



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

204977
(11) (B2)

(51) Int. Cl.³
C 22 B 47/09

(22) Přihlášeno 29 10 73
(21) (PV 7419-73)

(40) Zveřejněno 31 07 80

(45) Vydáno 15 12 83

(72)
Autor vynálezu WELSH JAY YOUNG, CATONSVILLE (Sp. st. a.)

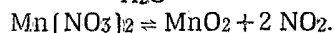
(73)
Majitel patentu DIAMOND SHAMROCK CORPORATION, CLEVELAND (Sp. st. a.)

(54) Způsob výroby volně sypných krystalů kysličníku mangančitého pyroluzitového typu o analytické čistotě ze surového roztoku dusičnanu manganatého

1

Vynález se týká způsobu výroby volně sypných krystalů kysličníku mangančitého pyroluzitového typu o analytické čistotě ze surového roztoku dusičnanu manganatého.

Po dlouhá léta se hledá vyhovující způsob využívání bohatých ložisek s nízkým obsahem manganu v oxidované formě k získání kysličníku mangančitého. Bylo provedeno několik pokusů o vyvinutí způsobů založených zčásti nebo zcela na postupu podle rovnice



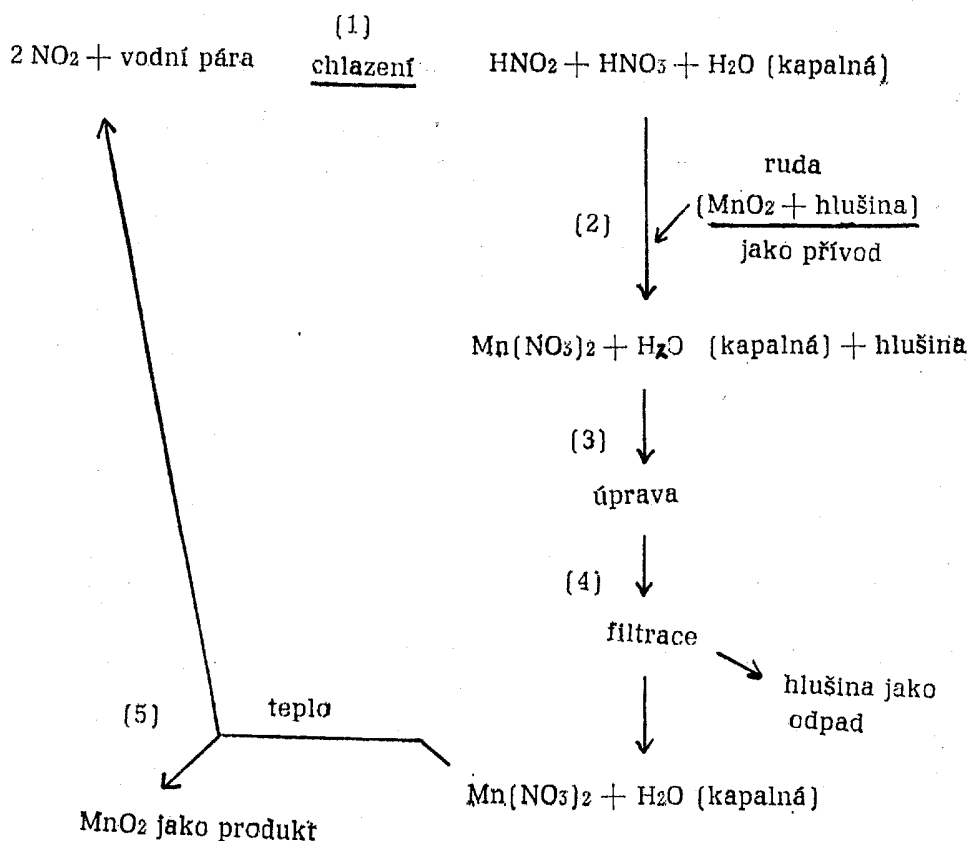
Vratná povaha výše uvedené reakce, jež je podkladem pro praktické provádění vsázkového nebo zejména cyklického postupu,

2

byla podnětem při počátečních studijních pracích. Jak z dalšího ještě vyplyne, je jednou z kritických fází toho postupu rozklad roztoku dusičnanu manganatého a vynález právě skýtá praktický a ekonomický způsob provádění tohoto rozkladu.

Okolnost, že až dosud nebyly rozpoznány přesné podmínky potřebné k optimálnímu průběhu chemických pochodů v kritických fázích této výroby, znemožnila úspěšné provádění vsázkového nebo cyklického postupu, zakládajícího se na výše uvedené reakci.

Chemické děje probíhající při tomto způsobu jsou ve zjednodušené podobě znázorněny v následujícím schématu:



Jak je patrné z diagramu, postup je teoreticky dokonale cyklický. Roztok dusičnanu manganatého se teplem rozkládá za vzniku čistého kyslíčnicku mangančitého a plynného kyslíčnicku dusičitého.

