

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

58900

Patent dodatkowy
do patentu _____

Kl. 1 b, 1

Zgłoszono: 04.II.1966 (P 112 793)

Pierwszeństwo: _____

MKP B 03 c

Opublikowano: 5.XII.1969

UKD

1/30

Współtwórcy wynalazku: dr Jerzy Wojcieszek, mgr inż. Tadeusz Węgrzynowski, Jan Cichy, dr Jan Ziółkowski, mgr inż. Włodzimierz Sroka, mgr Augustyn Placzek

Właściciel patentu: Instytut Nawozów Sztucznych, Puławy (Polska)

Sposób wzbogacania niskoprocentowych rud manganowych o silnych przerostach ze składnikami skalnymi

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wzbogacania niskoprocentowych rud manganowych o silnych przerostach ze składnikami skalnymi.

Znany jest sposób odzyskiwania związków manganu z niskoprocentowych surowców manganowych, w którym to sposobie surowiec manganowy, na przykład luźne, o wysokim rozdrobnieniu, niskoprocentowe kopaliny i szlasy manganowe, najlepiej prażyć w temperaturach 900—1000°C, następnie lasować w wodzie i po odpowiednim przemiale rozdzielać w silnym polu magnetycznym lub kaskadzie hydrocyklonowej, a w końcu zanieczyszczone koncentraty traktować kwasem siarkowym dla uzyskania MnO_2 i czterowodnego siarczanu manganowego jako końcowych produktów przeróbki.

Są jednak złoża zbite i twarde o charakterze wybitnie krzemionkowym, w których związki manganu występują w postaci silnych, metasomatycznych przerostów przede wszystkim z materiałem skalnym. Złoża te posiadają litą budowę wzajemnie przenikających się „zastygłych roztworów” płonnych składników i wytrąconych wtórnie związków manganowych, stanowiących mineralogiczny impregnat.

Wzbogacanie takich złóż manganowych po odpowiednim mechanicznym rozdrobnieniu, bezpośrednio metodami konwencjonalnymi na przykład na drodze flotacji, separacji magnetycznej, rozdziału w polach sił odśrodkowych czy grawita-

2

cyjnych, jest absolutnie nieefektywne i nieekonomiczne.

Znana jest na przykład niskoprocentowa ruda manganowa zawierająca: 20—24% Mn, 33—40% SiO_2 , 5—7% Fe_2O_3 , 4—8% $CaSiO_3$, 1—3% $MgSiO_3$, 1—3% H_2O (adhezyjna) i 3—5% H_2O (związana chemicznie).

Przeprowadzone badania związków manganu występujących w tej rudzie pozwoliły stwierdzić drobnokrystaliczny piroluzyt — MnO_2 oraz formy uwodnione o znacznie mniej zdefiniowanej strukturze przestrzennej: wernandyt — $MnO_2 \cdot H_2O$, braunit — $Mn_2O_3 \cdot nH_2O$ i hausmanit — $Mn_3O_4 \cdot mH_2O$. Sama ruda przedstawia materiał bardzo twardy o zabarwieniu brunatnoczarnym i zawiera wyżej wymienione związki manganu w 70—80% w postaci metasomatycznych, silnych krzemionkowych przerostów.

Rudę tę można jednak rozdzielić i efektywnie wzbogacić, jeżeli obok postępowania o charakterze fizycznym zastosuje się równolegle operacje chemiczne. Otrzymuje się wówczas dwa produkty końcowe: aktywny dwutlenek manganu o zawartości ponad 95% MnO_2 oraz tak zwany mangan hutniczy wykazujący 45—50% Mn, przy łącznym uzysku podstawowego składnika w tych produktach w granicach 82—93%. Straty w odrzucanych stałych odpadach wynoszą wtedy 7—18%, podczas gdy przy obecnie prowadzonej, prymitywnej przeróbce na drodze: kruszenia rudy — urobku

3

do ziaren $\phi = \text{ca } 20 \text{ mm}$, odmywania w płuczkach wodnych drobnoziarnistych związków manganu i spiekania otrzymywanych koncentratów, dochodzą lub przekraczają 70%.

Sposób według wynalazku polega na tym, że rudę — urobek manganowy przegrzewa się w temperaturze do 500°C, kruszy do ziaren $\phi_{\text{max.}} = 1,0\text{--}1,5 \text{ mm}$ i rozdziela w polu magnetycznym o natężeniu $H_{\text{max.}} = 3000 \text{ Oe}$. Frakcję magnetyczną, zawierającą do 40% Fe_2O_3 i ca 8% Mn, odrzuca się jako odpad, natomiast niemagnetyczną część rudy poddaje się prażeniu w temperaturach 950—1050°C, schładza, miesza w wodzie i rozfrakcjonuje mieszaninę wodną w hydrocyklonach o średnicach 60—80 mm przy nadciśnieniu poniżej 1 kg/cm².

