ 10° – 80° при комнатной температуре.

Спектроскопия комбинационного рассеяния

Продукты электролиза для определения качественного состава исследовали с помощью спектрометра комбинационного рассеяния «Инспектр» R532. Полученные спектры анализировали методом сопоставления максимумов рамановского сдвига с табличными данными.

Результаты и обсуждения

На рисунке 1 показана дифрактограмма осадка, отфильтрованного из анодного пространства электролизёра. Видно, что присутствуют максимумы при углах 27.7 , 37.3 и 42.3 . Они могут соответствовать фазе как $\alpha\text{-MnO}_2$, так и $\beta\text{-MnO}_2$, так как имеют схожий набор межплоскостных расстояний при данных углах.

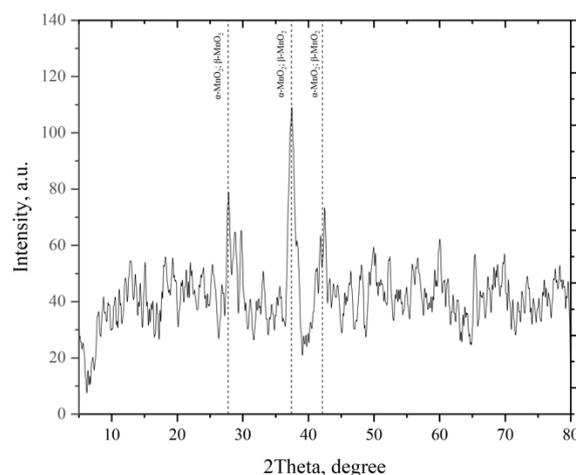


Рис. 1 – Дифрактограмма продукта анодной реакции

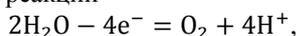
Fig. 1 – Diffraction pattern of the anodic reaction product

Методом спектроскопии комбинационного рассеяния (рис. 2) определили основные продукты электролиза. На спектре наблюдаются максимумы при волновых числах 170 , 461 и 640 см^{-1} , которые вероятнее всего соответствуют либо $\alpha\text{-MnO}_2$, либо $\beta\text{-MnO}_2$. При этом максимум при волновом числе $\text{см}^{-1} 180$ вероятно отвечает туннельной форме $\alpha\text{-MnO}_2$. Методом КР-спектроскопии, как и методом рентгеновской дифракции было определено, что продуктом анодной реакции является $\alpha\text{-MnO}_2$ и $\beta\text{-MnO}_2$. Образование двух фаз одновременно происходит по следующей анодной реакции: $\text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} - 2\text{e}^- = \text{MnO}_2 + 4\text{H}^+$. Фотография анодного осадка представлена на рисунке 3. Рассчитали выход по току (Вт):

$$\eta_T = \frac{m \cdot F \cdot z}{M \cdot I \cdot t} \cdot 100\%$$

где M – молярная масса диоксида марганца, г/моль; I – сила тока, А; t – время электролиза, с; F – постоянная Фарадея, Кл/моль; z – заряд иона, m – масса анодного осадка, г.

Масса анодного осадка после двух часов электролиза составила 2,1246 г, а выход по току составил 32,8%. Основным конкурирующим анодным процессом является процесс окисления воды по реакции



на что и тратится основное количество электричества.

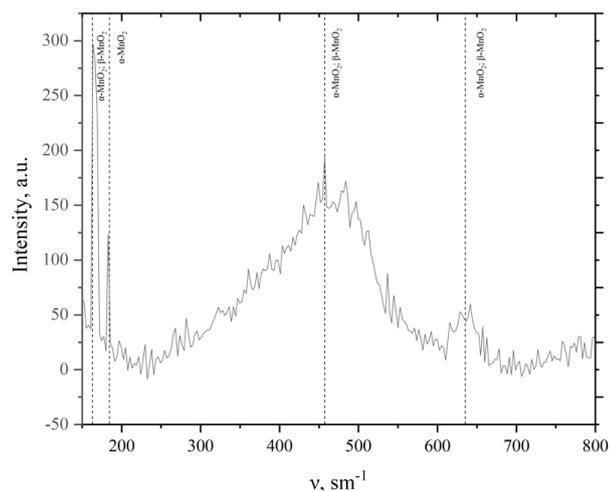


Рис. 2 – Спектр комбинационного рассеяния продукта анодной реакции

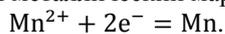
Fig. 2 – Raman spectrum of the anodic reaction product