Tento plynný kyslíčnick dusičitý se spolu s vodní párou kondenzuje za podmínek, kdy vedle sebe vznikají kyselina dusitá a kyselina dusičná. Ty potom reagují s kyslíčnickem mangančitým v surové manganové rudě za opětovného vzniku roztoku dusičnanu manganatého, který se oddělí od nečistot, obsažených v rudě v podobě hlušiny, úpravou pH a filtrací, a vzniklý filtrát se vede do rozkladné zóny, kde se cyklus opakuje.

Výraz „nečistý roztok dusičnanu manganatého“, jak se ho zde používá, znamená roztok dusičnanu manganatého obsahující rozpustné nečistoty a dále též suspenzi obsahující roztok dusičnanu manganatého a jak rozpustné, tak i nerozpustné nečistoty.

Údaje týkající se úpravy roztoku dusičnanu manganatého za účelem odstranění nečistot pocházejících z rudy, z níž byl dusičnan vyroben, jsou v literatuře uvedeny jen v omezené míře, zejména pokud se týká přípravy roztoku, určeného k dalšímu rozkladu. Ve všech předchozích patentových spisech zabývajících se rozkladem dusičnanu manganatého pro získání zušlechtnuté formy kyslíčnicku mangančitého se rozklad provádí při extrémních teplotních podmínkách za vzniku masivního a poměrně nečistého produktu.

V patentových spisech USA č. 1 751 133 a 2 779 659 se popisuje stupeň, kdy se ze vzniklého roztoku dusičnanu manganatého odstraňuje hlušina, aniž se uvádí údaj o úpravě hodnoty pH. Zpráva úřadu „Department of the Interior, Bureau of Mines, 1945, Technical Paper No. 674“ se zmiňuje o oddělování tuhých podílů po částečné neutralizaci nadbytku kyseliny dusičné kyslíčnickem vápenatým, není však v ní výslovně popsán přesný postup ani tam není žádná zmínka o hodnotě pH. V patentovém spisu USA č. 2 737 441 se popisuje vyluhovací postup, při němž se pH upraví na hodnotu 3,0, dříve než se odstraní tuhé podíly. V žádném z těchto spisů není zmínka, že by existoval vztah mezi nečistotami přítomnými v roztoku dusičnanu manganatého a typem produktu rozkladu, který je možno získat, nebo o tom, že je třeba určitých kritických parametrů při provádění rozkladu, aby se získal vysoce čistý krystalický kyslíčnick mangančitý pyroluzitového typu.

Rozklad dusičnanu manganatého teplem za vzniku kyslíčnicku mangančitého je znám a způsoby provádění tohoto rozkladu byly popsány v celé řadě patentových spisů. V patentovém spisu USA č. 1 287 041 se popisuje vsázkový způsob rozkladu dusičnanu manganatého, při němž vzniká tvrdý a masivní blok kyslíčnicku mangančitého, který se nese snadno rozmělní na prášek.

Podstatou vynálezu při tomto postupu je přidání dusičnanu alkalického kovu k roztoku dusičnanu manganatého před rozkla-

dem, což způsobí rozpad vzniklého bloku kysličníku manganičitého při varu s vodou. Nejsou popsány ani čistota ani fyzikální vlastnosti výsledného produktu. V patentovém spisu USA č. 1 761 133 se popisuje rozklad předkoncentrovaného „tuhého“ dusičnanu manganatého na kysličník manganičitý v teplotním rozmezí od 120 do 200 °C. Je zde zmínka o míchání, ale neuvádí se, zda jde o vsázkový nebo nepřetržitý postup. Není uvedena fyzikální podoba produktu ani způsob zahřívání. Obsah patentu je problematický, protože se v něm popisuje vznik tuhého dusičnanu manganatého vařením neutrálního roztoku až do vyloučení tuhého dusičnanu manganatého, což je vyloučeno. Známé tuhé formy dusičnanu manganatého obsahují několik molů vody, například $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, t. t. 25,8 °C a $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$, t. t. 35,5 °C. Není známa existence bezvodé formy v neutrálním roztoku a známé tuhé sloučeniny mohou vznikat pouze chlazením, a nikoli vařením. V patentovém spisu USA č. 2 374 674 se popisují pokusy rozložit roztok dusičnanu manganatého nepřímým zahříváním. Bylo zjištěno, že tento postup řešení není vhodný pro praxi, neboť na povrchu výměníku tepla dochází k nadměrnému vzniku usazenin, čehož důsledkem je malá výměna tepla. Také dochází k nadměrnému pění. V tomto patentovém spisu se popisuje způsob zahřívání, kdy rozkladné produkty, tj. voda a kysličník dusičitý, se recyklují vysokoteplotním výměníkem tepla a vedou zpět nad mělkou nádrž s roztokem dusičnanu manganatého. Tímto způsobem dochází k výměně tepla na povrchu a výše uvedené nesnáze částečně odpadají.

Je však třeba poznamenat, že v podrobnějším popisu tohoto postupu se výše uvedené zprávě Bureau of Mines, Technical Paper No. 674 je zmínka o tvorbě povlaků uvnitř rozkladného zařízení a na hrablech, jichž se používá k vynášení produktu. Tento pracovní způsob je nepraktický pro průmyslovou výrobu.

