

فرآیند تولید الکتروشیمیایی MnO_2 از پیرولوزیت به روش استخراج

احیا کننده

شهین برهانیⁱ، حمید رضا حیدریⁱⁱ، وحید تقی خانیⁱⁱⁱ

چکیده

در این مقاله روش تولید دی اکسید منگنز الکترولیتی از پیرولوزیت با فرآیندی جدید مورد بررسی قرار گرفته است. برخلاف فرآیند معمول که ابتدا شامل احیای کانه پیرولوزیت به اکسید منگنز (MnO) و سپس استخراج منگنز II از آن است، استخراج از پیرولوزیت به طور مستقیم انجام شده است و می توان آنرا استخراج احیا کننده¹ نامید. استخراج مستقیم منگنز II از کانه پیرولوزیت در حضور Fe^{2+} به عنوان یک عامل احیا کننده در محیط اسید سولفوریک برای آماده سازی برای حمام الکترولیز در تهیه MnO_2 الکترولیزی انجام شده است. به دلیل بازیافت بیشتر منگنز از کانه، جامد باقی مانده از مرحله اول استخراج، با یک آسیاب کاملاً نرم شده تا سطح ذرات جامد افزایش یابد و مجدداً منگنز از آن استخراج شده است. میزان بازیافت کل منگنز در دو مرحله حدوداً ۹۸٪ است. محلول سولفات منگنز بدست آمده از عمل استخراج مستقیم با کنترل PH محلول برای رسوب دادن یون های آهن و همچنین رسوب دادن یون های فلزی موجود دیگر در محلول به شکل سولفید خالص سازی شده است. دی اکسید منگنز فاز گاما $\gamma-MnO_2$ خالص با روش الکترولیز محلول اسیدی سولفات منگنز با بهینه سازی عوامل موثر در تولید الکترو شیمیایی آن بدست آمده است.

کلمات کلیدی

فروشویی اسیدی پیرولوزیت، الکتروشیمی MnO_2 ، استخراج احیا کننده MnO_2

Electrochemical Production of MnO_2 From Pyrolusite With Reductive Leaching Process

Sh. Borhany. H.Hydari. V.Tagikhani

ABSTRACT:

Electrochemical Production of MnO_2 from pyrolusite has been investigated. In contrast to the conventional method, the reduction of pyrolusite to MnO and then acid leaching of $Mn(II)$ is carried out directly in one step using Fe^{2+} as a reducing agent in sulfuric acid medium. This method was named reductive leaching. In order to recover more $Mn(II)$ from the ore, the solid residue of leaching process was ground to increase the surface area of particles and the leaching was repeated. The total Mn recovered from both steps have been 98%. After leaching the $MnSO_4$ solution was purified by controlling the pH and precipitation of ions other than Fe^{2+} as sulfides. $\gamma-MnO_2$ was produced by electrolysis of acidic solution of $MnSO_4$ with optimizing experimental condition.

KEYWORDS:

Reductive Leaching, MnO_2 Leaching, Pyrolusite,

ⁱ شهین برهانی: دانشکده مهندسی شیمی دانشگاه صنعتی امیر کبیر borhany@aut.ac.ir

ⁱⁱ حمید رضا حیدری: دانشکده مهندسی شیمی دانشگاه صنعتی امیر کبیر

ⁱⁱⁱ وحید تقی خانی: دانشکده مهندسی شیمی دانشگاه صنعتی شریف

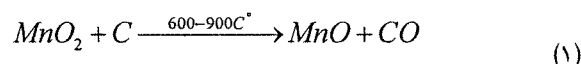
۱- مقدمه

امروزه دی اکسید منگنز به طور گسترده در ساخت انواع باتری ها از جمله پیل های لکلانسه، کلرید روی، قلیایی، لیتیوم دی اکسید منگنز و باتری های قابل شارژ کاربرد دارد [۱].

