

Изобретение относится к области металлургии тяжелых цветных металлов, а именно к получению марганца из марганецсодержащего карбонатного сырья.

Известен способ переработки марганцевой руды, принятый за прототип [Баймаков Ю.В., Журин А.И. Электролиз в металлургии. М., Металлургиздат, 1963, с.507-509], в котором марганцевое сырье после обработки подвергается выщелачиванию анолитом. При этом практически все примеси, содержащиеся в руде в той или иной степени переходят в раствор, в основном в виде сульфатов металлов (железо, никель, кобальт, медь, алюминий, магний, натрий, калий, титан, ванадий и др.). Затем полученный раствор осветляют, очищают от примесей и очищенный раствор из бака-сборника насосом подается в расходную емкость, из которой раствор непрерывно поступает в электролизеры. В условиях непрерывного процесса электролиза марганца анолит (отработанный раствор) непрерывно выводится из электролизера в баки-сборники анолита с последующим использованием его на выщелачивании исходного марганецсодержащего сырья.

Недостатком известного способа является следующее. Для устранения процесса образования гидроокиси марганца в катодном пространстве электролизера значение pH раствора, направляемого на электролиз, необходимо поддерживать в интервалах 5,8-6,2. Для обеспечения достаточной глубины очистки раствора от лимитирующих примесей железа, кремния, алюминия, никеля, меди, ванадия и других (гидролитическая очистка растворов) раствор должен иметь значение pH не ниже 7,0-7,5.

Задачей заявляемого изобретения является стабилизация процесса электролиза марганца.

Поставленная задача достигается благодаря тому, что в известном способе переработки марганецсодержащего карбонатного сырья, включающем выщелачивание сырья анолитом с получением раствора сульфата марганца, затем осветление раствора, очистку его от примесей и электролиз очищенного раствора с получением марганца и анолита (отработанного раствора), который направляется на выщелачивание, перед электролизом в очищенный раствор сульфата марганца добавляют анолит при соотношении раствор: анолит равным 300-400:1.

Для снижения значения pH раствора, направляемого на электролиз до значений 5,8-6,2 необходима корректировка кислотности раствора. В качестве корректирующего реагента носителя серной кислоты используют анолит (отработанный раствор). Анолит отличается низким содержанием вредных примесей (состав анолита: MnSO_4 - 33,4 г/л; $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ - 151,5 г/л; H_2SO_4 - 43,1 г/л; $\text{Ni} < 0,1$ мг/л; $\text{Cu} < 0,1$ мг/л; $\text{Fe} < 1,0$ мг/л; $\text{P} < 0,002$ мг/л; $\text{Si} < 10$ мг/л; $\text{Al} < 2$ мг/л) при достаточно высокой концентрации серной кислоты (до 43,1 г/л). Это обеспечивает относительно небольшой расход анолита для корректировки pH питающего раствора от значения 7,0-7,5 до 5,8-6,2.

Экспериментальным путем доказано, что соотношение раствор:анодит равное 300-400:1 является оптимальным. При соотношении питающий раствор: анолит меньшим, чем 300:1, значение pH составляет 5,2-5,7. При этом ухудшаются условия электролиза, а также идет интенсивное выделение в газовую фазу сероводорода, образующегося за счет присутствующего в растворе соединения Hg_5O_3 . При соотношении питающий раствор: анолит, больше, чем 400:1, наблюдается увеличение количества выпадающей гидроокиси марганца и ухудшается условие электролиза, так как значение pH раствора $> 6,2$.

Пример 1 (существующее положение). Питающий раствор, содержащий: MnSO_4 - 96,2 г/л, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ - 150 г/л; $\text{NaSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 < 100$ г/л; $\text{CaSO}_4 + \text{MnSO}_4$ - 20 г/л; Ni - 1 мг/л; Si - 0,1 мг/л; Co - 0,01 мг/л; Fe - 1,0 мг/л; P - 0,002 мг/л; Si - 10 мг/л; Al - 2 мг/л; pH - 7,0-7,5 подавался в электролизер для получения электролитического марганца со скоростью 4 л/ч. С момента начала электролиза наблюдается интенсивное выпадение хлопьев гидроокиси марганца. Электролиз идет нестабильно, выход по току около 20%. Вес гидроокиси марганца (в пересчете на сухой вес), выпавший за 2 часа электролиза 6,5 г, потери марганца на переделе электролиза 6-7%.

Пример 2. (по заявляемому способу). В питающий раствор (состав приведен в примере 1) перед подачей в электролизер добавляли анолит в соотношении равном 300:1. Анолит содержит 33,4 г/л MnSO_4 и 43,1 г/л H_2SO_4 . Откорректированный раствор с установившемся pH 5,8 подают в электролизер со скоростью 4 л/час. Электролиз идет стабильно, выпадение осадка гидроокиси марганца не наблюдается, выход по току составляет 5кО%.

Пример 3 (по заявляемому способу). В питающий раствор (состав раствора в примере 1) перед подачей в электролизер добавляют анолит в соотношении равном 400:1.

Анолит содержит 33,4 г/л MnSO_4 и 43,1 г/л H_2SO_4

Откорректированный раствор, с установившемся значением pH 6,2, подают в электролизер со скоростью 4 л/час. Наблюдается небольшое помутнение раствора в катодном пространстве выход по току составил 47%. Вес выпавшей за 2 часа гидроокиси марганца (в пересчете на сухой вес) составил 10,5 мг. Потери марганца за счет этого процесса на переделе электролиза 0.001%.