



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

203405
(11) (B1)

(22) Přihlášeno 23 06 78
(21) (PV 4142-78)

(40) Zveřejněno 30 06 80

(45) Vydáno 15 09 82

(51) Int. Cl.³
C 22 B 3/00

(75)
Autor vynálezu

SCHOLLE STANISLAV ing. CSc., ŠOLTA FRANTIŠEK ing.,
DOLEŽALOVÁ LUDMILA ing. a HOLČI IVAN ing., PARDUBICE

(54) Způsob zpracování manganových rud karbonátového typu a/nebo flotačních kalů po zpracování pyritonosných surovin flotací

1

Vynález se týká zpracování manganových rud karbonátového typu a/nebo flotačních kalů po zpracování pyritonosných surovin flotací, obsahujících mimo jiné kyselinorozpusťné sloučeniny manganu, hořčíku a fosforu, loužením kyselinami. Jedná se zejména o rhodochrosit a kyzové břidlice, promísené manganovými karbonátovými rudami. Vynález je zaměřen na ještě rozsáhlejší složiště flotačních kalů, které svými výluhy výrazně znečišťuje vody v hustě osídleném okolí.

Dle dostupných literárních pramenů je svým mineralogickým i chemickým charakterem ve světě ojedinělé. Využití cenných složek v kalcích obsažených nebylo dosud realizováno. Jako klíčový problém se jevila filtrace břetek, jejíž obtížnost zvyšovala provozní náklady a znesnadňovala výrobu zboží s vyššími náklady na čistotu. Předkládané řešení je zaměřeno na ekologicky účelné využití odpadních nitračních kyselin z blízké chemické továrny, které je dosud nutno nákladně neutralizovat tak, aby se dva obtížné odpady využívaly na cenné chemické výrobky a zbýval jemný křemičitý písek.

Nyní byl nalezen způsob umožňující technicky i ekonomicky výhodnou exploataci manganové, hořečnaté, případně i fosforeč-

2

né složky. Tento způsob je předmětem vynálezu a jeho podstata spočívá v tom, že se z manganových rud a/nebo flotačních kalů nejprve připraví břetka rozmícháním ve vodě, k níž se přidá kyselina sírová a/nebo dusičná v množství 0,1 až 0,5 hmotnostních dílů na 1 hmotnostní díl sušiny zpracovávané suroviny, přičemž množství vody použité k přípravě břetky a množství použitých kyselin odpovídají 10 až 30, výhodně 15 hmotnostním % obou kyselin, vztaženo na hmotnost vzniklé reakční směsi, která se zahřeje k varu, ze vzniklé suspenze se oddělí pevná fáze od kapalné, tato se okyselí kyselinou dusičnou nejméně v množství potřebném k převedení přítomných železnatých iontů na železité a zahřeje k varu, načež se po skončení oxidace reakční směs zředí nejméně trojnásobkem vodného roztoku obsahujícího amonné soli, jako dusičnan a/nebo síran amonný, o koncentraci odpovídající nejméně 5 hmotnostním % amonných solí v naředěném roztoku, který se čpavkuje plyným amoniakem nebo čpavkovou vodou na pH 4 až 7, výhodně 5, vyloučený železitý kal se oddělí od kapalné fáze, k níž se přidá vodná kyselina fosforečná a/nebo dihydrogenfosforečnan amonný nejméně ve stechiometrickém poměru k přítomnému dvojmocnému manga-

nu, načež se provede za teploty 50 až 90 °C čpavkování přiváděním plynného amoniaku nebo přidáváním čpavkové vody do pH 4 až 7, výhodně 5, vzniklá gelovitá suspenze se vyhřeje na teplotu 70 °C až bodu varu směsí a po změně pevné fáze v narůžovělou mikrokrytalickou sraženinu fosforečnanu manganatoamonného monohydrátu se tato oddělí od kapalné, k níž se přidá další podíl vodného roztoku kyseliny fosforečné a/nebo dihydrogenfosforečnanu amonného nejméně v množství stechiometricky odpovídajícím přítomnému hořčíku a čpavkování se dokončí na hodnotu nejméně 10,5, načež se po vyvaření vyloučená bílá mikrokrytalická sraženina hydratovaného fosforečnanu hořečnatamonného oddělí od kapalné fáze.