تولید باتری ها به دلیل توسعه و گسترش وسایل و دستگاههای الکترونیکی رو به افزایش است. از میان دی اکسید منگنز طبیعی، شیمیایی، الکترولیتی که برای ساخت باتری ها استفاده می شوند، دی اکسید منگنز الکترولیتی، متشکل از دی اکسید منگنز فاز گاما (γ - MnO_2) است که بالاترین کارایی در ساخت باتری ها از خود نشان می دهد [۲] و [۳]. به علاوه چون دی اکسید منگنز الکترولیتی دارای درجه خلوص بالا است، باتری های ساخته شده از آن توان انرژی و ظرفیت ذخیره سازی بالایی دارند [۴].

تولید دی اکسید منگنز الکترولیتی بر پایه استفاده از کانه های منگنز انجام می شود و با توجه به فراوانی بیشتر کانه های اکسیدی منگنزی نسبت به کانه های کربناتی منگنز، عمدتاً از کانه اکسید منگنز برای تولید آن استفاده می شود. فرآیند معمول تولید دی اکسید منگنز الکترولیتی شامل مراحل زیر است: [۵] و [۶] و [۱].

۱- احیا پیرولوزیت به MnO_2 با استفاده از یک عامل احیا کننده درجه حرارت $600-900^\circ C$. واکنش انجام شده در این مرحله بصورت زیر است.



۲- استخراج (Leaching) منگنز II از کانه احیا شده بوسیله اسید سولفوریک

۳- خالص سازی سولفات منگنز بدست آمده با کنترل و تنظیم pH بین ۴-۶ و سپس افزایش CaS یا BaS.

۴- اکترولیز سولفات منگنز به دست آمده و سنتز دی اکسید منگنز.

در کلیه فرآیندهای صنعتی تولید مواد از جمله تولید MnO_2 اقتصادی بودن و همچنین ساده بودن مراحل موجود در فرآیند از اهمیت بالایی برخوردار است؛ از این رو، لذا در این کار سعی شده است عمل احیا کانی و استخراج آن با اسید برخلاف روش معمول در یک مرحله انجام گیرد و مرحله احیای کانه در درجه حرارت ها بالا حذف شود. بنابراین استخراج مستقیم $Mn(II)$

از پیرولوزیت (β - MnO_2) [۷] و [۸]. برای بدست آوردن MnO_2 الکترولیتی (EMD) مورد استفاده قرار گرفته است.

روش به کار برده شده در این کار شامل مراحل زیر است:

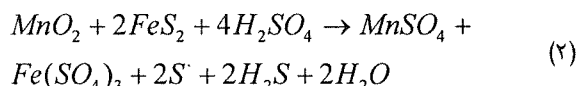
۱- استخراج مستقیم منگنز از پیرولوزیت (استخراج احیا کننده)

۲- خالص سازی محلول سولفات منگنز بدست آمده

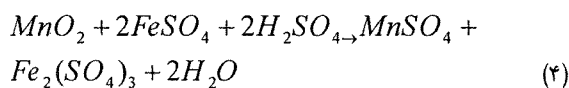
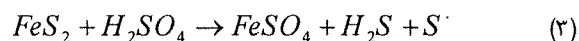
۳- اکترولیز محلول سولفات منگنز و سنتز دی اکسید منگنز.

استخراج مستقیم منگنز از پیرولوزیت در واقع ترکیب و تلفیق دو مرحله احیا و استخراج در فرآیند معمول تولید تولید EMD است و با توجه به اینکه عملیات احیا و استخراج به طور همزمان اجرا می شود، می توان آنرا استخراج احیا کننده نامید. در کار اخیر استخراج یک مرحله ای منگنز با استفاده از Fe^{2+} به عنوان یک عامل کاهنده در محیط اسید سولفوریک انجام شده است که در آن محلول می باشد. از هر نمک آهن II محلول در اسید سولفوریک می توان استفاده کرد به شرطی که آنیون های نمک های مزبور به عنوان ناخالصی نباشند تا بعداً نتوان آنها را از محیط عمل حذف کرد. بدین منظور استفاده از سولفید آهن مناسب تر است. سولفید آهن به صورت سنتزی با فرمول FeS و در طبیعت با فرمول FeS_2 بنام پیریت وجود دارد. تاکنون جنبه های مختلف پدیده های الکترو شیمیایی هنگام حل شدن MnO_2-FeS_2 در اسید کلریدریک گزارش شده است [۹].

