

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

49946

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 06. II. 1963 (P 100 691)

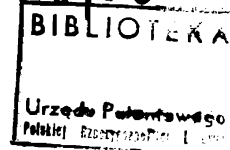
Pierwszeństwo: _____

Opublikowano: 26. XI. 1965

Kl. 40 a, 47/00

MKP C 22 b

UKD



Współtwórcy wynalazku: Wieńczysław Kuczyński, Jerzy Wojcieszek

Właściciel patentu: Instytut Nawozów Sztucznych, Tarnów (Polska)

Sposób odzyskiwania związków manganu z niskoprocentowych surowców manganowych

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób odzyskiwania związków manganu z niskoprocentowych surowców manganowych przez prażenie tych surowców, schładzanie ich wodą, a następnie rozdzielanie mieszaniny wyprażonych surowców i wody w polu magnetycznym lub w hydrocyklonach i zადawanie otrzymanych koncentratów 10—20% kwasem siarkowym.

Znane dotychczas metody wzbogacania rud manganowych mogą być stosowane do takich rud, w których związek manganu stanowi składnik podstawowy, występujący w ustalonej krystalograficznie i chemicznie postaci, zaś głównym zanieczyszczeniem jest krzemionka. Rudy te, po odpowiednim rozdrobnieniu i szlamowaniu w celu usunięcia frakcji ziaren poniżej 0,02 mm, wzbogaca się na drodze np. mokrej, wielostopniowej flotacji przy stosowaniu kolektorów typu anionowego i kationowego, rozdziela w procesach hydrosedymtacji np. w strumieniu wody.

Z tak wzbogaconego surowca związki manganu można wydzielać na drodze chemicznej. Oddzielone w tym procesie frakcje ziaren poniżej 0,02 mm, zanieczyszczone zwykle substancjami gliniastymi oraz drobnoziarnistą krzemionką, stanowią bezużyteczny odpad. W przypadku złóż, w których związki manganu występują w kilku odmianach słabo zdefiniowanych krystalograficznie i w różnej postaci chemicznej a ponadto w dużym rozdrobnieniu, zawodzą metody klasyczne takie jak np.: flo-

2

tacja, rozdział w polu magnetycznym czy elektrycznym, separacja w polu sił odśrodkowych czy grawitacyjnych.

Również przemysłowe surowce odpadowe — najczęściej szlamy, w których zawartość manganu wynosi poniżej 30%, ze względu na zróżnicowane właściwości fizyczne i chemiczne występujących w nich związków manganu nie nadają się do bezpośredniego wzbogacania metodami klasycznymi. W wyjątkowych przypadkach i przy znacznych zawartościach manganu, np.: powyżej 50%, szlamy takie wprost po wstępnej aglomeracji znajdują zastosowanie w hutnictwie jako dodatek uszlachetniający przy wytopie stali.

Najczęściej jednak są one jako biologiczne trucziny oddzielnie hałdowane i stanowią uciążliwy balast dla produkcji przemysłowej.

Znana jest np. kopalina zawierająca: dwutlenku manganu 13—15%, tlenku manganu względnie braunitu, hausmanitu, rodochrozytu 5—6%, węgla wapnia 43—45%, krzemionki 24—25% oraz trójtlenku żelaza 7—8%, której przerób do związków manganu klasycznymi metodami, wymienionymi wyżej jest nieekonomiczny. Przeprowadzone badania rentgenograficzne tej rudy wskazują na istnienie w niej piroluzytu oraz szeregu trudnych do zidentyfikowania form pseudó- lub kryptokrystalicznych o znacznym uwodnieniu jak braunit, wad i inne.

Wymienione tlenki manganu stanowić mogą na-

muł osiadły na podłożu wapniowym, przechodzący przez sito o średnicy oczek 0,075 mm w ilości 80% wraz z innymi składnikami.

Stwierdzono, że wyżej wymienioną kopalinę jak też szlamy manganowe można bez trudności wzbogacić i uzyskać cenne związki manganu, jeżeli surowiec przed rozdzielaniem go metodami klasycznymi jak na drodze rozdzielania w polu magnetycznym lub w hydrocyklonach podda się najpierw prażeniu. Prażenie prowadzi się w temperaturze 900–1000°C. W warunkach tych mangan, który występuje w surowcu w postaci różnych związków zostaje przeprowadzony wyłącznie w jeden związek a mianowicie w Mn_2O_3 , co umożliwia następnie łatwe jego oddzielenie od pozostałych składników. Ponadto w podanej temperaturze następuje spalanie substancji organicznych jak też rozkład węglanów na tlenki. Surowiec po wyprażeniu chłodzi się następnie przez zalanie go wodą, a potem rozdziela w polu magnetycznym lub w hydrocyklonach, na część bogatą w mangan i pozostałość stanowiącą inne składniki surowców.