Jako směsí kyselin je možno s výhodou použít odpadní kyseliny z výroby nitrátu celulózy působením směsí kyseliny dusičné a sírové na celulózu nebo odpadní nitrační kyseliny po nitraci organických sloučenin, zejména aromatických sloučenin, jako benzenu, toluenu nebo naftalenu.

Množství vody pro přípravu břečky se určuje dle rozkladné kyseliny tak, aby množství přidávaných kyselin po zředění předloženou vodou bylo 10 až 30, výhodně 15 hmotnostních %, vztaženo na hmotnost reakční směsi. Celkové množství rozkladné kyseliny, určováno jako součet kyseliny sírové + dusičné, se mění dle složení rozkládané suroviny v mezích 0,1 až 0,5 t na tunu materiálu v přepočtu na sušinu. Z bezpečnostních důvodů se doporučuje připouštět kyselinu při mírně zvýšené teplotě rychlostí, přiměřené pění suspenze. Po ukončení hlavního rozkladu karbonátů se vyhřeje k počínajícímu varu. Do rozložené mírně kyselé břečky přejde asi 85 % karbonátového manganu, avšak pouze 20 až 30 % že-

leza ze suroviny. Suspenze se zfiltruje a promyje vodou. Filtrát se okyslí kyselinou dusičnou, potřebnou pro oxidaci železnatých solí, a přivede se k živému varu. Filtrát přechodně zčerná; prudké odbarvení na žlutohnědý průzračný roztok indikuje ukončení oxidační reakce, která je podmínkou snadné následující filtrace železitého kalu. Oxidace se dle potřeby iniciuje opatrným přilítím malého množství 65% kyseliny dusičné do vroucího roztoku. Prooxidovaný roztok se zředí alespoň trojnásobným množstvím vratného roztoku po oddělení fosforečnanu hořečnatamonného, případně směsí fosforečnanů manganatoamonného a hořečnatamonného tak, aby celková koncentrace amonných solí v roztoku dosáhla alespoň 5 hmotnostních %. Horký roztok se za míchání čpavkuje plynným amoniakem nebo čpavkovou vodou tak, aby se nepřekročila neutrální reakce vznikající suspenze hydroxidu železitého a hlinitého, s výhodou na pH 5, měřeno po zředění suspenze desateronásobkem destilované vody. Za těchto podmínek se omezí strhávání manganatých iontů do hydroxidů pod 3 % z vyloučeného množství. Železitý kal se oddělí.

Prvý podíl sraženiny při čpavkování je výrazně světlejší a obsahuje veškerou kyselinu fosforečnou z roztoku, která pochází jednak z rozložené suroviny, jednak z přebytku srážedla, jak je uvedeno dále. Fosfor je možno zachytit separátní filtrací této sraženiny; účelnost operace je otázka ekonomická. S železitým kallem se kvantitativně odstraňují i stopová množství arsenu a antimonu, která se vyloučila ze suroviny.

Filtrát po oddělení železitého kalu se smísí s vodným roztokem kyseliny fosforečné a/nebo dihydrogenfosforečnanu amonného nejméně ve stechiometrickém množství podle rovnice 1



a roztok se při 50 až 90 °C neutralizuje čpavkem či čpavkovou vodou tak, aby se nepřekročila neutrální reakce, s výhodou do pH 5, měřeno výše popsanou metodou. Gelovitá suspenze se vyhřeje k počínajícímu varu, až přejde v narůžovělou mikrokrytalickou sraženinu fosforečnanu manganato-

amonného monohydrátu, která se oddělí a promyje vodou.

Filtrát se smísí s dalším podílem kyseliny fosforečné nebo dihydrogenfosforečnanu amonného v nejméně stechiometrickém množství podle rovnice 2



a čpavkuje se obdobně, jak výše uvedeno, avšak až do pH cca 11 — měřeno po zředění, resp. do znatelného zápachu. Gelovitá sraženina přejde po vaření v bílou mikrokrytalickou sraženinu fosforečnanu hořečnatamonného, převážně hexahydrátu, který se oddělí a promyje obdobně jako manganatá sůl. Jako roztok dihydrogenfosfátu amonného lze použít výluh amofosu, jako je uvedeno v příkladu provedení.