Drobnoziarnisty osad przelewowy, składający się głównie z Mn_3O_4 , odwadnia się, suszy i pieka w temperaturach 1200—1300°C na mangan hutniczy, stanowiący pierwszy produkt użyteczny. Gruboziarnisty, wilgotny osad wylewowy poddaje się ekstrakcji tlenkami azotu, które znajdują się w obiegu kołowym i uzyskuje stężone roztwory azotanu manganowego. Roztwory te z kolei, po odparowaniu i termicznym rozkładzie w temperaturach 300—400°C, dostarczają drugi użyteczny produkt — aktywny dwutlenek manganu oraz wyżej wymienione recyrkulujące tlenki azotu — NO_2 .

Z procesu ekstrakcji usuwa się nierozpuszczalny materiał skalny o zawartości 0,2—0,5% Mn, jako odpad stały.

Przedstawiany proces wzbogacania nie przewidywa odpadowych ścieków, ponieważ wszystkie wody a nawet para wodna znajdują się w obiegach recyrkulacyjnych.

Do ekstrakcji gruboziarnistych frakcji pocyklonowych można wykorzystać również odpadowe, poabsorpcyjne tlenki azotu — NO z produkcji kwasu azotowego, a następnie po termicznym rozkładzie wylugowanego azotanu manganowego skierować te tlenki do ponownego wytwarzania samego kwasu.

Przykład: Rudę manganową o składzie i własnościach jak wyżej, przegrzewa się do temperatury 500°C gazami spalinowymi pochodzącymi z operacji prażenia niemagnetycznej frakcji rudy oraz ze spiekania drobnoziarnistych frakcji pocyklonowych. Przegrzaną rudę kruszy się do ziarna o grubości 1,00 mm a po tym przeprowadza się na sucho magnetyczną separację w polu o natężeniu 2500 Oe. Ze względu na silne przerozsty związków manganu z krzemionką stosuje się pola o słabym natężeniu w celu wydzielenia z rudy wyłącznie odwodnionych związków żelaza. Z operacji tej usuwa się jako odpad frakcję magnetyczną, zawierającą około 30% Fe_2O_3 i około 7,8% Mn, natomiast część niemagnetyczną poddaje się prażeniu w temperaturze 1000°C, następnie miesza z wodą w stosunku wagowym: faza stała (ciecz = 1:6 i rozdziela w hydrocyklonach o wymiarach 60 mm) przy nadciśnieniu wynoszącym średnio 0,5—0,7 kg/cm².

Proces prażenia doprowadza wszystkie tlenkowe związki manganu do jednorodnej postaci — Mn_3O_4 — i rozluźnia wybitnie ich powiązania z płoną

4

ską, podczas gdy późniejsze mieszanie z wodą oraz siły odśrodkowe w hydrocyklonach, odrywają drobnoziarnisty Mn_3O_4 od grubych ziarn rudy i przenoszą go wraz z cieczą w znacznych ilościach do frakcji przelewowej. Gruboziarnista frakcja krzemionkowa, zawierająca jeszcze 12—18% Mn, opuszcza hydrocyklony w dolnym wylewie.

Frakcję przelewową odwadnia się na filtrach, suszy i przekazuje do spiekania w temperaturze 1200°C celem nadania pierwszemu końcowemu produktowi właściwej odporności mechanicznej wymaganej przez hutnictwo. Produkt ten o konsystencji szkliva zawiera średnio 48% Mn i stanowi poszukiwany surowiec dla uszlachetniania stali. Wodę z dekantacji i filtracji zawraca się do operacji lasowania.

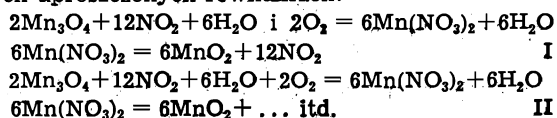
Gruboziarnista frakcja wylewowa odcieka samorzutnie. Zawiesiny odciekowe skierowuje się do hydrocyklonów dla ponownego rozdzielenia, natomiast wilgotną masę „krzemomanganu” przetransportowuje się do wież absorpcyjnych, gdzie następuje jej trawienie obiegowymi tlenkami azotu — NO_2 .

Zawarty w postaci rozluźnionych (dzięki prażeniu) przerostów Mn_3O_4 reaguje z tlenkami azotu przy umiarkowanym dodatku powietrza oraz pary wodnej i wytwarza wysoce higroskopijny związek — azotan manganawy, który samorzutnie spływa do dolnych komór wież absorpcyjnych. Roztwory azotanu manganowego poddaje się najpierw odparowywaniu, a suchą pozostałość rozkłada termicznie w temperaturach 340°—360°C.

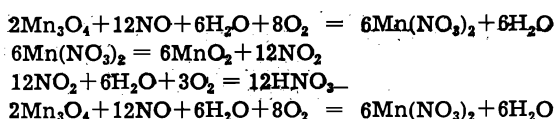
Rezultatem tego rozkładu jest drugi cenny produkt końcowy — aktywny dwutlenek manganu o zawartości około 96% MnO_2 oraz tlenki azotu, które zawraca się w obiegu kołowym do ponownej ekstrakcji.