V patent. spisu USA č. 2 779 659 se popisuje způsob rozkladu roztoku dusičnanu manganatého pod tlakem za přítomnosti kyslíku, jehož cílem je převést vzniklý kysličník dusičitý přímo v kyselinu dusičnou. Je zřejmé, že tento postup je vsázkový a že by vedl k tvorbě kysličníku manganičitého v podobě masivních útvarů. V patentovém spisu USA č. 2 681 268 se popisuje způsob rozkládání roztoku dusičnanu manganatého v rozstříkovacím sušiči. Jako surovina se přivádí roztok obsahující 300 g dusičnanu manganatého v 1 litru a teplota v rozstříkovacím sušiči je v rozmezí od 200 do 300 °C. Jako plynného prostředí se úmyslně používá vzduchu, aby se vzniklý kysličník dusičitý zoxidoval na kyselinu dusičnou. Otázka, jak získávat kyselinu dusičnou z poměrně značného objemu vzduchu, se zde neřeší, aniž se uvádí typ kysličníku manganičitého, získaného jako produkt. V patentovém spisu USA čísla

2 737 441 se popisuje rozklad roztoku dusičnanu manganatého na horkém bubnu za přítomnosti nadbytku přiváděného vzduchu. Vrstva kysličníku manganičitého, jež se tvoří na bubnu, se seškrabává obvyklým způsobem škrabkou a nejde o vysoce čisté krystaly pyroluzitového typu.

Ačkoliv se vynález týká specifických význaků při rozkladu roztoku dusičnanu manganatého, je důležité zdůraznit, že při porovnání významu až dosud známých postupů je nutno brát v úvahu rozdíly v celkovém postupu pro zhodnocení rudy. Pouze při postupech popsaných v patentových spisech USA č. 1 287 041 a 2 374 674 se přímo využívá kysličníku dusičitého jako vyluhovacího činidla k opětovnému získání roztoku dusičnanu manganatého z přiváděné surové rudy.

Při ostatních postupech se kysličník dusičitý, vznikající při rozkladu dusičnanu manganatého, převádí v kyselinu dusičnou v přímém oxidačním stupni, zpravidla zahrnujícím použití nadbytku vzduchu. Při tomto řešení jsou nutné tři oddělené stupně při vyluhování rudy místo jednoho, čímž se celý způsob stává méně účinným a nákladnějším. Tyto stupně jsou:

1) kysličník dusičitý se oxiduje kyslíkem za přítomnosti vody na kyselinu dusičnou;

2) surová ruda se redukuje v kalcinačně-redukčním stupni ze svého obvyklého mocenství kysličníku manganičitého na mocenství kysličníku manganatého nebo na mocenství nějakého nižšího mezilehlého kysličníku;

3) zredukovaná ruda se pak vyluhuje kyselinou dusičnou, čímž opět vzniká roztok dusičnanu manganatého.

Při způsobu podle vynálezu se rozklad roztoku dusičnanu manganatého řídí tak, že

a) vzniklý kysličník manganičitý tvoří volně syné krystaly pyroluzitového typu o analytické čistotě a o velikosti částic v rozmezí asi od 50 μm až do 250 μm , přičemž přibližně 80 % částic má velikost mezi 74 μm a 177 μm ,

b) nedochází ke vzniku usazenin, vloček nebo kusů produktu vzniklého rozkladem,

c) rozpustné nečistoty z rudy se vhodně odstraní s vypouštěným matečným louhem,

d) plyny z rozkladu se odvádějí bez nebezpečí, že by mohlo dojít k jejich úniku a ke znečištění vyluhovacího okruhu vzduchem,

e) rozklad se provádí nepřetržitě a velmi účinně, pokud jde o materiálové a tepelné ztráty,

f) zařízení je jednoduché, běžného typu a prakticky nevyžaduje údržbu.

Způsoby rozkladu popsané v patentových

spisech USA č. 2 374 674, 2 737 441 a 2 261 268 jsou v porovnání se způsobem podle vynálezu spojeny s velmi závažnými nedostatky. Rozkladné postupy popsány v patentových spisech USA č. 1 287 041, 2 779 659 a 1 781 133 jsou tak neurčité a nedokonalé definované, že jsou bezvýznamné. V patentovém spisu USA č. 2 374 674 se uvádějí některé problémy, které je nutno odstranit, aby se získal prakticky použitelný způsob, tj. aby nedocházelo k tvorbě usazenin na povrchu výměníku tepla, aby nedocházelo k pění, jakož i k hromadění nečistot. V úsilí tyto problémy řešit se v patentovém spisu USA č. 2 374 674 navrhuje mechanická soustava, vyžadující velmi značnou údržbu, kterou lze nadto velmi nesnadno utěsnit proti ztrátám kysličníku dusičitého. Zvláště závažným nedostatkem tohoto zařízení je, že se nedaří odstranit jím připékání produktu a tvorbu usazenin. Podařilo se pouze zabránit, aby tvořící se usazeniny nepřekážely požadovanému přestupu tepla. Autor patentových spisů USA č. 2 681 268 a 2 737 441, místo aby zabránil nežádoucí tvorbě usazenin, nechává je jednoduše vznikat na vyhřívaném bubnu nebo pásu. Usazenina, jež představuje produkt, se potom seškrabává škrabkou s horkého povrchu v podobě vloček. I tento systém vyžaduje velkou údržbu, zejména proto, že usazenina kysličníku manganičitého vyvolává značně velký oděr. Soustavu lze nadto těžko utěsnit proti přístupu vzduchu nebo proti unikání kysličníku dusičitého. Při tomto postupu je nadbytek vzduchu pochopitelně výhodný, a vzduch se proto přivádí do zařízení, kde se provádí rozklad, a produkt se získává v podobě vloček.