Není-li ekonomický zájem na dělení manganatých a hořečnatých solí, sráží se oba fosforečnany současně způsobem, popsaným u

soli hořečnaté, avšak za nepřístupu vzdušného kyslíku tak, aby se předešlo samovolné tvorbě nerozpustných hydratovaných vyšších oxidů manganu.

Matečný roztok se zneutralizuje kyselinou sírovou a/nebo kyselinou dusičnou, případně odpadní nitrační směsí, která je k dispozici a podle obsahu amonné soli se dle potřeby zředí vodou a použije se ke zředění prooxidovaného výluhu, jak je výše uvedeno; přebytek matečného roztoku se využije jako kapalné hnojivo nebo se běžným způsobem zpracuje na tuhé nehydro-

skopické hnojivo, známé pod označením ledek leunský či superledek semtínský.

Fosforečnan manganatoamonný monohydrát, získaný způsobem podle vynálezu, je možno využít jako bezbalastní složku minerálních krmných doplňků ve výživě hospodářských zvířat nebo jako složku průmyslových hnojiv; s výhodou se pro hnojivářství využijí operace nižší kvality. Fosforečnan hořečnatoamonný má obdobné použití jako zdroj hořčíku, fosforu a amonia; původně vyloučený hexahydrát při sušení částečně ztrácí krystalovou vodu.

Oba fosforečnany působením vody zvolna hydrolyzují a jsou rostlinami asimilovatelné. Ve slabě kyselém prostředí, které odpovídá aciditě zaživacího traktu dobytka, se rozpouštějí. Koncentraci živin je možno dále zvýšit převedením na difosforečnany $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ a $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ kalcinací.

Fosforečnanu manganatoamonného je možno použít také jako meziprojektu pro přípravu libovolných sloučenin manganu při současné regeneraci použité kyseliny fosforečné, například aplikací iontoměničových technologií, elektrochemických postupů či přípravou nerozpustných oxidů manganitého a manganičitého.

Výhodou způsobu zpracování manganových rud nebo flotačních kalů po zpracování pyritonových surovin je možnost ekologicky účinně zpracovat chvaletické manganové kaly, což je současně i antiimportní opatření z hlediska manganu. Dále je možno způsobem podle vynálezu likvidovat obtížné průmyslové odpadní kyseliny, například odpadní nitrární směsi z výroby nitrosloučenin, případně nitrátu celulózy, což by vedlo ke snížení kyselosti vod odpadajících ze závodu a znečišťujících vodní tok.

Dusíkaté hnojivo kapalné či tuhé, připravené z matečných louhů neutralizací, se uvažuje jako režijní vedlejší výrobek, jehož složení může kolísat.

Příklad provedení

Uváděná procenta jsou procenta hmotnostní.

Byl zpracován flotační kal, který obsahoval 8,62 % celkového manganu, z toho 7,66 % kyselinorozpustného, 9,33 % celkového železa, z toho 9,06 % kyselinorozpustného.

Do otápeného míchaného reaktoru se předloží 2000 litrů teplé vody z promývání kalu a rozmíchá se 1825 kg mokrého manganového flotačního kalu, který odpovídá 1500 kilogramům sušiny. Po zahřátí na teplotu 50 °C se do vzniklé břečky začne připouštět 610 kg odpadní kyseliny z výroby nitrátu celulózy, která obsahuje 40 % kyseliny sírové, 20 % kyseliny dusičné a zbytek činí voda a organické látky. Během 30 minut je vnášení kyseliny a pěnáním doprovázený hlavní rozklad ukončen. Zapojí se ohřev a suspenze se přivede k mírnému varu. Po

hodině se vypustí do směšovacího zásobníku. Rozkládá se střídavě ve dvou reaktorech o pracovním cyklu po dvou hodinách.

