

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

С. А. ЗАРЕЦКИЙ

**НОВЫЙ СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОГО
МАРГАНЦА**

(Представлено академиком Э. В. Брицке 1 X 1946)

При электролитическом получении марганца по известным до сих пор схемам на катоде происходит осаждение марганца, а на аноде образуются серная кислота и двуокись марганца. Вследствие этого при электролизе отделяют осаждающийся на катоде марганец от кислого анолита, в котором он растворяется очень быстро даже в условиях катодной поляризации (1-6). Наличие диафрагменного процесса с разделением электролита на анолит и католит значительно усложняет всю схему производства.

Образующаяся на аноде двуокись марганца также вызывает целый ряд затруднений, связанных с ее раскислением и обратным возвращением в цикл. Все это делает схему производства очень громоздкой, а образование осадка в электролитической ванне требует более сложной ее конструкции. Кроме того, как известно, всякая кислотная схема вызывает ряд коррозионных проблем.

В целях более рационального решения перечисленных вопросов предлагается новый метод получения электролитического марганца (7).

В основу метода была положена идея нейтрализации образующейся у анода кислотности в самой ванне. Такое решение вопроса позволяет вести процесс электролиза в ванне без разделения электролита на анолит и католит. Это также значительно облегчает решение задачи по борьбе с анодным образованием двуокиси марганца (см. схему).

Сущность предложенного нового метода сводится к следующему: электролит, состоящий из сернокислого марганца, сульфата аммония и небольшого количества свободного аммиака, поступает в электролитическую ванну. Во время электролиза на катоде осаждается метал-

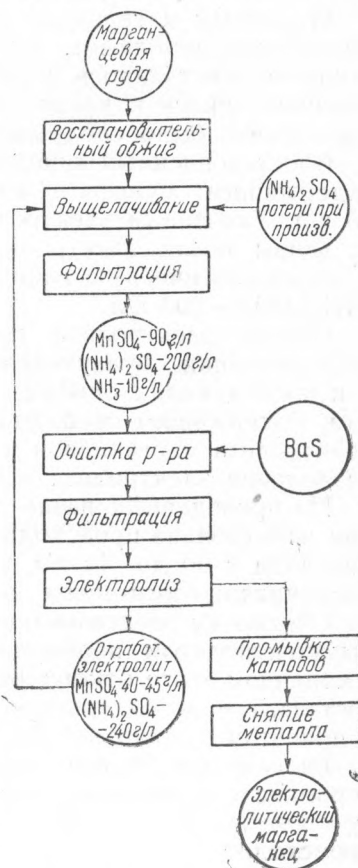
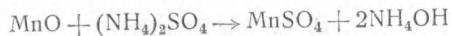


Схема электролитического получения марганца

лический марганец, а образующаяся у анода серная кислота нейтрализуется аммиаком, повышая при этом общую концентрацию сульфата аммония в электролите.

Вытекающий из ванны, обогащенный сульфатом аммония и соответственно обедненный серноокислым марганцем, электролит поступает на обработку восстановленной марганцевой руды. Окисная марганцевая руда предварительно восстанавливается до закиси марганца. Закись марганца, растворяясь в сульфате аммония, образует серноокислый марганец; при этом происходит соответствующее уменьшение концентрации сульфата аммония. Растворение проводится в таких условиях, при которых образующийся по реакции



аммиак не выделяется из жидкости, а остается растворенным в ней. Поскольку растворение происходит при большом избытке сульфата аммония, то выпадение гидрата закиси марганца не происходит.

Полученный таким образом электролит, содержащий свободный аммиак, после соответствующей очистки поступает на питание электролизных ванн. Таким образом, очень удачно осуществляется замкнутый цикл электролитического получения марганца из руд обработкой последних аммонийными солями без отгонки аммиака из получающихся растворов.

Исходным материалом для проводившихся нами опытов служил чистатурский пиролюзит. Восстановление пиролюзита до закиси марганца осуществлялось в лабораторной муфельной печи углем. Соотношение закиси и двуокиси марганца в полученном восстановленном пиролюзите было следующее: MnO 81,98%; MnO_2 1,5%.