Je důležité připomenout, že při postupech popsáných v patentových spisech USA číslo 2 374 674, 2 681 268 a 2 737 441 se vyrábí kysličník manganičitý za mimořádně nerovnovážných podmínek, což způsobuje strhávání nečistot do produktu. Kromě toho nutnost mletí nebo drcení produktů, které vznikají postupem podle posledně uvedených patentových spisů USA, vede ke vzniku materiálu obsahujícího široké rozmezí velikostí částic, včetně vysokého procenta jemných podílů, kterýžto materiál se obtížně promývá a nesnadno se s ním manipuluje.

Účelem vynálezu je poskytnout způsob zpracování surového vodného roztoku dusičnanu manganatého, při němž se odstraní nečistoty a rozkladem upraveného roztoku se získá kysličník manganičitý v podobě volně sypných krystalů pyroluzitového typu o analytické čistotě.

Dalším účelem vynálezu je poskytnout způsob přípravy surového vodného roztoku dusičnanu manganatého, při němž se vysrážejí nečistoty, které se odstraní filtrací, a fil-

trát se zahřeje tak, že se roztok kontrolovanou rychlostí rozkládá za vzniku volně sypných krystalů kysličníku manganičitého pyroluzitového typu o analytické čistotě.

Ve shodě s uvedenými cíli je předmětem vynálezu způsob výroby volně sypných krystalů kysličníku manganičitého pyroluzitového typu o analytické čistotě ze surového roztoku dusičnanu manganatého, jehož podstata spočívá v tom, že se nejprve upraví pH surového roztoku dusičnanu manganatého na hodnotu v rozmezí 4,0 až 5,5, roztok se pak zahřeje na teplotu v rozmezí 70 až 105 stupňů Celsia s následnou filtrací, ke zfiltrovanému roztoku se přidá čistý kysličník manganičitý, vzniklá suspenze kysličníku manganičitého v roztoku dusičnanu manganatého se intenzívně míchá a rozpuštěný dusičnan manganatý se zahříváním suspenze řízeným přívodem tepla rozloží, načež se krystaly kysličníku manganičitého, vzniklé rozkladem, ze suspenze izolují.

Teplota suspenze, v níž rozpuštěný dusičnan manganatý se rozkládá jejím zahříváním řízeným přívodem tepla, je v rozmezí od 135 do 146 °C.

Způsobem podle vynálezu se získají dobře definované, volně sypné a stejnoměrné krystaly kysličníku manganičitého pyroluzitového typu o analytické čistotě.

Způsob je možno provádět po vsázkách nebo kontinuálně nepřetržitým přidáváním roztoku dusičnanu manganatého, předem upraveného nastavením hodnoty pH, zahřátím a zfiltrováním, jak výše popsáno, k suspenzi připravené předchozím smícháním roztoku dusičnanu manganatého, upraveného, jak výše popsáno, s prakticky čistým kysličníkem manganičitým za nepřetržitého míchání a zahřívání suspenze pro rozložení dusičnanu manganatého, čímž vznikají volně sypné krystaly kysličníku manganičitého pyroluzitového typu o analytické čistotě, dále kysličníku dusíku a vodní pára, načež se jako produkt izoluje kysličník manganičitý.

Aby se získal vysoce čistý krystalický produkt v práškové podobě, je — jak bylo zjištěno — obzvláště důležité odstranit některé nečistoty rozpustné v kyselinách, které působí nepříznivě na růst krystalů kysličníku manganičitého.

Bylo zjištěno, že jednou z běžných nečistot přítomných v manganové rudě, která se dá převést do rozpustné podoby ve vyluhovacím stupni, je hliník; pokud se dostatečně neodstraní vhodným zpracováním, může znemožnit růst dobře vyvinutých krystalů kysličníku manganičitého při následném rozkladu roztoku dusičnanu manganatého. Vliv hliníku jako nečistoty na stupeň rozkladu v míchané soustavě lze shrnout takto:

	vhodně upravený surový roztok	nevhodně upravený surový roztok
teplota rozkladu	139 až 146 °C. Lze ji měnit podle rychlosti rozkladu; v tomto teplotním rozmezí jsou podmínky stabilní a nepřetržitý rozklad probíhá hladce.	145 až 158 °C; nestabilní podmínky; rozklad začne probíhat při vysoké teplotě, která se pak sníží. Když se teplota přiblíží dolní hranici, rozklad ustane a cyklus se opakuje.
produkt	velmi dobře vyvinuté krystaly, podobné krystalům cukru; asi 80 % z nich o velikosti nad 74 μm . Velmi snadno se oddělují od matečného louhu.	velmi jemné částice, nízký stupeň krystalinity. Více než 95 % má velikost nižší než 50 μm . Velmi nesnadno se oddělují od matečného louhu.
Použitelnost vhodná v průmyslovém měřítku		nevhodný

