



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

197 385

(11) (B1)

(61)

(23) Výstavná priorita
(22) Prihlášené 01 08 73
(21) PV 546B-73

(51) Int. Cl.³ C 22 B 47/00

(40) Zverejnené 31 08 79
(45) Vydané 01 6 82

(75)
Autor vynálezu SEHNÁLEK FRANTIŠEK doc. ing. CSc. a KUFFA TARZÍCIUS ing. CSc., KOŠICE

(54) Spôsob výroby bezuhlíkatého mangánu

1

Vynález sa týka spôsobu výroby vezulíkatého mangánu zo surovín obsahujúcich mangán vo forme kovovej, kysličníkovej alebo karbonátovej, v ktorých sú ako nečistoty prímеси uhlíka, kysličníkov železa, hliníka, kremíka, alkalických kovov a žieravých zemín, ktoré sa spracovávajú chloráciou za tepla a mangán sa elektrolyticky získava z kondenzátu chloridu mangánatého. Postup, podľa vynálezu, je vhodný predovšetkým pre získavanie mangánu z chudobných mangánových rúd, hutníckych trosiek a prachov, v ktorých sa nachádza mangán v množstve väčšom ako 10 % hmotnostných.

V americkom patentovom spise č. 2752299 sa popisuje spôsob výroby kovového mangánu a feromangánu z rúd a trosiek neobsahujúcich uhlík a alkalické kysličníky. Takýto materiál sa chlórúje plynným chlóróm pri teplotách 315 až 700 °C, za účelom tvorby a odsublímovania chloridu železnatého. Potom sa pri teplotách nad 800 °C použije ako druhé chloračné činidlo plynný suchý chlorovodík. Vzniklý chlorid mangánatý odsublímujú a po jeho kondenzácii sa z neho získava kovový mangán elektrolýzou taveniny chloridu mangánatého. Pri tejto elektrolýze sa necháva cez taveninu prebublávať vodí, aby sa získal suchý chlorovodík pro druhý stupeň chlorácie. Pri výrobe feromangánu sa časť prítomného železa vo vsádzke prevedie pomocou plynného chlorovodíka na chlorid železnatý, ktorý po odprchaní kondenzuje spolu s chloridom manganatým. Táto zmes chloridov sa elektrolyzuje v roztavenom stave za

197 385

vzniku feromangánu.

Spracovanie mangánových surovín, obsahujúcich aj uhlík a alkalické kysličníky, je popísané tiež v americkom patentovom spise č. 2877110, ktorý popisuje nízkoteplotnú chloráciu mangánových surovín plynným chlórrom. V prvej fáze procesu sa železo prevedie na chlorid železitý pri teplotách do 500 °C. Ďalej pri teplotách maximálne do 650 °C odsublimuje vzniklý chlorid železitý a súčasne sa vytvorí chlorid mangánatý. Celý proces pozostáva z nasledovného vylúženia vzniklých chloridov v horúcej vode a ich oddelenia od nerozpustného zvyšku filtráciou. Odparením filtrátu a sušením vykryštalizovaných chloridov sa získa medzi-produkt, vhodný pre elektrolyzu. Chlór, získaný pri elektrolyze, sa vracia späť na chloráciu. Popísaný postup je veľmi výhodný pre spracovanie materiálov, obsahujúcich značné množstvá kysličníkov alkalických kovov a žieravých zemín, ktorých obsah je roz medzí od 20 do 40 % hmotnostných.

K nedostatkom prvého spôsobu patrí predovšetkým znečistenie mangánového produktu železom, ktorého zdroje majú príčinu v použití chloračného činidla plynného chlorovodíka, ktorým sa zvyškové železo prevedie na chlorid železnatý s prchavosťou len o málo prevyšujúcou prchavosť chloridu mangánateho. Pri uvedenom spôsobe sa tiež uvažuje diskontinuálna technológia so značnými tepelnými stratami pri uvažovanom nepriamom ohreve suroviny a v poslednom rade tu pristupuje nutnosť dodávky značných množstiev plynného chlóru a vodíka, čo nutne vyplýva na ekonomiku takeho postupu.

K nedostatkom nasledovných uvedených postupov patrí nepriamy ohrev suroviny, nutnosť dodávky chlóru na tvorbu chloridu železitého, diskontinuálnosť technológie, nákladná filtrácia a odparovanie veľkého množstva filtrátu, znečistenie produktu oxidmi mangánu, ktoré vznikajú pri odstraňovaní kryštalickej vody z chloridu mangánateho a tiež nie príliš vysoká účinnosť získavania mangánu, ktorá je podmienená lúžením v značne zriedených roztokoch, čím môže dochádzať k hydrolýze chloridu mangánateho na nerozpustný hydroxid.