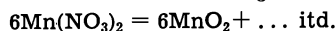
Energii cieplnej dla procesu odparowania i rozkładu $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ dostarczają gazy spalinowe z operacji spiekania drobnoziarnistej frakcji pocyklonowej. Odpadowy produkt krzemionkowy, zawierający 0,2—0,5% Mn, usuwa się okresowo z wież absorpcyjnych po zakończeniu ekstrakcji i przemyciu wytrawionych mas kondensatem wodnym, otrzymanym z operacji odparowania azotanu manganowego i osuszenia frakcji przelewowej.

Przebieg ekstrakcji można ująć w następujących uproszczonych równaniach:



A w przypadku zastosowania odpadowych gazów absorpcyjnych z produkcji kwasu azotowego dla późniejszego ponownego wytwarzania tego kwasu obok MnO_2 :





W praktycznym wykonawstwie należy się liczyć z pewnymi stratami tlenków azotu znajdujących się w obiegu jak i wody. Dlatego doprowadza się okresowo niewielkie ilości kwasu azotowego do wień absorpcyjnych oraz wody świeżej do operacji lasowania przeprażonej niemagnetycznej frakcji rudy.

Z 1 tony surowej rudy manganowej o zawartości ca 20—24% Mn otrzymuje się po przeróbce według przedstawionego sposobu następujące ilości produktów użytecznych:

aktywny dwutlenek manganu — 200—220 kg
mangan hutniczy — 180—200 kg.

Uzysk podstawowego składnika w tych produktach wynosi ca 90,5%, przy czym na mangan hutniczy przypada około 40,5% a na dwutlenek manganu ca 50%.

W odpadach stałych otrzymuje się: frakcję magnetyczną rudy o zawartości około 7,8% Mn w ilości około 80—90 kg oraz krzemionkę poekstrakcyjną o zawartości około 0,2—0,5% Mn w ilości około 380—440 kg. Straty przegrzewań, prażeń i spieków rudy wahają się w granicach 10—14%.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wzbogacania niskoprocentowych rud manganowych o silnych przerostach ze składnikami skalnymi, **znamienny tym**, że rudę manganową przegrzewa się do temperatury 500°C, rozdrabnia do 1—1,5 mm, oddziela w słabym polu magnetycznym na sucho związki żelaza jako odpad, praży niemagnetyczną frakcję rudy w temperaturach 950—1050°C, następnie przeprażoną frakcję miesza się z wodą i rozdziela w hydrocyklonach o średnicach 60—80 mm, po czym otrzymany gruboziarnisty osad wylewowy poddaje się ekstrakcji recykulującymi tlenkami azotu i uzyskuje przez termiczny rozkład wylugowanego azotanu manganowego aktywny dwutlenek manganu jako produkt użyteczny o zawartości ponad 95%

MnO_2 , a jednocześnie usuwa jako odpad wyekstrahowane, nierozpuszczalne substancje skalne, natomiast drobnoziarnisty osad przelewowy odwadnia się, suszy i w końcu spieka w temperaturach 1200—1300°C uzyskując jako produkt użyteczny — mangan hutniczy o zawartości 45—50% Mn.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że przegrzaną i rozdrobnioną rudę rozdziela się w polu magnetycznym o natężeniu do 3000 Oe w celu eliminacji związków żelaza, podczas gdy związki manganu pozostają w frakcji niemagnetycznej.
3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że mieszaninę przeprażonej, niemagnetycznej frakcji z wodą rozdziela się w hydrocyklonach o średnicy 60—80 mm przy nadciśnieniu nie przekraczającym 1 kg/cm² przez co otrzymuje w wylewie gruboziarniste osady złożone przede wszystkim z rozluźnionych przerostów manganokrzemionkowych, natomiast w drobnoziarnistym przelewie głównie Mn_2O_3 z niewielkimi domieszkami materiałów skalnych.
4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że ekstrakcję Mn z gruboziarnistych, wylewowych frakcji pocyklonowych przeprowadza się recykulującymi w tej operacji tlenkami azotu — NO_2 z dodatkiem powietrza i pary wodnej, które otrzymuje się przez termiczny rozkład wylugowanego $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ w temperaturach 300—400°C, przy czym z rozkładu tego uzyskuje się wysoko wartościowy produkt — aktywny MnO_2 o zawartości ponad 95% MnO_2 oraz wyżej wymienione tlenki azotu zawracane w obiegu kołowym do ponownej ekstrakcji.
5. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że do ekstrakcji gruboziarnistych frakcji pocyklonowych stosuje się odpadowe poabsorpcyjne tlenki azotu — NO z produkcji kwasu azotowego dzięki czemu po termicznym rozkładzie wylugowanego $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ uzyskuje się aktywny MnO_2 oraz tlenki — NO_2 , z których wytwarza się dodatkowe ilości kwasu azotowego — HNO_3 .