احتمالاً در روش استخراج احیا کننده با استفاده از اسید سولفوریک واکنش های زیر صورت خواهد گرفت.



واکنش بالا شامل مراحل زیر است:



از سولفید آهن سنتزی (FeS) هم می توان استفاده کرد؛ تنها تفاوت در این است که در این مورد گوگرد در واکنش تولید نخواهد شد.

می یابد و در نتیجه مقدار بیشتری از منگنز موجود در کانه برای بار دوم استخراج می شود. غلظت منگنز موجود در محلول پس از خالص سازی به روش اسپکتروفوتومتری تعیین شد. بدین منظور منگنز II موجود در محلول بوسیله پریدات پتاسیم به پر منگنات اکسید شده و منگنز موجود در محلول حاصل با رسم منحنی درجه بندی توسط نمونه های استاندارد تعیین غلظت شد. در نتیجه می توان میزان منگنز بازیافت شده را از این نتایج بدست آورد.

ترکیب نمونه ها و همچنین دی اکسید منگنز تولید شده با استفاده از فلورسانس اشعه- (XRF) که دارای مشخصات زیر است، بدست آمدند.

X'Mniquc IIT Rh 80 Kv

LIF 220 Ge III TL AP

فعال سازی مکانیکی نمونه های جامد باقی مانده با استفاده از یک آسیاب گلوله ای انجام شده است.

خالص سازی محلول

در طول عملیات استخراج یون های فلزی دیگری مانند Fe، Cu، Co، Zn به همراه منگنز استخراج می شوند که لازم است تا حد ممکن از محلول به دست آمده حذف شوند تا هنگام الکترولیز وارد دی اکسید منگنز تولید شده نشوند. حذف Fe از محلول با عمل خنثی سازی محلول به وسیله کربنات یا هیدروکسید کلسیم و افزایش pH محیط تا حدود ۹-۴ انجام می شود که منجر به رسوب کردن آهن به صورت $Fe(OH)_3$ می شود که می توان آنرا صاف کرد. ناخالص های فلزی موجود دیگر را هم می توان با رسوب دادن آنها به شکل سولفید بوسیله وارد کردن گاز H_2S جمع آوری شده از مرحله استخراج احیا کننده به محلول یا افزودن BaS یا CaS حذف کرد. فلزات سنگین مزاحم ذکر شده در بالا قبل از Mn به شکل سولفید رسوب می کنند، زیرا حاصل ضرب حالیت آنها نسبت به MnS پایین است. ظاهر شدن رنگ ارغوانی پریده در محیط نشانه شروع رسوب MnS و تمام شدن رسوب فلزات سنگین مزاحم و پایان واکنش ها برای حذف ناخالصی های مزبور است.

الکترولیز $MnSO_4$

سنتر الکترولیزی دی اکسید منگنز در یک سلول شیشه ای در داخل یک حمام آبی ترمواستاتیکی صورت گرفته است. از

۱- امکان اقتصادی تر بودن فرآیند تولید به دلیل حذف مرحله احیای حرارتی کانه اکسید منگنز با استفاده از ماده احیا کننده (نظیر کک، گاز شهری و غیره) و نیاز به درجه حرارت های بالا $900-600^{\circ}C$ با بهره گیری از سوخت های فسیلی یا انرژی الکتریکی. بعلاوه خنک شدن کانه احیا شده می باید در یک اتمسفر گاز بی اثر و یا محیط بسته انجام شود تا از اکسید شدن مجدد آن در مجاورت هوا جلوگیری به عمل آید و راندمان محصول کاهش نیابد.

۲- امکان استفاده مجدد از گاز H_2S تولید شده از مرحله استخراج برای خالص سازی سولفات منگنز (در مرحله خالص سازی). گاز H_2S به عنوان یک محصول فرعی در مرحله استخراج احیا کننده تولید می شود، که می تواند جمع آوری شده و در مرحله خالص سازی محلول سولفات منگنز برای رسوب دادن و حذف یون های فلزی سنگین به شکل سولفید مورد استفاده قرار گیرد.