Uvedené nedostatky odstraňuje spôsob výroby bezulíkatého mangánu zo surovín, obsahujúcich mangán vo forme kovovej, kysličníkovej alebo karbonátovej, v ktorých sú ako nečistoty prímеси uhlíka, kysličníkov železa, hliníka, kremíka, alkalických kovov a žieravých zemín podľa vynálezu, ktorého podstata spočíva v tom, že na surovinu vysušenú, predpraženú a vyhriatu na 950 až 1000 °C sa pôsobí chloračnou atmosférou s obsahom chlóru od 70 do 99,99 % objemových a kyslíka od 0,01 do 30 % objemových pri teplote chlorácie 900 až 950 °C. Pary chloridu mangánateho a chloridu železitého sa vedú na frakčnú kondenzáciu, čím sa docíli dokonalé oddelenie železa od mangánu. Kondenzát chloridu mangánateho je najvhodnejšie získavať pri teplotách kondenzátora od 450 do 550 °C, keď je najmenej znečistený železom, a keď obsah železa je nižší ako 1%. Uvedený spôsob umožňuje kontinuálne oddelenie chloridu mangánateho od chloridu železitého, ktorý po skondenzovaní pri teplotách pod 100 °C sa oxiduje známym postupom na kysličník železitý. Chlór z rozkladu chloridu

železitého a z elektrolyzy chloridu manganatého sa vracia späť na chloráciu spolu s upravenou výstupnou atmosférou s obsahom kyslíka od 0,01 do 30 % objemových.

Chlorácia surovín v atmosfére s reguláciou parciálneho tlaku kyslíka a chlóru umožňuje potlačiť konverziu kysličníka horenatého na jeho chlorie, ktorý v značnej miere znečisťuje manganový kondenzát. Vhodný parciálny tlak kyslíka je možné stanoviť na základe zloženia suroviny a teploty chlorácie. Popísaným postupom sa pri teplotách chlorácie od 900 do 950 °C a s obsahom kyslíka od 0,01 do 30 % objemových dosahujú 95 až 98 % účinnosti prevodu mangánu do kondenzátu. Napríklad pri chlorácii rudy v zložení: 15,3 % mangánu; 3,5 % železa; 12,3 % kysličníka vápenatého; 18,3 % kysličníka kremičitého; 6,7 % kysličníka hlinitého a 3,7 % kysličníka horečnatého vše v % hmotnosti pri teplote 1000 °C a v atmosfére s obsahom 90,6 % účinnosť odprchania mangánu. Po jeho frakčnej kondenzácii pri teplote 500 °C sa získal čistý kondenzát chloridu manganatého s obsahom 0,9 % hmotnostného železa. Prítomnosť horčíka nebola analyticky dokázaná.

V inom prípade bola realizovaná dechlorácia chloračného zvyšku zloženia: 29,4 % chloridu vápenatého; 43,8 % kysličníka kremičitého; 16 % kysličníka hlinitého a 8,8 % chloridu horečnatého tak, že na neho bolo pri teplote od 900 do 100 °C v protiprúde pôsobené rozkladnou atmosférou, ktorej zloženie na vstupe bolo 30 objemových % vodnej pary a 70 objemových % vzduchu pri vstupnej teplote 90 °C. Hydrolýzou chloridov sa zloženie atmosféry zmenilo tak, že po výstupe zo zariadenia obsahovala 12 objemových % HCl; 18 objemových % H₂O; zvyšok vzduch pri teplote 780 °C. Dechlorovaný pevný zvyšok obsahoval 1,92 % chloridov. Získaná plynná zmes HCl, vody a vzduchu bola vedená do zariadenia, v ktorom bol umiestnený zrnitý predohriaty východiskový manganový materiál. Prehánaním atmosféry z dechlorácie cez tento materiál sa znížil jej obsah HCl na 3,1 objemového %.

Spôsob výroby bezuhlíkatého mangánu je realizovateľný ako kontinuálny technologický cyklus, ktorý pozostáva z 3 dielčích etáp spracovania manganovej suroviny. V prvej dochádza k protiprúdnemu preamemu ohrevu vsádzky na teplotu 1000 °C s použitím plynného alebo tekutého paliva. V tejto etape dochádza k sušeniu, dekarbonizácii, predchlorácii a k oxidačným reakciám vo vsádzke. V druhej etape je predohriata surovina protiprúdnne chlороvaná chloračnou atmosférou v intervale teplot 800 až 950 °C, kde dochádza k odparovaniu chloridov, mangánu a železa, ktoré sa odvádzajú z miesta najvyššej teploty na frakčnú kondenzáciu. V tretej etape sa vychlороvaný materiál protiprúdnne ochladzuje vlhkým vzduchom, keď dochádza k rozkladu chloridov alkalických kovov a žieravých zemín za vzniku chlороvódika, ktorý sa využíva na predchloráciu čerstvej suroviny. Takýmto postupom sa získa materiál, použiteľný v stavebníctve a straty chlороčného činidla sú minimálne.

P R E D M E T V Y N Á L E Z U

1. Spôsob výroby bezuhlíkatého mangánu zo surovín, obsahujúcich mangán vo forme kovovej,

kysličníkovéj alebo karbonátovéj, v ktorých sú ako nečistoty prímеси uhlíka, kysličníkov železa, hliníka, kremíka, alkalických kovov a žieravých zemín, ktoré sa spracovávajú chloráciou za tepla a mangan sa elektrolyticky získava z kondenzátu chloridu manganového, vyznačujúci sa tým, že na surovinu, vysušenú, predpraženú a vyhriatu nad 950 až 1000 °C sa posobí chloračnou atmosférou s obsahom chlóru od 70 do 99,99 % objemových a kyslíka od 0,01 do 30 % objemových pri teplote chlorácie 900 až 950 °C.

2. Spôsob podľa bodu 1, vyznačujúci sa tým, že chloračný výpražok sa ochladzuje v atmosfére vlhkého vzduchu a získaná plynná zmes sa vracia späť na chloráciu za tepla čerstvej suroviny pri jej ohreve.