Nevyšší množství rozpuštěného hliníku, které lze připustit v roztoku dusičnanu manganatého, je asi 600 ppm a v praxi se toto množství má udržovat pod 200 ppm. Bylo zjištěno, že pH regenerovaného roztoku dusičnanu manganatého musí být upraveno na hodnotu v rozmezí asi od 4,0 asi do 5,5, aby bylo možno příslušně regulovat množství rozpuštěného hliníku. Výhodně se pH upraví na hodnotu v rozmezí asi od 4,5 asi do 5,0, aby se prakticky úplně odstranilo znečištění hliníkem.

Protože se hliník a další nečistoty obsažené v regenerovaném roztoku dusičnanu manganatého musí odstranit v tuhé podobě filtrací, je důležité, aby koloidní sraženiny, jako je hydroxid železitý a hydroxid hlinitý, byly ve vhodném fyzikálním stavu. Bylo zjištěno, že teplo, jakož i úprava hodnoty pH jsou podstatné při přípravě vyluhované suspenze k filtraci. Úkolem tepla je vyvločkovat získanou sraženinu koloidního typu. Vyhovující je rozmezí teploty asi od 70 do asi 105 °C; teplota asi od 90 asi do 100 °C je výhodná v kombinaci s uvedenou hodnotou pH k uspokojivému odstranění nečistot včetně hliníku z nečistého roztoku dusičnanu manganatého.

Při zpracování surového roztoku dusičnanu manganatého k odstranění nečistot nedojde k vysrážení všech kovových nečistot, je-li hodnota pH nižší než asi 4,0. Je-li hodnota pH vyšší než asi 5,0, nedochází k podstatnějšímu vylučování dalších nečistot a nastavení pH nad hodnotu 5,0, není tedy ekonomicky zdůvodněno. Teplota se má udržovat alespoň asi na 70 °C k vyvločkování a usnadnění filtrace vyloučených nečistot. Teploty nad asi 100 °C nemají žádný další příznivý účinek a proto jsou nevhodné z ekonomického hlediska.

Při rozkladu roztoku dusičnanu manganatého, prakticky zbaveného nečistot, se musí suspenze prakticky čistého kysličníku manganičitého v roztoku dusičnanu intenzívně míchat a zahřívat za regulované rychlosti

přívodu tepla, aby se rozložil dusičnan manganatý a aby vznikly krystaly kysličníku manganičitého pyroluzitového typu o vysoké čistotě, jakož i kysličník dusičitý a vodní pára. Rychlost přívodu tepla se s výhodou reguluje tak, aby se rozložil dusičnan manganatý za vzniku kysličníku manganičitého jakožto produktu v množství asi od 0,24 asi do 0,6 kg, vztaženo na 1 litr suspenze za den. U vhodně zpracovaného roztoku je teplota při této rychlosti rozkladu obvykle v rozmezí od 135 do 146 °C.

Rychlosti rozkladu pod 0,24 kg na 1 litr suspenze za den nevyvolávají technické problémy, jsou však neekonomické z výrobního hlediska. Při velikosti výroby nad 0,6 kilogramů na 1 litr suspenze za den se nesnáze zvyšují při

- 1) udržování přestupu tepla bez vytváření povlaků,
- 2) odvádění kysličníku dusičitého a vodní páry ze suspenze bez nadměrného pění a
- 3) udržování žádoucí velikosti krystalů kysličníku manganičitého.

Rychlosti rozkladu nad 1,2 kg na 1 litr suspenze za den se pokládají za nevhodné.

Rychlost rozkladu dusičnanu manganatého se reguluje rychlostí přestupu tepla povrchem výměníku tepla, nikoliv teplotou rozkladu. Teplota rozkladu může kolísat následkem malých změn týkajících se nečistot, jakož i podle charakteru tuhé fáze. Ovládnutí rychlosti se tedy v praxi dosahuje regulováním rozdílu teplot napříč stěny výměníku tepla.

Podmínky při způsobu podle vynálezu uvedené pro rozklad dusičnanu manganatého spočívají na jednoduchém a logickém principu, že se rozkladná reakce má provádět za podmínek co nejbližší rovnovážnému stavu. Obecné podmínky, jimiž se podporuje rovnováha v dvoufázové soustavě tohoto typu, jsou známé a lze je shrnout takto:

A) dobré míchání, aby se zabránilo vysoké koncentraci a tepelným gradientům;

B) velká styková plocha mezi tuhou a kapalnou fází;

C) regulovaná a rovnoměrná rychlost přestupu tepla;

D) stálá a rovnoměrná rychlost přívodu suroviny a odvádění produktu při kontinuálním způsobu provádění.