۲- کارهای آزمایشگاهی (روش و مواد)

کانه منگنز مورد استفاده در این تحقیق از معدن "ونارچ قم" در ایران تهیه شده که متشکل از پیرولوویت ($\beta-MnO_2$) است. سولفید آهن احیا کننده در عملیات استخراج منگنز از کانه استفاده شده بوسیله شناورسازی از کانه های مس کرمان تهیه شده است. ترکیب و هر دو کانه معدنی در جدول شماره ۱ داده شده است.

روش کار

برای استخراج منگنز از کانه معدنی از یک سلول شیشه ای یک لیتری که درون یک حمام آبی مجهز به ترموستات قرار داشت استفاده شد؛ از نمونه هایی به وزن ۸۰-۶۰ g شامل مخلوطی از کانه منگنز و سولفید آهن به نسبت هایی که بعداً خواهد آمد استفاده شد و سپس اسید سولفوریک به این مخلوط افزوده شد در حالی که مخلوط حاصل با کمک یک همزن مکانیکی به شدت هم زده می شد. استخراج مستقیم منگنز II از پیرولوویت در شرایط مختلف آزمایش به منظور بررسی اثر پارامترهای موثر در فرآیند انجام شد که نتایج در بخش نتایج و بحث آورده شده است. پس از اتمام استخراج، جامد باقی مانده بوسیله یک آسیاب کاملاً نرم شد (ذرات ۱۵۰-۲۰۰مش). با انجام این عمل (فعال سازی مکانیکی) سطح تماس ذرات افزایش

یک کاتد گرافیکی و یک آند سربی تمیز و جلا داده شده استفاده شده است. غلظت $MnSO_4$ در حدود یک مولار و غلظت اسید سولفوریک داخل حمام در حدود ۲۵٪ مولار تنظیم شد و الکترولیز در دمای $90^\circ C$ انجام یافت و از دانسیته جریان آندی $1 - 7 A / dm^2$ استفاده شد. پس از آنکه ضخامت دی اکسید منگنز رسوب کرده به اندازه مناسب رسید، آند از درون سلول برداشته شد و محصول بدست آمده به طور مکانیکی از سطح آند کنده شد و به طور متوالی با آب و سپس محلول رقیق $NaOH$ شسته شد و نهایتاً پس از شستشو با آب در دمای حدود $120^\circ C$ خشک شد.

۳- نتایج و بحث

پارامترهای موثر بر روی استخراج مستقیم منگنز عبارتند از:

نسبت $FeS_2 : MnO_2$ ، دما، زمان استخراج و غلظت اسید.

در این کار میزان تاثیر پارامترهای فوق بررسی شده است. در شکل های ۴، ۲، ۱، بستگی استخراج منگنز به این پارامترها نشان داده شده است که نتایج کار آزمایشگاهی است.

نتایج بدست آمده نشان می دهند که با افزایش غلظت اسید سولفوریک میزان استخراج منگنز افزایش می یابد و این افزایش تا غلظت یک مولار از اسید ادامه می یابد. با افزایش اسید بیشتر از یک مولار استخراج منگنز ثابت می ماند شکل (۱). در غلظت های کمتر از ۲۵ M از اسید، میزان استخراج بسیار کم است که این به دلیل عدم پیشرفت کامل واکنش های (۲) و (۴) در غلظت های پایین از اسید است. میزان استخراج منگنز پس از ۴ ساعت در دمای $90^\circ C$ و با نسبت وزنی کانه های $FeS_2 / MnO_2 = 2/5$ در حدود ۹۵٪ بود. پس از استخراج اول باقیمانده جامد توسط یک آسیاب گلوله ای به صورت کاملاً نرم شد به طوری که اندازه ذرات آن ۲۵۰-۲۰۰ μm بود. سپس مجدداً استخراج بر آن انجام شد که منجر به استخراج ۲/۵-۳ منگنز از باقیمانده فعال سازی شده می گردد.

