



Patent dodatkowy
do patentu

nr 48859

Zgłoszono:

28.X.1963 (P 102 840)

Pierwszeństwo:

Opublikowano:

15.XI.1965

Kl.

~~40 c, 3/48~~

40 c 1/24

MKP

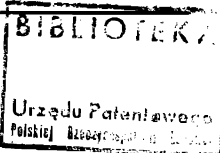
C 22 d 1/24

UKD

669.743.27

Współtwórcy wynalazku: prof. dr Kornel Wesołowski, dr Michał Ryczek

Właściciel patentu: Politechnika Warszawska (Katedra Metaloznawstwa), Warszawa (Polska)



Sposób otrzymywania elektrolitycznego manganu

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania elektrolitycznego manganu o wysokiej czystości z siarczanowych roztworów potrawiennych otrzymywanych sposobem według patentu nr 48859, które to roztwory po dodaniu do nich soli buforowej w postaci siarczanu amonu poddaje się elektrolizie i odzyskuje na katodzie mangan.

W wyniku badań nad optymalnym wykorzystaniem potrawiennego roztworu siarczanu manganowego udało się otrzymać, przy największym (prawie całkowitym) uzysku manganu) również pełną regenerację kwasu siarkowego dla obiegu wytrawialni półwyrobów żelaznych (stalowych).

Przeprowadzone również badania nad sporządzonymi mieszaninami syntetycznymi z bardzo tanich odpadowych siarczanów żelaza i technicznego kwasu siarkowego lub mieszkankami regenerowanych roztworów kwasu siarkowego po elektrolizie i węglanów żelaza lub kwaśnych nieprażonych rud syderytowych dały również wynik pozytywny.

Sposób według wynalazku polega na tym, że do obojętnego roztworu czystego siarczanu manganowego otrzymanego z siarczanowych roztworów potrawiennych według patentu nr 48859, dodaje się jako soli buforowej siarczan amonu w stosunku

$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ = 1:5 do 1:50 najlepiej 1:10 i na MnSO_4

stępnie tak otrzymany roztwór (o zawartości 50—78 g Mn) litr i około 5—40 g NH_3 (litr) poddaje się

2

elektrolizie bez diafragmy przy zastosowaniu nierozpuszczalnych anod na przykład z grafitu lub tantalu i katod z czystego elektrolitycznego manganu. Również stosuje się diafragmy i elektrolit jako katiolit w strefie katodowej przy katodzie z czystego manganu, a jako aniolit roztwór kwasu siarkowego o takim samym stężeniu SO_3 jakie jest w katiolicie siarczanu manganu (lub siarczanu amonu) przy anodzie nierozpuszczalnej, wykonanej z brązu krzemowego, przy czym stosuje się gęstości prądu na katodzie od 35 do 38 A/dcm², a zużycie prądu waha się w granicach 5400—5600 kWh na jedną tonę czystego manganu osadzonego na katodzie. W tych warunkach następuje odmanganowanie elektrolitu przy jednoczesnej regeneracji kwasu siarkowego i zatrzymaniu w stanie nierozłożonym siarczanu amonu zawierającego do około 10 g Mn/litr oraz 85—150 g wolnego H_2SO_4 /litr.

Mangan elektrolityczny (katoda manganowa) po przetopieniu daje mangan metaliczny o czystości 99,2—99,7% i zawartości max. 0,02% S, nadający się do wszystkich znanych zastosowań.

Regenerowany roztwór kwasu siarkowego o stężeniu 20% z zawartością siarczanu amonu i minimalną ilością siarczanu manganu nadaje się bezpośrednio jako kwas do trawienia blach stalowych. Celem powiększenia zawartości wolnego kwasu siarkowego w roztworach potrawiennych przeprowadza się absorpcję SO_3 wydzielonego znanym

sposobem według patentu nr 48859 przez wyżej wymieniony regenerowany roztwór kwasu siarkowego. Zawartości manganu w kawsie potrawiennym nie wpływa ujemnie na proces trawienia, a sól siarczanu amonu pozostająca w roztworze nie ma żadnego ubocznego działania podczas trawienia, nie zużywa się i nie rozkłada. Po następnym użyciu kwasu i wytworzeniu się na skutek trawienia siarczanu żelaza zostaje on poddany strąceniu za pomocą MnO_2 , przy czym pierwotny pozostały siarczan amonu oraz powstały siarczan manganu nie ulegają zmianie, tworząc roztwór gotowy wprost do elektrolizy Mn.

Określona ilość manganu, nie obniżając ogólnego uzysku, pozostaje w roztworze bez zmian, podczas krążenia elektrolitu między etapami przerobu, tak samo zresztą jak określona ilość siarczanu amonu.

Sposób według wynalazku umożliwia pełne wykorzystanie zawartości żelaza znajdującego się w roztworze potrawiennym oraz pełną regenerację kwasu siarkowego, a następnie prawie całkowity uzysk manganu w postaci elektrolitycznego Mn o wysokiej czystości z manganu zawartego w MnO_2 .

Opisany sposób daje się zastosować nie tylko do roztworów potrawiennych lub do podobnych roztworów syntetycznych otrzymanych przez rozpuszczenie w wodzie odpadowego siarczanu żelaza lub do roztworów otrzymanych przez rozpuszczenie w regenerowanym elektrolicie rud żelaza, najlepiej utlenionych wodorotlenków rud wysokokrzemowych (np. piasków żelazistych) lub kwaśnych rud węglanowych. Roztwór obiegowy zostaje bez zmian z tym jednak, że zamiast roztworu z wy-

trawialni wchodzi tu w rachubę rozpuszczalne żelazo z łatworozpuszczalnych rud posiadających nadmiar krzemionki.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób otrzymywania elektrolitycznego manganu o wysokiej czystości z obojętnego roztworu siarczanu manganowego powstałego z roztworów potrawiennych otrzymanych według patentu nr 48859, **znamienny tym**, że do roztworów tych dodaje się siarczanu amonowego (jako soli buforowej) w stosunku $(NH_4)_2SO_4 : MnSO_4 =$ od 1 : 5 do 1 : 50, a najkorzystniej 1 : 10, a następnie poddaje się je jako katiolit znanej elektrolizie przy użyciu diafragmy lub jako elektrolit przy użyciu anody nierozpuszczalnej, przy czym regenerowany kwas siarkowy z pozostałym jeszcze w roztworze $MnSO_4$ i **niezużyty** $(NH_4)_2SO_4$ kieruje się z powrotem do wytrawialni, gdzie użyty jest do trawienia, stąd zaś po przeprowadzeniu absorpcji SO_3 wraca do elektrolizy, ale już bez, stosowania dodatku buforowego.
2. Odmiana sposobu według zastrz. 1, **znamienna tym**, że w miejsce roztworu potrawiennego stosuje się do procesu handlowy siarczany żelaza lub siarczany żelaza powstały przez rozpuszczanie w regenerowanym elektrolicie łatwo rozpuszczalnych w kwasach węglanowych rud żelaza (syderyty) lub wodorotlenkowych rud żelaza, na przykład getytu, limonitu, stosując pełną regenerację elektrolitu bez udziału soli buforowej siarczanu amonowego.