Tak wytworzony koncentrat przetwarza się na drodze chemicznej na związki manganu. Gdy rozdział prowadzi się w polu magnetycznym, schłodzoną mieszaninę wyprażonej rudy i wody rozdrabnia się na mokro do średnicy ziaren $\phi_{max} = 0,5 - 0,75$ mm, po czym poddaje działaniu pola magnetycznego o natężeniu $H = 6000 - 9000$ Oe. Otrzymuje się dwie frakcje, magnetyczną, składającą się z tlenków żelaza i tlenków manganu oraz niemagnetyczną, zawierającą zwykle wodorotlenek wapnia i krzemionkę.

Rozdziału mieszaniny wyprażonej rudy i wody, po rozdrobnieniu na mokro do wielkości ziaren o średnicy $\phi_{max} = 0,2 - 0,3$ mm, można sposobem według wynalazku dokonać również w 2 hydrocyklonach najpierw w hydrocyklonie o średnicy większej, a następnie w hydrocyklonie o średnicy mniejszej. W tym celu mieszaninę wyprażonej i rozdrobnionej rudy z wodą kieruje się pod ciśnieniem około 1 kg/cm² do hydrocyklonu o średnicy 80–100 mm.

Dolny osad wylewowy stanowi koncentrat, natomiast frakcję przelewową — górną — przetłacza się pod ciśnieniem do drugiego hydrocyklonu np. o średnicy 30–50 mm, z którego otrzymany dolny osad wylewowy jest dalszą częścią koncentratu. Otrzymane w pierwszym i drugim hydrocyklonie koncentraty manganowe miesza się ze sobą.

Osady magnetyczne ewentualnie koncentraty manganowe otrzymane w hydrocyklonach, zadaje się 10–20%-owym kwasem siarkowym w temperaturze 60–80°C aż do osiągnięcia końcowego i stałego odczynu mieszaniny $pH \leq 1$. Mieszaninę poreakcyjną filtruje się. Osad składa się głównie z dwutlenku manganu, roztwór zawiera siarczan żelazawy i siarczan manganawy.

Roztwór zobojętnia się wapnem do wartości pH około 5–7, a następnie przedmuchiwa go gorącym powietrzem w celu utleniania żelaza dwuwartościowego do trójwartościowego i wytrącenia w postaci wodorotlenku żelazowego. Przedmuchiwanie powietrzem można prowadzić również po uprzednim usunięciu wytrąconego wapnem $CaSO_4$. W sedy-

mentującym osadzie znajduje się również część jonów wapniowych wypadających jako gips.

Roztwór zawiera przede wszystkim siarczan manganawy. Z roztworu tego po odparowaniu otrzymuje się krystaliczny czterowodny siarczan manganawy stosowany jako mikronawóz. Podgrzane ługi pokrystaliczne po krystalizacji czterowodnego siarczanu manganawego stosuje się do przemysłu osadu dwutlenku manganu na filtrze, po czym przesącz łączy się z roztworem siarczanu żelazawego i siarczanu manganawego, z których otrzymuje się czterowodny siarczan manganawy.

Otrzymany w sposobie według wynalazku roztwór siarczanu manganawego może służyć do rozcieńczenia kwasu siarkowego używanego do rozkładu fosforytów w produkcji superfosfatu w celu wprowadzenia pośrednio mikroelementu do nawozów fosforowych. Osad dwutlenku manganu przemysłu osadu dwutlenku manganu na filtrze wspomnianymi wyżej ługami pokrystalicznymi, następnie gorącą wodą, a w końcu zobojętnia 3%-owym roztworem amoniaku i suszy w temperaturze około 80°C. Otrzymuje się aktywny dwutlenek manganu, stanowiący pełnowartościowy surowiec np. do produkcji ogniwi, baterii itd.

Sposób według wynalazku pozwala na opłacalne otrzymywanie związków manganu z niskoprocenowych złóż manganowych oraz z różnych szlamów zawierających mangan i nie wymaga stosowania kosztownych i skomplikowanych urządzeń.

Przykład. Kopalinę manganową w ilości 100 kg, o składzie: 13–15% dwutlenku manganu, 5–6% tlenku manganu względnie braunitu, hausmanitu, rodochrozytu, 43–45% węglanu wapnia, 24–25% krzemionki, 7–8% trójtlenku żelaza, prażono w temperaturze 950°C w ciągu 1 godziny. Bezpośrednio po wyprażeniu zalano ją wodą w celu ochłodzenia i przekształcenia tlenku wapnia w wodorotlenek, a następnie rozdrobniono na mokro do wielkości ziaren o średnicy $\phi_{max} = 0,5 - 0,75$ mm. Wodną zawiesinę roztartego, przeprażonego surowca poddawano rozdziałowi w polu magnetycznym o natężeniu $H = 7000 - 7500$ Oe na frakcję magnetyczną i niemagnetyczną.