Charakteristické znaky rozkladu roztoku dusičnanu manganatého byly pečlivě zkoumány a bylo zjištěno, že zde existuje určitá povrchní podobnost při porovnání s běžnou krystalizační soustavou. Znak, jenž je zde obzvláště důležitý, je jev podobný přesycení. U průmyslového krystalizačního zařízení se výhodně využívá jevu přesycení tím, že se v dílším objemu roztoku, jenž je krátce ve styku s povrchem výměníku tepla, dá vytvořit regulovaný stupeň přesycení, aniž dochází k bezprostřední krystalizaci na povrchu samotného výměníku tepla. Přesycený roztok pak pomalu přichází do rovnovážného stavu uvnitř krystalizačního zařízení, jak se krystaly zvětšují za téměř rovnovážných podmínek.

Při rozkladu roztoku dusičnanu manganatého se koncentrace a teplota roztoku dají zvýšit značně nad rovnovážný bod rozkladu, není-li účelem získat volně sypané krystaly pyroluzitového typu s aktivním čistým povrchem. Na rozdíl od vysokých teplot rozkladu uvedených v literatuře dochází v rovnovážné soustavě k rozkladu při teplotě asi 137 °C a rovnoměrné rychlosti rozkladu lze v praxi dosáhnout v rozmezí od 138 do 142 stupňů Celsia, což naznačuje malý, ale významný stupeň přehřátí. V nepřítomnosti tuhé fáze v rovnováze však rozklad může započít, až když teplota dosáhne 158 až 160 stupňů Celsia. Jakmile rozklad započne a v soustavě se vytvoří tuhá fáze kysličníku manganického, je soustava schopna rychle přejít zpět na normální teplotu rozkladu.

Je zřejmé, že z provozního hlediska je přehřátí roztoku dusičnanu manganatého v jeho rovnovážném rozkladném bodě podobné přesycení v běžné krystalizační soustavě a snaha provádět rozklad za téměř rovnovážných podmínek vede k témuž typu provozních význaků. Může tedy po krátkodobém vystavení působení povrchu výměníku tepla dojít k částečnému přehřátí části roztoku dusičnanu manganatého, aniž dojde k okamžitému rozkladu na povrchu výměníku tepla, a lze dosáhnout toho, aby rozklad proběhl následně uvnitř míchané soustavy za téměř rovnovážných podmínek.

Aby se takováto soustava ustavila, je nutné

a) udržovat suspenzi krystalů kysličníku manganického v rozkládaném roztoku dusičnanu manganatého,

b) udržovat vysokou míru pohybu suspenze přes povrch výměníku tepla a

c) regulovat rychlost přívodu tepla tak,

že stupeň přehřátí se udržuje v metastabilním rozmezí asi od 138 až do 160 °C.

Kromě výše uvedeného je nutno dbát ještě dvou speciálních omezení, jež jsou důsledkem zvláštní charakteristiky soustavy dusičnan manganatý/kysličník manganický. Jedním z omezení, jež je důležité, je, že povrchy výměníku tepla musí být neustále ponořeny pod hladinou kapaliny. Jestliže povrch výměníku tepla vystoupí nad hladinu suspenze, vytvoří se na něm velký nános, právě na místě, kam sahá hladina roztoku a těsně nad ním. Druhé omezení se týká procentního obsahu tuhého kysličníku manganického, obsaženého v rozkládající se suspenzi. Bylo zjištěno, že vysoký podíl tuhých látek vede ke vzniku jemných tuhých podílů následkem vzájemného odírání částic. Z tohoto hlediska je žádoucí udržovat obsah tuhých podílů menší než asi 25 %.

Zařízení pro rozklad v souladu s výše uvedenými požadavky zahrnuje jednoduchou nádobu s topným pláštěm nebo topným hadem a s míchadlem. Nádoba musí mít nahore uzávěr, aby uvolněný kysličník dusičný nemohl volně unikat, a výměník tepla musí být pod normální hladinou kapalné suspenze. Musí být upraveno zařízení pro přidávání nového roztoku dusičnanu manganatého jakožto suroviny, pro odstraňování produktu a odvádění plynů z nádoby. K dodržení jednotné a vysoké rychlosti proudění suspenze kolem povrchu výměníku tepla je výhodnější nádoba s topným pláštěm než s topným hadem.