Восстановленный пиролюзит обрабатывался раствором электролита, содержащим: сульфата аммония ~ 250 г/л и сульфата марганца 40 г/л. Указанный электролит соответствовал раствору, вытекающему из ванны после электролиза. Начальный электролит, поступающий в электролитическую ванну, имел следующий состав: MnSO_4 90 г/л; $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ~ 200 г/л.

Опыты электролиза проводились вначале путем непрерывной нейтрализации образующейся кислотности в электролите аммиаком, а в последующих опытах — путем питания электролизера электролитом, содержащим свободный аммиак, получающийся после обработки электролита марганцевой рудой. Электролиз проводился в ванне без разделения электролита в ней на анолит и католит.

Из приведенных выше данных состава электролита следует, что при электролизе происходит уменьшение концентрации серноокислого марганца с 90 до 40 г/л и, соответственно, повышение содержания серноокислого аммония с 200 до 240—250 г/л.

Обработку восстановленной марганцевой руды вытекающим из ванны электролитом необходимо, следовательно, проводить так, чтобы в конечном итоге откорректировать этот электролит до его начального состава, т. е. до содержания в нем MnSO_4 ~ 90 г/л; $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ~ 200 г/л, и при этом получить ~ 10 г/л свободного аммиака в нем.

Растворение закиси марганца в сульфате аммония с получением серноокислого марганца было исследовано уже давно и легло в основу способа Брадлея (8). Однако по способу Брадлея растворение происходит при температуре кипения раствора с целью отгонки выделяющегося по реакции аммиака.

Для нашего случая желательно, наоборот, проводить растворение так, чтобы аммиак из раствора не выделялся. Опыты по растворению закиси марганца в указанном выше электролите при комнатной температуре продолжительностью по два часа показали, как видно из табл. 1 (в которой из серии опытов приведены два характерных

параллельных опыта), полную возможность проведения таким путем необходимой корректировки электролита.

При двукратной обработке закиси марганца свежей порцией раствора степень извлечения марганца составляет около 75%.

Была проверена и показана возможность очистки полученного указанным выше путем электролита от вредных примесей по известному методу при помощи сульфидов (3, 5).

Вторая серия опытов была посвящена проверке возможности ведения процесса электролиза без диафрагмы. Опыты показали, что

Таблица 1

| | Электролит до опыта в г/л | | Электролит после опыта в г/л | | |
|-----|---------------------------|---|------------------------------|---|-----------------|
| | MnSO ₄ | (NH ₄) ₂ SO ₄ | MnSO ₄ | (NH ₄) ₂ SO ₄ | NH ₃ |
| № 1 | 41,5 | 250 | 82,4 | 212,7 | 9,65 |
| № 2 | 41,5 | 250 | 83,2 | 213,2 | 9,45 |

при поддержании среды электролиза все время в нейтральном состоянии путем нейтрализации образующейся у анода кислоты аммиаком необходимость в применении диафрагмы отпадает.

Таблица 2

Ток 12 А. Температура комнатная. Катодная плотность тока 300 А/м². Напряжение на ванне 4,5—5 В. Состав электролита, поступающего на ванну: MnSO₄ 90 г/л; (NH₄)₂SO₄ 200 г/л; NH₃ 10 г/л. Состав электролита, вытекающего из ванны: MnSO₄ 40—45 г/л; (NH₄)₂SO₄ 240 г/л

| № опытов | Количество прошедших ампер-часов | Количество аммиака, прибавленного во время опыта, в г | Количество марганца, полученного на катоде, в г | Выход по току в %, расчит. | |
|----------|----------------------------------|---|---|----------------------------|--------------------|
| | | | | по Mn | по NH ₃ |
| 1 | 84 | — | 46 | 55 | — |
| 2 | 276 | 97,5 | 145 | 52,5 | 56,8 |
| 3 | 348 | 102 | 171 | 48,5 | 46,5 |
| 4 | 654 | 237 | 360 | 55 | 57,5 |
| 5 | 288 | 100 | 166 | 56,3 | 54,6 |

Примечание. Электролит во время опыта был абсолютно прозрачный, осадка двуокиси марганца совсем не образовалось.