شکل (۲) نشان دهنده میزان استخراج Mn نسبت به دما تا $90^\circ C$ است. مشاهده می شود که با افزایش دما میزان استخراج منگنز روندی صعودی دارد و تا $90^\circ C$ کامل می شود. افزایش بیشتر دما مناسب نیست، زیرا در دماهای بالاتر به دلیل رسیدن به دمای $100^\circ C$ آب محلول تبخیر می شود و در دماهای کمتر از $80^\circ C$ نیز میزان استخراج مطلوب نیست.

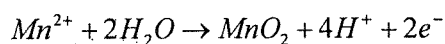
انجام چندین آزمایش به منظور تعیین وابستگی میزان عمل استخراج به نسبت وزنی کانه های معدنی نشان می دهد که میزان استخراج با نسبت وزنی FeS_2 / MnO_2 رابطه مستقیم دارد شکل (۳). در نسبت وزنی $FeS_2 / MnO_2 = 2/5$ میزان استخراج ماکزیمم است و با افزایش بیشتر این نسبت، تغییر محسوسی در میزان استخراج مشاهده نمی شود. باید توجه کرد که کانه معدنی منگنز مورد استفاده حاوی حدود ۶۹٪ MnO_2 و کانه معدنی آهن حاوی حدود ۷۵٪ از FeS_2 بوده است. شکل (۴) نشاندهنده وابستگی میزان استخراج (II) Mn نسبت به زمان است. مشاهده می شود که ماکزیمم استخراج در مدت ۴ ساعت صورت می گیرد، همچنین در طی ۲ ساعت اولیه ۸۵٪ از Mn استخراج می شود و بین ۲-۴ ساعت فقط ۱۰٪ به مقدار استخراج شده افزوده می شود. افزایش زمان استخراج از ۴ ساعت چندان بر راندمان استخراج اثر نمی گذارد.

خالص سازی محلول سولفات منگنز

یون های فلزی مانند Fe ، Zn ، Co ، Cu و برخی فلزات سنگین دیگر ضمن استخراج به همراه منگنز وارد محلول می شوند که در صورت باقی ماندن آن در محلول سولفات منگنز، در مدت الکترولیز وارد محصول EMD می شود و از درجه خلوص آن می کاهند و سبب کاهش راندمان جریان و بروز اشکالاتی در فرآیند تولید می شوند. حذف آهن با رسوب دادن آن به شکل $Fe(OH)_2$ انجام یافته است که برای این هدف از $Ca(OH)_2$ جهت خنثی سازی محلول تا حدود $pH = 4-6$ استفاده شده است. حذف فلزات سنگین با وارد کردن گاز H_2S به محیط و رسوب دادن سولفیدهای آنها انجام شده است. سولفید این فلزات بدلیل داشتن حلالیت پایین تر قبل از MnS رسوب می کنند که صاف می شوند و از محلول اصلی خارج می شوند. پس از خالص سازی محلول $MnSO_4$ ، قسمتی از این محلول را خشک کرده و بوسیله روش فلورانس اشعه X - تجزیه نشان می دهد که مقدار Fe ، Co ، Ni و Ba باقیمانده در محلول نهایی کمتر از حد ppm است و مقادیر Zn ، Cu کمتر از 0.001 درصد می باشد و این محلول بدست آمده کاملاً آماده الکترولیز است.

در طی عمل الکترولیز، واکنش های آندیک و کاتدیک انجام شده در سلول به ترتیب زیر است:

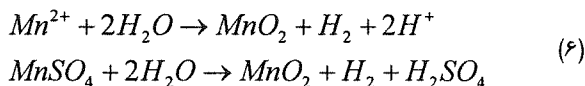
واکنش آندیک:



واکنش کاتدیک:



واکنش کلی انجام یافته در سلول به صورت زیر است:



انجام شده است. سولفید آهن سنتزی (FeS) یا طبیعی (پیریت FeS₂) می تواند به عنوان یک عامل احیا کننده در مرحله استخراج به کار رود تا MnO₂ موجود در سنگ معدن احیا شده و به صورت Mn²⁺ وارد محلول می شود. میزان استخراج منگنز در اولین مرحله از استخراج و در شرایط بهینه ۹۵-۹۵/۵ است. آسیاب کردن باقیمانده جامد و استخراج مجدد، موجب بازیافت ۲/۵-۳٪ از منگنز می شود، از این رو، کل میزان استخراج منگنز از سنگ معدن ۹۸-۹۸/۸٪ می رسد.

