

URZĄD PATENTOWY w WARSZAWIE OPIS PATENTOWY

22263/00

Nr 32018

Kl. 40 a, 13/01

Pietro Guareschi, Genua i Società Metallurgica Italiana, Rzym

Sposób wytwarzania z rud manganowych manganu metalicznego i ewentualnie czystego dwutlenku manganu

Zgłoszono 7 października 1941

Udzielono 14 lipca 1943

Pierwszeństwo: 8 października 1940 (Włochy)

Wynalazek niniejszy dotyczy sposobu wytwarzania manganu metalicznego i ewentualnie czystego dwutlenku manganu z rud manganowych.

Według wynalazku związki manganu, zawarte w rudzie manganowej zamienia się na siarczan manganu przez działanie na nią kwasem siarkowym lub, przynajmniej częściowo, cieczą anodową, uzyskaną w końcowym okresie elektrolizy, przy czym działa się kwasem w obecności środka redukcyjnego, który przetwarza dwutlenek manganu nie ulegający działaniu rozcieńczonego kwasu, w łatwo rozpuszczalny tlenek. W ten sposób otrzymuje się mieszaninę roztworu siarczanu manganu i siarczanu pierwiastka użytego jako środek redukcyjny. Roztwór ten poddaje

się następnie zobojętnianiu w celu strącenia środka redukcyjnego, po czym wprowadza się ten osad z powrotem do obiegu procesu. Wreszcie roztwór siarczanu manganu poddaje się elektrolizie i uzyskuje w ten sposób mangan metaliczny, a w danym razie również czysty dwutlenek manganu. Elektrolizę wykonywa się najlepiej w ten sposób, aby móc otrzymać i przechowywać oddzielnie cieczę anodową i katodową w celu ponownego zastosowania ich w obiegu procesu.

Najlepiej jest posługiwać się jako środkiem redukcyjnym roztworem rozpuszczalnej soli żelaza dwuwartościowego; za pomocą tego roztworu strąca się przy zobojętnianiu przeważną część zanieczyszczeń, znajdujących się w rudzie i składają-

cych się na ogół przeważnie z żelaza, arsenu i antymonu.

W opisanym niżej przykładzie wykonania sposobu według wynalazku używa się piroluzytu jako materiału wyjściowego, a żelaza jako środka redukcyjnego.

Piroluzyt traktuje się kwasem siarkowym w obecności siarczanu żelazawego, służącego jako środek redukcyjny. W tych warunkach tlenki manganu zostają zredukowane do tlenków i rozpuszczone w kwasie siarkowym, dzięki czemu powstaje roztwór $MnSO_4$ oraz $Fe_2(SO_4)_3$.

Przykład. Do przeróbki 100 kg piroluzytu, zawierającego 50% MnO_2 , należy zastosować 70 kg żelaza, które odzyskuje się z powrotem w dalszym okresie procesu, oraz 600 kg 20%-owego kwasu siarkowego, odzyskiwanego również z powrotem.

Wydzielanie z roztworu zanieczyszczeń, jak miedzi, cynku, kadmu itd., uskutecznia się przez strącanie tych metali za pomocą sproszkowanego czystego manganu elektrolitycznego. Mangan ten pochodzi z elektrolizy podczas ostatniego okresu postępowania.

Następnie strąca się żelazo przez zobojętnianie roztworu. Zobojętnianie to można przeprowadzać w sposób zwykły za pomocą węglanu wapnia lub amoniaku gazowego albo rozpuszczonego w obecności soli amonowych lub też najlepiej, zgodnie z wynalazkiem, przy zastosowaniu cieczy katodowej, uzyskanej przy późniejszej elektrolizie, a składającej się z zasadowego roztworu soli amonowych i siarczanu manganu. W tym celu przeprowadza się elektrolizę przy zastosowaniu porowatych przegródek w takich warunkach, aby otrzymać oddzielnie ciecz anodową i katodową.

W razie potrzeby stopień zobojętnienia można zwiększyć przez przemianę soli żelazawych, znajdujących się ewentualnie jeszcze w roztworze, w sole żelazowe, a mianowicie przez dodanie przed zobojętnieniem

dwutlenku manganu otrzymanego z elektrolizy.