Nečistoty obsažené v surovém roztoku dusičnanu manganatého se odstraní úpravou pH, zahřátím a filtrací. Ačkoliv se tím odstraní hlavní podíl nečistot, jako je kysličník křemičitý, kysličník hlinitý, fosfor, těžké kovy, železo apod., zůstávají v roztoku dusičnanu manganatého všechny kysličníky alkalických kovů a kovů alkalických zemin, původně přítomné v rudě, jakožto rozpustné dusičnany. Bylo zjištěno, že i poměrně vysoký procentní obsah dusičnanu draselného nepůsobí nepříznivě na rozklad dusičnanu manganatého ani na čistotu získávaného kysličníku manganického. Hmotnostní poměr množství iontů draslíku k množství iontů manganu v rozkladné soustavě může dosáhnout hodnoty až 1, dříve než viskozita roztoku začne bránit unikání plynného kysličníku dusičného a vodní páry. Při normálním provádění postupu se obsah draslíku v rozkladné soustavě bude jednoduše regulovat vypouštěním matečného louhu tak, aby 1 díl draslíku připadal přibližně na 1 až 3 díly manganu. Je zřejmé, že za těchto podmínek uniká ve vypouštěním matečného louhu přibližně 10 % z manganu obsaženého v roztoku. Je třeba poznamenat, že vypouštěný matečný loup obsahuje látky, které lze regenerovat některým ze známých postupů, a lze jej přímo využít jako hnojivo.

Jak již bylo uvedeno, čistota produktu od-

povídá označení „chemicky čistý“; výsledky chemické analýzy jsou uvedeny v příkladu 2. Mimořádná jakost produktu je zřejmě důsledkem téměř rovnovážných podmínek, za nichž produkt vzniká. Dobře definované, volně sypné a stejnoměrné krystaly kysličníku mangančitého pyroluzitového typu, neobsahující vměsky, které se při způsobu podle vynálezu vytvoří, jsou nejen dokladem mimořádné čistoty produktu, ale značně usnadňují mechanické postupy, tj. filtraci a promývání, kterých se používá k oddělování produktu od matečného louhu.

Dále uvedené příklady slouží k lepšímu objasnění způsobu podle vynálezu.

Příklad 1

Do nádoby o objemu 3785 litrů, opatřené míchadlem a parním topným pláštěm, se napustí surový roztok dusičnanu manganatého, získaný vyluhováním nízkoprocentní manganové rudy. Roztok se zahřeje na teplotu přibližně 90 °C a jeho pH se upraví na hodnotu v rozmezí od 4,8 do 5,0 pomalým přidáváním kysličníku manganatého, získaného z redukované rudy obsahující kysličník manganičitý. Roztok se během zahřívání a úpravy pH nepřetržitě míchá a asi za hodinu se zfiltruje potaženým bubnovým filtrem a sraženina se promyje rozstříkovanou vodou.

Výše popsany postup se provádí po vsázkách, ale může se též provozovat kontinuálně, přičemž se získá též výsledný produkt.

Takto zpracovaný roztok dusičnanu manganatého se potom před vlastním rozkladem zahustí na obsah asi 55 hmotnostních % dusičnanu manganatého, protože tato koncentrace je výhodná pro praktický a ekonomický rozklad tohoto roztoku.

Průměrné výsledky chemické analýzy přečištěného zředěného roztoku dusičnanu manganatého, prováděné po dobu 6 týdnů provozování postupu, jsou tyto:

mangan	130,0 g.l ⁻¹
draslík	5,5 g.l ⁻¹
železo	0,9 ppm
měď	0,6 ppm
chrom	1,0 ppm
hliník	2,0 ppm
zinek	7,0 ppm
nikl	5,6 ppm
kobalt	13,0 ppm
hořčík	9,0 ppm

Příklad 2

Údaje uvedené v tomto příkladu byly získány z nepřetržitě po dobu 6 týdnů prováděného postupu rozkladu roztoku dusičnanu manganatého v poloprovozním rozkladném zařízení.

Při uvedení zařízení do provozu se roztok dusičnanu manganatého, tvořený přečištěným koncentrovaným roztokem z příkladu 1, vpustí do nádoby o průměru 2 m a o výšce 2,44 m, která je opatřena topným pláštěm pro topení vysokotlakou párou, do výše 1,52 metrů zdola. Plášť skýtá 9,17 m² plochy pro výměnu tepla. Nádoba je nahoře uzavřena, s výjimkou otvorů pro hřídel míchadla, přívod surového roztoku, odťah plynů a odvádění získaného kysličníku manganičitého. V nádobě je upraveno dvojité turbinové míchadlo, opatřené motorem o výkonu 7,35 kW. Do roztoku se přidá tuhý kysličník manganičitý, získaný jako produkt, za vzniku 6435 litrů suspenze, v níž obsah tuhého kysličníku manganičitého činí přibližně 5,0 hmotnostních %. Suspenze se míchá a teplota se udržuje v rozmezí od 140 do 146 °C. V této soustavě se pak proces nechá probíhat nepřetržitě tím, že se přidává koncentrovaný roztok dusičnanu manganatého z příkladu 1 takovou rychlostí, jež skýtá suspenzi v množství 6435 ± 757 litrů v níž se obsah tuhého kysličníku manganičitého udržuje během rozkladu v rozmezí od 5 do 20 hmotnostních %. Takto prováděný nepřetržitý provoz je určen pro výrobu 1588 až asi 2495 kilogramů kysličníku manganičitého jakožto produktu denně. Teplota se při rozkladu nepřetržitě udržuje v rozmezí asi od 140 až do 146 °C. Na povrchu suspenze občas vzniká závadné množství pěny; proto se proti tomu přidává prostředek proti pění na bázi silikonové sloučeniny. Vznikající plynný kysličník dusičitý a vodní pára se hromadí v horní části nádoby, odkud se odvádějí. Kysličník manganičitý, vznikající jako produkt, se nepřetržitě odvádí z nádoby a prakticky veškeré množství matečného louhu se vrací do rozkladné nádoby bez ředění. Hmotnostní poměr množství iontů draslíku k množství iontů manganu ve zpracovávaném roztoku dusičnanu manganatého, přiváděném jako surovina, je 1 : 28, a v matečném louhu se udržuje v rozmezí od 1 : 2 do 1 : 3 tím, že se ze soustavy odvádí takové množství matečného louhu, aby se udržel uvedený poměr. Kysličník manganičitý, získaný jako produkt z rozkladné nádoby, se suší zahříváním na teplotu v rozmezí asi od 110 až do 150 °C; tvoří jej velmi dobře definované, volně sypné, stejnoměrné, vměsky neobsahující krystaly kysličníku manganičitého pyroluzitové struktury o vysoké čistotě.