Осаждение марганца на катоде при этом происходит нормально в течение длительного времени с такими же выходами по току, как и в диафрагменной ванне. Образование двуокиси марганца хотя и уменьшается при этом, однако все же происходит.

Для уменьшения получения двуокиси марганца во время электролиза разные авторы предлагают применять либо свинцовые аноды с добавками кобальта и олова (9), либо с добавками серебра и мышьяка (3); однако и на таких анодах все же некоторое количество двуокиси марганца образуется. Нами были применены и проверены два приема, позволивших полностью устранить окисление марганца на аноде.

В первом случае были применены аноды, которые готовились в виде свинцовых стаканчиков и плотно обворачивались палаточной тканью. Поскольку электролиз происходит в нейтральной среде, ткань может служить довольно долго, препятствуя образованию двуокиси марганца.

Во втором случае мы воспользовались явлением, наблюдаемым нами еще в 1933 г. при проведении работы по электролитическому получению двуокиси марганца и заключающимся в том, что образование двуокиси марганца при комнатной температуре на свинцовом аноде, несколько покрытом слоем двуокиси марганца, происходит с меньшим выходом по току, чем на чистом свинце⁽⁵⁾. Это происходит, как было нами показано, вследствие того, что перенапряжение кислорода на двуокиси марганца меньше, чем на свинце.

С этой целью был приготовлен специальный анод из двуокиси марганца. Анод готовился путем электролитического осаждения двуокиси марганца на свинцовую основу при $t = 85-90^\circ\text{C}$ ⁽¹⁰⁾. Для лучшего сцепления осадка двуокиси марганца со свинцовой основой в качестве последней был применен кусок электродной решетки от свинцового аккумулятора. Двуокись марганца плотно забивала свинцовую решетку и затем ровно покрывала всю поверхность анода. Таким путем удалось получить плотный, гладкий, хорошо сцепленный с основой осадок двуокиси марганца. На таком аноде из двуокиси марганца в условиях электролитического получения металлического марганца образование двуокиси марганца совершенно не происходит.

Выше, в табл. 2, приведены данные длительных лабораторных опытов электролиза на укрепленной лабораторной ванне без разделения электролита на анолит и католит. Катоды были изготовлены из белой жести размерами 200×100 мм. Аноды были сделаны в виде полых свинцовых стержней диаметром 30 мм, плотно обвернутых палаточной тканью.

На основании проведенной работы может быть рекомендована новая схема электролитического получения марганца (см. схему на стр. 181).

Государственный институт
прикладной химии

Поступило
1 X 1946

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ R. U. Dean and others — U. S. Bureau of mines. Rep. of invest., No. 3477 (1939).
² W. L. Hamerquist. Steel, **105**, 42 (1939). ³ J. H. Jacobs and others. Am. Inst. of Min and Met. Eng. Techn. Publ. № 1717, 2 (1944). ⁴ Р. Агладзе, Металлург, № 9 (1939); ЖПХ № 9—10 (1943). ⁵ С. Зарецкий, Сборн. ст. к двадцатилетию Государственного института прикладной химии, стр. 183; 174 (1939). ⁶ З. Янкелевич, Записки Ин-та химии АН УССР, 4, 19 (1939). ⁷ С. Марков и С. Зарецкий, Авторская заявка № 19—4—5714 от 5 II 1946. ⁸ J. Zarffe. Eng. Min. J. **127**, p. 1039, June (1929). ⁹ G. Fink and M. Kolodhay, Trans. Am. Elektroch. Soc., **76**, 40 (1939). ¹⁰ J. Nichols. Trans. Am. Elektroch. Soc. **62**, 10 (1932).