Frakcję magnetyczną ogrzaną do temperatury 60–80°C zadano rozcieńczonym, 18%-owym kwasem siarkowym aż do silnie kwaśnego odczynu ($pH < 1$), mieszaninę poreakcyjną odfiltrowano, a osad dwutlenku manganu przemyto na filtrze najpierw ługami pokrystalicznymi po krystalizacji czterowodnego siarczanu manganawego, potem trzykrotnie gorącą wodą, a następnie jednorazowo 3%-owym roztworem amoniaku.

Następnie osad wysuszono w temperaturze około 80°C. Roztwór pofiltracyjny potraktowano wapnem do wartości $pH = 5 - 7$ i napowietrzano go w ciągu około 15 minut gorącym powietrzem. Wytrącony osad gipsu i wodorotlenku żelazowego odfiltrowano a pozostały roztwór podgęszczono na drodze odparowywania do pojawienia się pierwszych kryształów, po czym schłodzono go do temperatury otoczenia. Wykryształował czterowodny siarczan manganawy.

Ługi pokrystaliczne otrzymywane przy tym zwracano po podgrzaniu do procesu przemysłu

osadu dwutlenku manganu przed stosowaniem gorącej wody. Roztwór siarczanu manganowego, po neutralizacji wapnem do wartości $\text{pH} = 5-7$, można również oddzielić przez filtrację lub dekantację od wytrąconego gipsu, a następnie dopiero utleniać gorącym powietrzem w celu wytrącenia samego wodorotlenku żelazowego. W ten sposób odzyskuje się po wysuszeniu około 9 kg wodorotlenku żelazowego z nieznacznym dodatkiem gipsu, jako dalszy użyteczny produkt. Otrzymywany wodorotlenek żelazowy może służyć np. jako surowiec wyjściowy do produkcji pigmentów nieorganicznych.

W sposób podany w przykładzie, otrzymano ze 100 kg manganowej kopaliny 9,7–10,5 kg aktywnego dwutlenku manganu o zawartości 83–85% czystego MnO_2 oraz 25–26 kg czterowodnego siarczanu manganowego. Uzysk manganu z rudy w tych pełnowartościowych produktach wynosił średnio 88–94%. Podobne wyniki uzyskano przy stosowaniu do rozdzielu w miejsce pola magnetycznego kaskady cyklonowej, z tym jednak, że rudę po prażeniu rozdrobniono na mokro do wielkości ziaren $\varnothing_{\text{max}} = 0,2-0,3 \text{ mm}$. W obu przypadkach frakcje niemagnetyczne i przelewowe pocyklonowe stanowią odpad.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób odzyskiwania związków manganu z niskoprocentowych surowców manganowych na drodze wzbogacania tych surowców w mangan przy użyciu pola magnetycznego lub hydrocyklonów a następnie przez wydzielanie związków manganu na drodze przemian chemicznych, **znamienny tym**, że surowiec manganowy uprzednio praży się w temperaturze 900–1000°C w ce-

lu przeprowadzenia związków manganu w Mn_2O_3 , po czym zalewa wodą, chłodzi, rozdrabnia i rozdziela na mokro w polu magnetycznym o natężeniu $H = 6000-9000 \text{ Oe}$ odbierając niemagnetyczną frakcję oraz frakcję magnetyczną, stanowiącą koncentrat manganowy lub rozdziela w hydrocyklonach odbierając koncentrat manganowy i pozostałość, po czym koncentraty traktuje się 10–20%-owym kwasem siarkowym w temperaturze 60–80°C doprowadzając pH roztworu do wartości ≤ 1 , mieszaninę reakcyjną odsącza się uzyskując osad zawierający głównie MnO_2 , zaś z przesączu po zobojętnieniu go wapnem do wartości $\text{pH} = 5-7$ i przedmuchaniu powietrzem w celu wytrącenia wodorotlenku żelazowego, wydziela się czterowodny siarczan manganawy na drodze odparowania roztworu.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że wyprażony surowiec manganowy przed rozdzielaniem go w polu magnetycznym rozdrabnia się do ziaren o średnicy najwyżej 0,5–0,75 mm.
3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że wyprażony surowiec manganowy przed rozdzielaniem go w hydrocyklonach rozdrabnia się do ziaren o średnicy najwyżej 0,2–0,3 mm.
4. Sposób według zastrz. 3, **znamienny tym**, że rozdział prowadzi się w dwóch hydrocyklonach stosując najpierw hydrocyklon o średnicy 80–100 mm, a następnie o średnicy 30–50 mm, przy czym z pierwszego hydrocyklonu jako koncentrat odbiera się dolny osad wylewowy, natomiast górną frakcję przelewową w celu wzbogacenia jej w mangan przetłacza się do drugiego hydrocyklonu, z którego dolny osad wylewowy odbiera się jako pozostałą część koncentratu.