محلول سولفات منگنز حاصل از استخراج احیا کننده با خنثی سازی محلول بوسیله هیدروکسید یا کربنات کلسیم تا رسیدن pH محلول به ۶-۴ خالص سازی می شود که در این مرحله آهن به صورت Fe(OH)_۲ رسوب می کند. حذف سایر ناخالصی های فلزی هم با رسوب گیری آنها به شکل سولفید با وارد کردن گاز H₂S جمع آوری شده از مرحله استخراج احیا کننده و یا افزودن BaS یا CaS انجام می شود. محلول سولفات منگنز حاصل نهایی حاوی ناخالصی بسیار جزئی است که الکترولیز آن در شرایط مناسب منجر به تولید γ-MnO₂ می شود. اسید سولفوریک تولید شده از مرحله الکترولیز را می توان در مرحله استخراج احیایی مورد استفاده قرار داد. چون از H₂S تولید شده می توان بطور مجدد استفاده کرد، بنابراین نمی تواند آلاینده محیط زیست باشد. از اسید سولفوریک تولید شده در واکنش آندیک هم می توان مجدداً در عمل استخراج استفاده کرد.

اسید سولفوریک تولید شده از مرحله بالا را می توان به مرحله استخراج احیایی بازگردانی کرد. بررسی دماهای آزمایش نشان می دهد که در (۹۵° C) دی اکسید منگنز تولید شده منحصراً شامل فاز گاما است و در دماهای پایین تر فازهای دیگر نیز به همراه فاز گاما تولید می شوند که بستگی به درجه حرارت دارد. مطالعه غلظت اولیه اسید سولفوریک نشان داد که در غلظت های پایین از اسید، مقدار کمی β-MnO₂ علاوه بر γ-MnO₂ تولید می شود. اصولاً استفاده کردن از غلظت اولیه اسید کمتر از ۰/۲ M مناسب این فرآیند نیست.

اکسید منگنز تولید شده در تجزیه نشان می دهد که فقط به مقدار بسیار کمی حاوی ناخالصی است.

۴- نتیجه گیری

استخراج منگنز از پیرولولزیت درمحلول اسید سولفوریک بوسیله یک عامل احیا کننده برای تولید MnO₂ الکترولیتی

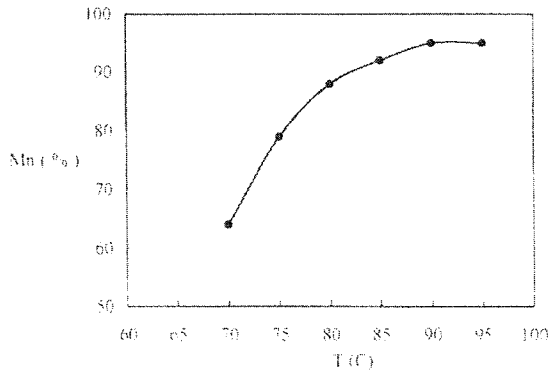
۵- ضمائم

جدول (۱): درصد وزنی ترکیبات موجود در سنگ معدن به کار برده شده در آزمایش

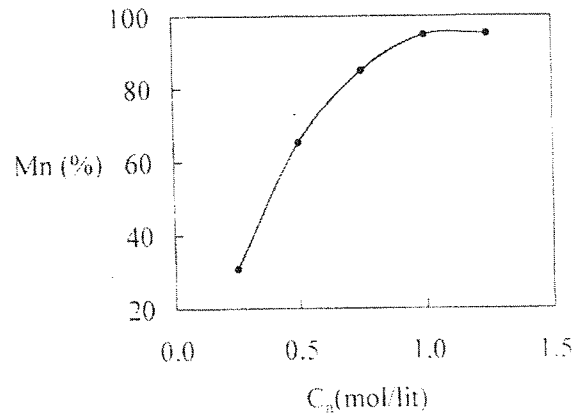
	MnO ₂	FeS ₂	Fe	Zn	Cu	Co
پیرولولزیت	69.5	---	11.4	0.18	0.56	<1PPM
پیریت	---	75.5	32.5	0.07	1.8	0.004