Рис. 3 – Анодный осадок

Fig. 3 – Anode deposit

На рисунке 4 показана фотография катода после электролиза. Определение фазового и химического состава продукта катодной реакции в значительной мере осложнено окислением образовавшегося металла влагой и кислородом воздуха при проведении рентгеновской дифракции и съёмке спектра комбинационного рассеяния. Однако можно предположить, что продуктом катодной реакции является металлический марганец по реакции



Масса осаждённого металла на катоде составила 1,9747 г, выход по току, исходя из того, что осадок

является металлическим марганцем, составил 48,3%. Основным катодным побочным процессом при этом является процесс восстановления воды по реакции

$$2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- = \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$$


Рис. 4 – Катод после электролиза

Fig. 4 – Cathode after electrolysis

Выводы

Показана принципиальная возможность получения диоксида марганца электрохимическим методом из электролита, полученного из вторичных продуктов металлургической промышленности с использованием мембранного электролизёра на свинцовых анодах и с использованием катода из нержавеющей стали. Методами рентгеновской дифракции и спектроскопии комбинационного рассеяния показано, что продуктом анодной реакции является, по-видимому, смесь α - MnO_2 и β - MnO_2 , выход по току анодного процесса при этом составил 32,8%. Катодной реакцией, по-видимому, является образование металлического марганца с выходом по току 48,3%.

Финансирование

Работа выполнена при поддержке фонда перспективных научных исследований Челябинского государственного университета <https://www.csu.ru/scientific-departments/researchsector/programmes-and-funds.aspx>

Литература

1. A.P. Das, L.B. Sukla, N. Pradhan, S. Nayak, Bioresource Technology, 102, 7381–7387 (2011).
2. D. Weng, H. Duan, Y. Hou, J. Huo, L. Chen, F. Zhang, Progress in Natural Science: Materials International, 30, 139–152 (2020).
3. D. Pan, A. H. Schmieder, S. A. Wickline, G. M. Lanza, Tetrahedron, 67, 8431–8444 (2011).