K doložení vysoké čistoty kysličníku manganičitého, získaného jako produkt způsobem podle vynálezu, je možno porovnat analýzu výchozí rudy, použité při postupu, s průměrnou chemickou analýzou produktu, který se získává při provozu v rozkladné soustavě podle příkladu 2.

Průměrné výsledky analýz produktu v hmotnostních %

mangan	63,0
	(MnO ₂ 99,5)
železo	0,03
hliník	0,07
zinek	0,0001
měď	0,0015
chrom	0,006
nikl	0,0025
síranové anionty	0,05
nerozpustné podíly	0,02
kobalt	0,007
alkalické kovy a kovy	
alkalických zemin (jako sírany)	0,15
dusičnany	pod 0,05
arzén	nezjištěn
fosfor	0,004

Analýza původní rudy přiváděné jako surovina, průměrné hodnoty, přepočteno na sušinu, hmotnostní %

mangan	46,4
železo	6,3
kysličník hlinitý	5,9
arzén	0,2
fosfor	0,08
kysličník draselný	2,0
kysličník křemičitý	4,0
nikl	0,07
zinek	0,06
kobalt	0,05
měď	0,03
síra	0,02

Ačkoliv byl vynález popsán podle určitých specifických provedení, která jsou v současné době výhodná, není tím jeho rozsah nijak omezen na tato popsání provedení a lze provést jakékoliv úpravy a obměny, které spadají do rozsahu připojené definice.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob výroby volně sypaných krystalů kysličníku manganičitého pyroluzitového typu o analytické čistotě ze surového roztoku dusičnanu manganatého, vyznačující se tím, že se nejprve upraví pH surového roztoku dusičnanu manganatého na hodnotu v rozmezí od 4,0 do 5,5, roztok se pak zahřeje na teplotu v rozmezí od 70 do 105 °C s následnou filtrací, ke zfiltrovanému roztoku se přidá čistý kysličník manganičitý, vzniklá suspenze kysličníku manganičitého v roztoku dusičnanu manganatého se intenzívně míchá a rozpuštěný dusičnan manganatý se rozloží zahříváním suspenze řízeným přívodem tepla, načež se krystaly kysličníku manganičitého, vzniklé rozkladem, ze suspenze isolují.

2. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že se rozklad roztoku dusičnanu manganatého provádí rychlostí odpovídající vzniku nanejvýš 1,2 kg kysličníku manganičitého, vztaženo na 1 litr suspenze a 1 den, zejména 0,24 až 0,6 kg kysličníku manganičitého, vztaženo na 1 litr suspenze a 1 den.

3. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že pH roztoku dusičnanu manganatého se upraví v rozmezí od 4,5 do 5,0.

4. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že se surový roztok dusičnanu manga-

natého po úpravě pH zahřeje na teplotu v rozmezí od 90 do 100 °C.

5. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že se k míchané a zahřívané suspenzi přidá prostředek proti pění, například na bázi silikonu.

6. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že se k roztoku dusičnanu manganatého přidá kysličník manganičitý v množství, jímž se získá suspenze s obsahem tuhých podílů v rozmezí od 5 do 25 hmotnostních procent.

7. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že zfiltrovaný roztok se před rozkladem zahustí na obsah 50 hmotnostních % dusičnanu manganatého.

8. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že přídavek čistého kysličníku manganičitého k roztoku dusičnanu manganatého se provede pouze na počátku při zahájení výroby, zatímco v jejím průběhu se zahřátý a zfiltrovaný roztok dusičnanu manganatého nepřetržitě uvádí do míchané a zahřívané suspenze a veškeré ostatní operace se provádějí rovněž nepřetržitě.

9. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že teplota suspenze, v níž se rozpuštěný dusičnan manganatý rozkládá jejím zahříváním řízeným přívodem tepla, je v rozmezí od 135 do 146 °C.