جدول (۲): تجزیه سولفات منگنز پس از مرحله خالص سازی بر حسب درصد وزنی

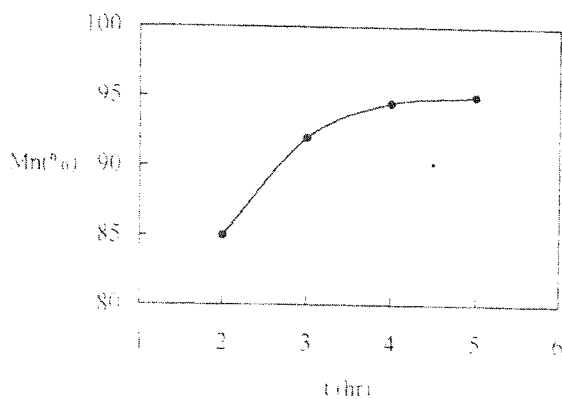
	MnSO ₄	Fe	Zn	Cu	Co
سولفات منگنز	87.67	<1PPm	0.001	0.0014	<1PPm



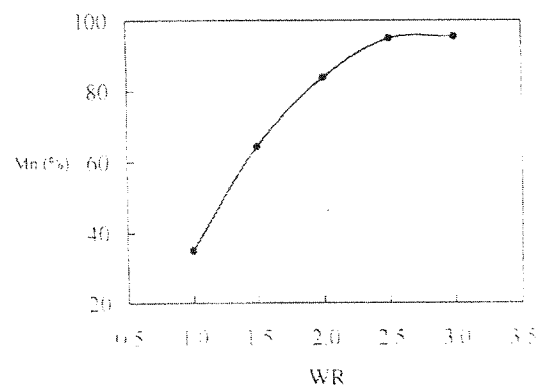
شکل ۲- مقدار Mn فروشویی شده بر حسب درجه حرارت



شکل (۱): اثر غلظت رسید بر مقدار Mn فروشویی شده



شکل ۴- اثر زمان (بر حسب ساعت) بر مقدار Mn فروشویی شده از پیرولوزیت در محلول اسید سولفوریک



شکل ۳- اثر نسبت وزنی $FeS_2 : MnO_2$ بر مقدار Mn فروشویی شده

۶- مراجع

- [۶] Preisler; Eberhard; *Process for the Preparation Electrolytic Manganese Dioxide*; US. Pat. No.4818354(1989).
- [۷] S. Asai, Y. Konishi, *Reductive Dissolution of Manganese Dioxide in Aqueous Sulphur Dioxide Solutions*, *Can. J.Chem.Eng.*(1986), 64.237-242.
- [۸] P.X Das, S. Anad, R.P. Das., "Studies on Reduction of Manganese Dioxide by $(NH_4)_2SO_3$ in Ammoniacal Medium", *Hydrometallurgy*, (1998),50.
- [۹] R.K. Paramcuru et. al *Canadian Metallurgical quarterly*, Vol 37, No5PP 395-403, I 1998
- [۱] Kirk&Othmer, *Encyclopedia of Chemical Technology*, Vol. 3&15; 1994.
- [۲] Sumida, Hiroshi, Inoue; *Electrolytic Manganese Dioxide. Process for preparing the same and manganese Dry cell*; U.S pat. No. 5938798 (1999).
- [۳] Hanawa, Taenaka; *Cathodic Active material Composition for Dry Cell, Method for preparing the same and Alkaline Battery*; US. Pat. No. 5948798(1999).
- [۴] D.M Holton, W.C. Maskell and F.L. Tye. *Manganese Dioxide Dry Cell, power Sources*, Vol.10.PP. 247-270,1985.
- [۵] Era Akio; Emoto Takeo; *Method for Continuous Production of Electrolytic Manganese Dioxide*; US.Pat. No.3900395 (1975).

زیرنویس

^۱Reductive leaching