Ze směšovacího míchaného zásobníku se kontinuálně vypouští 4435 kg h^{-1} suspenze na rotační filtr, který se promývá 2000 lh^{-1} horkého kondenzátu. Odsunuje se 2058 kg h^{-1} mokrého kalu a získává se 2376 kg h^{-1} kyselého výluhu, obsahující 3,86 % Mn^{2+} , 0,95 % Mg^{2+} , 1,14 % $\text{Fe}^{2+/3+}$, kterým se plní střídavě dva reaktory, pracující v hodinových cyklech. K 2376 kg roztoku v reaktoru se připouští 79 kg kyseliny dusičné o obsahu 63 % HNO_3 a povaří se do odbarvení přechodně zčernalého roztoku. 2451 kg zoxidovaného roztoku se střídavě vypouští do směšovacího zásobníku, do kterého se plynule přivádí 8973 kg h^{-1} zneutralizované kapalně fáze rezultující po oddělení krystalického hydratovaného fosforečnanu hořečnatoamonného, která obsahuje 2,28 % NH_4^+ , 2,57 % SO_4^{2-} , 4,51 % NO_3^- a 0,12 procenta $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$. Do kontinuálního neutralizačního reaktoru přitéká 11 424 kg h^{-1} roztoku obsahujícího 0,80 % Mn^{2+} , 0,20 % Mg^{2+} , 0,24 % Fe^{3+} , 1,79 % NH_4^+ , 3,63 % SO_4^{2-} , 4,87 % NO_3^- a 0,09 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, a při teplotě 80 °C se za intenzivního míchání přivede 49,2 kg plynného amoniaku; dávkovací zařízení reguluje automaticky na pH cca 5. Železitý kal se odděluje vakuovým rotačním filtrem v množství 300 kg h^{-1} jako mokrá a promývá se 300 kg h^{-1} horkého kondenzátu.

Do dolní části kónického krystalizátoru s pomaluběžným míchadlem a přepadovým límcem se plynule přivádí 11 473 kg h^{-1} filtrátu obsahujícího 0,77 % Mn^{2+} , 0,20 % Mg^{2+} , 2,23 % NH_4^+ , 3,61 % SO_4^{2-} , 4,85 % NO_3^- a 2050 kg h^{-1} amofosového výluhu s obsahem 10 % $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ a při 80 až 90 °C se dává 45,1 kg h^{-1} plynného amoniaku; je opět zapojena automatická regulace na pH 5 až 6. Vzniklá suspenze fosforečnanu manganatoamonného se zahušťuje v sedimentační nádobě a jako krystalová kaše se odstřeďuje — 310 kg h^{-1} $\text{MnNH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ — a promývá vodou.

Filtrát v množství 13 258 kg h^{-1} , který obsahuje 0,16 % Mg^{2+} , 2,29 % NH_4^+ , 3,13 % SO_4^{2-} a 4,20 % NO_3^- , vstupuje do obdobného krystalizátoru, kde se působením amofosového výluhu o stejném složení jako nahore v množství 998 kg h^{-1} a plynného amoniaku v množství 60,1 kg h^{-1} vyloučí fosforečnan hořečnatoamonný, který se sedimentací zahustí, odstředí a promyje vodou; získává se 200,7 kg h^{-1} fosforečnanu hořečnatoamonného (převážně hexahydrátu).

Oddělená kapalná fáze se neutralizuje 271,3 kg h^{-1} kyseliny dusičné 63%, automaticky dávkované do neutrální reakce. Z neutralizačního reaktoru vystupuje 14 386 kg h^{-1} roztoku o obsahu 2,56 % NH_4^+ , 2,88 procenta SO_4^{2-} , 5,04 % NO_3^- a 0,13 procenta $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$. Z tohoto roztoku se odděluje 6367 kg h^{-1} do uzlu odparky a krysta-

lizátoru obvyklého provedení, kde se vyrábí 674 kgh⁻¹ granulovaného hnojiva s obsahem 61,4 % NH₄NO₃, 37,4 % (NH₄)₂SO₄ a 1,2 % NH₄H₂PO₄. Zbývajících 8019 kgh⁻¹ roztoku se zředí 954 kgh⁻¹ horké vody na hustotu $h = 1,05 \text{ gml}^{-1}$ při 20 °C a pak použije pro zředění výluhu po rozkladu suroviny, jak je uvedeno vpředu.