4. V. Singha, T. Chakraborty, S. K. Tripathya, *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, 41, 417-438 (2019).
5. A. Biswal, B. C. Tripathy, K. Sanjay, T. Subbaiah, M. Minakshi, *RSC Advances*, 5, 58255–58283 (2015).
6. L. Binder, W. Jantscher, F. Hofer, G. Kothleitner, *Journal of Power Sources*, 70, 1–7 (1998).
7. A. Urfer, G. A. Lawrance, D. A. J. Swinkels, *Journal of Applied Electrochemistry*, 27, 667–672 (1997).
8. K. Kordesch, M. Weissenbacher, *Journal of Power Sources*, 51, 61–78 (1994).
9. S. Chou, F. Cheng, J. Chen, *Journal of Power Sources*, 162, 727–734 (2006).
10. J. Ma, J. Yang, L. Jiao, Y. Mao, T. Wang, X. Duan, J. Lian, W. Zheng, *CrystEngComm*, 14, 453–459 (2012).
11. Y. Wang, Q. Qin, *Journal of The Electrochemical Society*, 149, A873–A878 (2002).
12. P. S. D. Brito, S. Patricio, L. F. Rodrigues, C. A. C. Sequeira, *Surface & Coatings Technology*, 206, 3036–3047 (2012).
13. W. Wei, X. Cui, W. Chena, D. G. Ivey, *Chem. Soc. Rev.*, 40, 1697–1721 (2011).
14. N. Parveen, S. A. Ansari, M. Z. Ansari, M. O. Ansari, *Environmental Chemistry Letters*, 20, 283–309 (2022).
15. C. Xu, F. Kang, B. Li, H. Du, *Journal of Materials Research*, 25, 1421–1432 (2010).
16. J. Feng, S. Luo, K. Cai, S. Yan, Q. Wang, Y. Zhang, X. Liu, *Chinese Chemical Letters*, 33, 2316–2326 (2022).
17. S. Li, Q. Liu, L. Qi, L. Lu, H. Wang, *Chin. J. Anal. Chem.*, 40, 339–346 (2012).
18. N. S. Randhawa, J. Hait, R. K. Jana, *Hydrometallurgy*, 165, 166–181 (2016).
19. G. Jandieri, D. Sakhvadze, A. Raphava, *J. Inst. Eng. India Ser. D*, 101, 303–316 (2020).
20. G. Tsursumia, D. Shengelia, N. Koiava, T. Lezhava, D. Gogoli, L. Beriashvili, S. Suladze, I. Kakhniashvili, *Hydrometallurgy*, 186, 260–268 (2019).
21. G. Zh. Abdykirova, M. Sh. Tanekeeva, A. E. Sydykov, S. B. Diosenova, *Steel in Translation*, 46, 319–321 (2016).
2. D. Weng, H. Duan, Y. Hou, J. Huo, L. Chen, F. Zhang, *Progress in Natural Science: Materials International*, 30, 139–152 (2020).
3. D. Pan, A. H. Schmieder, S. A. Wickline, G. M. Lanza, *Tetrahedron*, 67, 8431–8444 (2011).
4. V. Singha, T. Chakraborty, S. K. Tripathya, *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, 41, 417-438 (2019).
5. A. Biswal, B. C. Tripathy, K. Sanjay, T. Subbaiah, M. Minakshi, *RSC Advances*, 5, 58255–58283 (2015).
6. L. Binder, W. Jantscher, F. Hofer, G. Kothleitner, *Journal of Power Sources*, 70, 1–7 (1998).
7. A. Urfer, G. A. Lawrance, D. A. J. Swinkels, *Journal of Applied Electrochemistry*, 27, 667–672 (1997).
8. K. Kordesch, M. Weissenbacher, *Journal of Power Sources*, 51, 61–78 (1994).
9. S. Chou, F. Cheng, J. Chen, *Journal of Power Sources*, 162, 727–734 (2006).
10. J. Ma, J. Yang, L. Jiao, Y. Mao, T. Wang, X. Duan, J. Lian, W. Zheng, *CrystEngComm*, 14, 453–459 (2012).
11. Y. Wang, Q. Qin, *Journal of The Electrochemical Society*, 149, A873–A878 (2002).
12. P. S. D. Brito, S. Patricio, L. F. Rodrigues, C. A. C. Sequeira, *Surface & Coatings Technology*, 206, 3036–3047 (2012).
13. W. Wei, X. Cui, W. Chena, D. G. Ivey, *Chem. Soc. Rev.*, 40, 1697–1721 (2011).
14. N. Parveen, S. A. Ansari, M. Z. Ansari, M. O. Ansari, *Environmental Chemistry Letters*, 20, 283–309 (2022).
15. C. Xu, F. Kang, B. Li, H. Du, *Journal of Materials Research*, 25, 1421–1432 (2010).
16. J. Feng, S. Luo, K. Cai, S. Yan, Q. Wang, Y. Zhang, X. Liu, *Chinese Chemical Letters*, 33, 2316–2326 (2022).
17. S. Li, Q. Liu, L. Qi, L. Lu, H. Wang, *Chin. J. Anal. Chem.*, 40, 339–346 (2012).
18. N. S. Randhawa, J. Hait, R. K. Jana, *Hydrometallurgy*, 165, 166–181 (2016).
19. G. Jandieri, D. Sakhvadze, A. Raphava, *J. Inst. Eng. India Ser. D*, 101, 303–316 (2020).
20. G. Tsursumia, D. Shengelia, N. Koiava, T. Lezhava, D. Gogoli, L. Beriashvili, S. Suladze, I. Kakhniashvili, *Hydrometallurgy*, 186, 260–268 (2019).
21. G. Zh. Abdykirova, M. Sh. Tanekeeva, A. E. Sydykov, S. B. Diosenova, *Steel in Translation*, 46, 319–321 (2016).

References

1. A.P. Das, L.B. Sukla, N. Pradhan, S. Nayak, *Bioresource Technology*, 102, 7381–7387 (2011).

© Л. О. Бурмистров – ассистент каф. Аналитической и физической химии (АФХ), Челябинский государственный университет (ЧелГУ), Челябинск, Россия, Whoamiadam@gmail.com; А. И. Бiryukov – к.х.н., доц. каф. АФХ, ЧелГУ, BiryukovAI.csu@yandex.ru; А. Р. Яруллин – магистр каф. АФХ, ЧелГУ; А. Г. Макогон – Старший преподаватель каф. Химии твердого тела и нанопроцессов, ЧелГУ.

© L. O. Burmistrov – Assistant of the Department of Analytical and Physical Chemistry (APC), Chelyabinsk State University (ChelSU), Chelyabinsk, Russia, Whoamiadam@gmail.com; A. I. Biryukov – PhD (Chemical Sci.), Associate Professor, the APC department, ChelSU, BiryukovAI.csu@yandex.ru; A. R. Yarullin – Master-student of the APC department, ChelSU; A. G. Makogon – Senior Lecturer of the department of Solid State Chemistry and Nanoprocesses, ChelSU.

Дата поступления рукописи в редакцию – 11.11.25

Дата принятия рукописи в печать – 27.01.26