Wodorotlenek żelaza strącony przy zobojętnianiu roztworu można zamienić z powrotem w siarczan żelazawy, który następnie w celu rozpuszczenia rudy wprowadza się z powrotem do obiegu procesu. W tym celu rozpuszcza się wodorotlenek żelaza w obecności bezwodnika kwasu siarkawego lub dowolnego siarczku zasadowego w kwasie siarkowym lub też — według wynalazku — w cieczy anodowej, otrzymanej podczas elektrolizy, a składającej się z kwaśnego roztworu siarczanu manganu i siarczanu amonu.

Uzyskany w ten sposób roztwór zawierający czysty siarczan manganu poddaje się elektrolizie, przy czym otrzymuje się na katodzie mangan metaliczny, którego część można zużyć do oczyszczania roztworu w sposób poprzednio opisany. Przez dobór odpowiednich warunków elektrolizy można na anodzie uzyskać również czysty dwutlenek manganu, który można zastosować podczas utleniania poprzedzającego zobojętnianie.

W celu oddzielenia cieczy anodowej od cieczy katodowej przeprowadza się elektrolizę najlepiej w zbiornikach, posiadających porowate przegródki. W tym bowiem przypadku otrzymuje się osobno kwaśną ciecz anodową, mogącą służyć bądź do rozpuszczania rudy, bądź też — w obecności środka redukcyjnego — do ponownego uzyskiwania siarczanu żelazawego z wodorotlenku żelaza strąconego podczas zobojętniania, ponadto zaś otrzymuje się ciecz katodową, mogącą służyć do zobojętniania kwaśnego roztworu siarczanu manganu, siarczanu żelazowego i siarczanu amonu.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób wytwarzania z rud manganowych manganu metalicznego i ewentualnie

czystego dwutlenku manganu, znamieny tym, że przez oddziaływanie na rudę kwasami w obecności środka redukcyjnego w roztworze zamienia się ją na roztwór siarczanu manganu, a następnie roztwór ten po strąceniu środka redukcyjnego poddaje się elektrolizie, przy czym otrzymuje się czysty mangan metaliczny i ewentualnie także czysty dwutlenek manganu.

2. Sposób według zastrz. 1, znamieny tym, że stosuje się jako środek redukcyjny żelazo w postaci związków żelazawych.

3. Sposób według zastrz. 1—2, znamieny tym, że otrzymuje się z powrotem środek redukcyjny, po strąceniu i oddzieleniu go od roztworu, i wprowadza się go z powrotem do obiegu procesu.

4. Sposób według zastrz. 2—3, znamieny tym, że stosuje się żelazo w postaci siarczanu żelazawego, który po strąceniu w postaci bezwodnika żelaza otrzymuje się z powrotem przez traktowanie kwasem w obecności bezwodnika kwasu siarkawego lub też siarczku zasadowego, po czym wprowadza się je z powrotem do obiegu procesu.

5. Sposób według zastrz. 1—4, znamieny tym, że część otrzymanego czyste-

go manganu metalicznego stosuje się do wydzielania z roztworu miedzi, cynku, kadmu itd.

6. Sposób według zastrz. 1—3, znamieny tym, że elektrolizę przeprowadza się przy zastosowaniu porowatych przegródek w celu otrzymywania osobno cieczy anodowej i cieczy katodowej w celu ponownego zastosowania ich.

7. Sposób według zastrz. 6, znamieny tym, że do rozpuszczania rudy wyjściowej używa się cieczy anodowej.

8. Sposób według zastrz. 6—7, znamieny tym, że do ponownego uzyskiwania środka redukcyjnego używa się cieczy anodowej.

9. Sposób według zastrz. 6, znamieny tym, że do strącania stosowanego środka redukcyjnego z roztworu siarczanu używa się cieczy katodowej.

10. Sposób według zastrz. 1—9, znamieny tym, że przed strącaniem wprowadza się do roztworu czysty dwutlenek manganu otrzymany podczas elektrolizy.

Pietro Guareschi,
Società Italiana Metallurgica
Zastępca: inż. W. Suchowiak
rzecznik patentowy