Fosforečnan manganatoamonný se suší na fluidní sušárně. Získá se produkt obsahující 97,2 % MnNH₄PO₄ · H₂O a 2,5 procenta MgNH₄PO₄ · H₂O. Obdobně se usuší fosforečnan hořečnatoamonný.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob zpracování manganových rud karbonátového typu a/nebo flotačních kalů po zpracování pyritonosných surovin flotací, obsahujících mimo jiné kyselinorozpustné sloučeniny manganu, hořčíku a fosforu loužením kyselinami za vzniku fosforečnanu manganatoamonného a fosforečnanu hořečnatoamonného vyznačující se tím, že se z manganových rud a/nebo flotačních kalů nejprve připraví břečka rozmícháním ve vodě, k níž se přidá kyselina sírová a/nebo dusičná v množství 0,1 až 0,5 hmotnostních dílů na 1 hmotnostní díl sušiny zpracovávané suroviny, přičemž množství vody použité k přípravě břečky a množství použitých kyselin odpovídají 10 až 30 hmotnostním % obou kyselin, vztaženo na hmotnost vzniklé reakční směsi, která se zahřeje k varu, ze vzniklé suspenze se oddělí pevná fáze od kapalné, tato se okyselí kyselinou dusičnou nejméně v množství potřebném k převedení přítomných železnatých iontů na železité a zahřeje se k varu, načež se po skončení oxidace reakční směs zředí nejméně trojnásobným množstvím vodného roztoku obsahujícího amonné soli, jako dusičnan a/nebo síran amonný, o koncentraci odpovídající nejméně 5 hmotnostním % amonných solí v naředěném roztoku, který se čpavkuje plynným amoniakem nebo čpavkovou vodou na pH 4 až 7, vyloučený železitý kal se oddělí od kapalné fáze, k níž se přidá vodná kyselina fosforečná a/nebo dihydrogenfosforečnan amonný nejméně ve stechiometrickém poměru k přítomnému dvojmocnému manganu, načež se provede za teploty 50 až 90 °C čpavkování přiváděním plynného amoniaku nebo přidáváním čpavkové vody do pH 4 až 7, vzniklá gelovitá suspenze se vyhřeje na teplotu 70 °C až bodu varu směsi a po změně pevné fáze v narůžovělou mikrokrytalickou sraženinu fosforečnanu manganatoamonného monohydrátu se tato oddělí od kapalné, k níž se přidá další podíl vodného roztoku kyseliny fosforečné a/nebo dihydrogenfosforečnanu amonného nejméně v množství stechiometricky odpovídajícím přítomnému hořčíku a čpavkování se dokončí na hodnotu nejméně 10,5, načež se po vyvaření vyloučená bílá

mikrokrytalická sraženina hydratovaného fosforečnanu hořečnatoamonného oddělí od kapalné fáze.

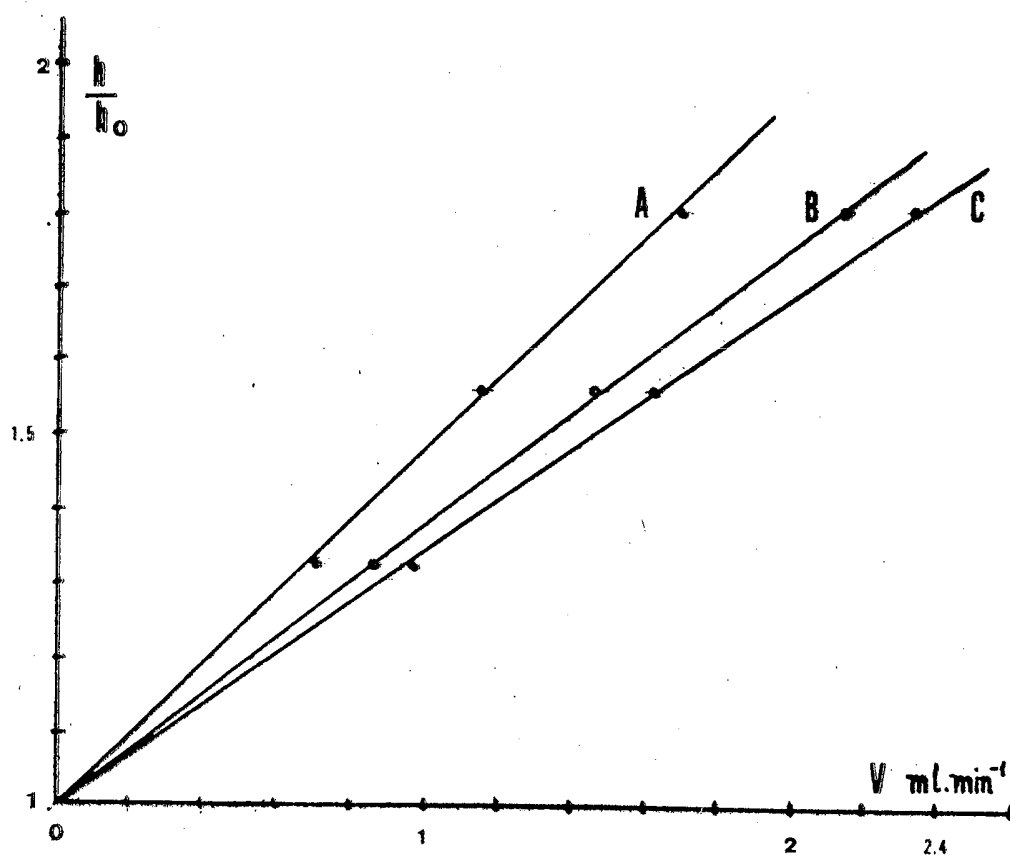
2. Způsob podle bodu 1 vyznačující se tím, že se kapalná fáze po oddělení železitých kalů zpracuje na krystalickou směs fosforečnanu manganatoamonného monohydrátu a hydratovaného fosforečnanu hořečnatoamonného v jednom stupni, při němž se přidá vodný roztok kyseliny fosforečné a/nebo dihydrogenfosforečnanu amonného najednou nejméně v množství odpovídajícím stechiometricky přítomnému dvojmocnému manganu a hořčíku, načež se za nepřístupu vzduchu provede čpavkování za teploty 50 až 90 °C do pH nejméně 10,5 a po povaření vyloučená mikrokrytalická fáze fosforečnanu manganatoamonného monohydrátu a hydratovaného fosforečnanu hořečnatoamonného se oddělí od kapalné fáze.

3. Způsob podle bodů 1 a 2 vyznačující se tím, že při čpavkování roztokem amonných solí naředěného zoxidovaného reakčního roztoku se čpavkování přeruší při vyloučení prvního světlého podílu sraženiny, obsahující kyselinu fosforečnou, která se oddělí separátní filtrací a filtrát se čpavkuje dále.

4. Způsob podle bodů 1 až 3 vyznačující se tím, že ředění reakční směsi po oxidaci se provádí kapalnou fází vzniklou po oddělení pevného krystalického hydratovaného fosforečnanu hořečnatoamonného, případně po oddělení krystalické směsi fosforečnanu manganatoamonného monohydrátu a hydratovaného fosforečnanu hořečnatoamonného, která se zneutralizuje kyselinou sírovou a/nebo dusičnou.

5. Způsob podle bodu 1 vyznačující se tím, že loužení suroviny a neutralizace kapalné fáze směsí kyseliny dusičné a sírové po oddělení krystalických fosforečnanů se provádí odpadní kyselinou, rezultující po přípravě nitrátu celulózy působením směsí kyseliny dusičné a sírové, a/nebo odpadní nitráční kyselinou odpadající po nitraci organických sloučenin, zejména aromatických uhlovodíků, jako benzenu, toluenu nebo naftalenu.

2 listy výkresů



Obr. 1

