



[B] (11) **KUULUTUSJULKAISU** 65815  
**UTLÄGGNINGSSKRIFT**

C (45) Patentti myönnetty 10 07 1981  
Patent meddelat

(51) Kv.lk.<sup>3</sup>/Int.Cl.<sup>3</sup> C 22 B 47/00, 19/22

**SUOMI—FINLAND**

**(FI)**

**Patentti- ja rekisterihallitus**  
**Patent- och registerstyrelsen**

|                                                                                            |          |
|--------------------------------------------------------------------------------------------|----------|
| (21) Patentihakemus — Patentansökan                                                        | 761659   |
| (22) Hakemispäivä — Ansökningsdag                                                          | 09.06.76 |
| (23) Aikupäivä — Giltighetsdag                                                             | 09.06.76 |
| (41) Tulut julkaiksi — Blivit offentlig                                                    | 10.01.77 |
| (44) Nähtävölkäpanon ja kuul.julkaiseen pvm. —<br>Ansökan utlagd och utskriften publicerad | 30.03.84 |
| (32)(33)(31) Pyydetty etuoikeus — Begärd prioritet                                         | 09.07.75 |
| 03.05.76 USA(US) 594278, 682442                                                            |          |

- (71) Newmont Exploration Limited, 44 Briar Ridge Road, Danbury, Connecticut, USA(US)
- (72) Leonard Harris, Cos Cob, Connecticut, Alfred Kenneth Hanson, Jr., Danbury, Connecticut, USA(US)
- (74) Berggren Oy Ab
- (54) Menetelmä mangaanin poistamiseksi metallia sisältävistä liuoksista -  
Förfarande för avlägsnande av mangan ur metallhaltiga lösningar

Liiallinen mangaani metalleja sisältävissä liuoksissa kuten metalli-  
uutteissa, joita on määrää käsitellä elektrolyysimenettelyillä metallien  
talteenottamiseksi, on aiheuttanut ongelmia, kuten pienentyneitä vir-  
tanyötötsuhteita halutun metallin elektrolyyttisen talteenoton aikana  
katodeilla ja mangaanin saostumista anodeille sekä talteenotettujen  
metallien huonoja fysikaalisia ja kemiallisia ominaisuuksia.

Tämä mangaani ja sen liuoksiin keraäntymisen ja halutun metallin saos-  
tumisen ongelma on voitettu jossain määrin elektrolyysilaitoksissa  
käyttämällä reaktiokykyisempää anodia tai laskemalla osa liuoksesta  
pois neutraloitavaksi ja halutun metallin erottamiseksi kemiallisella  
saostuksella ennen jatkokäsittelyä. Niinpä esimerkiksi sinkin elektro-  
lyyttisessä talteenotossa kemiallisia lyijyanodeja on käytetty norma-  
alien lyijy/hopealejeerinkianodien sijasta. Muita yrityksiä voittaa  
ongelmat ovat menetelmä puhdistaa mangaanisaostuma anodeilta ja ken-  
noilta useammin, mikä on kallista ja aikaavievää erityisesti silloin,  
kun suuria mangaanimääriä on liuennut nesteeseen. Sitä paitsi joissa-  
kin menettelyissä, jotka koskevat mangaanin poistoa, tapahtuu mangaanin

poistovaiheen aikana sen metallin merkittävien määrien ei-toivottua poistoa tai häviötä, joka halutaan saada talteen.

Mitä tulee erityisesti sinkin talteenottoon elektrolyysillä, tämä elektrodien mangaanisaastumisongelma pahenee, kun "Jarosite-prosessia" käytetään sinkin talteenotossa. "Jarosite-prosessi" on hyvin tunnettu raudanpoistoprosessi, jota käytetään erittäin happaman uuton jälkeen, joka voi lisätä sinkin talteensaantia pasutetuista sulfidirikasteista elektrolyyttisellä sinkkiprosessilla. Sikäli kuin on saatu selville pasutetulle sinkkirikasteelle suoritetaan voimakas rikkihappouute, jota seuraa käsittely käyttäen mieluummin ammoniumionia raudan saostamiseksi sinkkisulfaattiliuoksen saamiseksi, joka on vapaa raudasta, ja hyvin pienin sinkkihäviöin. Tällaisen erittäin happaman uuton yhteydessä esiintyy jopa lisää pasutetussa sinkkisulfidirikasteessa olevan mangaanin liukenemista, mikä aiheuttaa lisääntyneitä elektrodien likaantumisen ja halutun sinkin saostumisen ongelmia sinkin elektrolyyttisen talteenoton aikana.

Tämä keksintö tarjoaa käytettäväksi menetelmän liukoisten mangaani-ionien poistamiseksi liukenemattomana gamma-mangaanidioksidina sinkkisulfaattia sisältävistä liuoksista ilman liiallista sinkkihäviötä, joka halutaan saada talteen, erityisesti mitä tulee mangaanin poistoon uuttoliuoksista, joista sanottu metalli on määrä ottaa talteen elektrolyyttisin menettelyin. Tämä keksintö tarjoaa edelleen käytettäväksi menetelmän helposti suodatettavan gamma-mangaanidioksidia sisältävän malmilietteen valmistamiseksi.

Lyhyesti sanoen tämä keksintö käsittää vaiheet, joissa käsitellään sanottua sinkkisulfaattia sisältävää liuosta hapetusaineella, joka kykenee hapettamaan liukoisen mangaani-ionin liukenemattomaksi gamma-mangaanidioksidiksi lämpötilassa ja riittävän ajan sanotussa liuoksessa olevan mangaani-ionin saostamiseksi ainakin osaksi ja mieluummin vähintään n. 90 %:sesti suodatettavana gamma-mangaanidioksidina, sanotun hapetusaineen määrän ollessa n. 130-150 % teoreettisesta määrästä, joka tarvitaan oleellisesti täydelliseen mangaanin poistoon sanotusta liuoksesta, ja erotetaan sanottu sakka sanotusta liuoksesta. Suositeltavassa toteutusmuodossaan tämä keksintö käsittää parannuksen "Jarosite-prosessissa" sinkin talteenottamiseksi, jossa ennen sinkin elektrolyyttistä talteenottoa uuttoliuosta käsitellään persulfaattihapettimella, kuten ammoniumpersulfaatilla liukoisen mangaani-ionin hapettamiseksi

liukenemattomaksi gamma-mangaanidioksidiksi ja mangaanidioksidin poiston jälkeen jäljelle jäävän ammoniumionin ja sulfaattiradikaalin käyttämiseksi Jarosite-sakan saostuksessa, mikä johtaa raudan poistoon uuttonesteistä.

Piirroksen ainoa kuva on juoksukaavio elektrolyyttisestä sinkkiprosessista, joka sulkee sisäänsä "Jarosite-prosessin" ja sisältää tämän keksinnön parannuksen koskien mangaani-ionin poistoa ennen sinkin elektrolyyttistä talteenottoa.

Seuraavassa kuvauksessa ja esimerkeissä puhutaan tämän keksinnön soveltuvuudesta liukoisen mangaani-ionin valikoivaan poistoon liukenemattomana gamma-mangaanidioksidina sinkkiliuoksista, erityisesti sinkkisulfaattiliuoksista, joka on keksinnön suositeltava toteutusmuoto. On kuitenkin ymmärrettävä, että tässä esitetty kuvaus niiden olosuhteiden suhteen, jotka ovat optimaaliset ja/tai suositeltavat mangaani-ionien valikoivaan poistoon sinkkisulfaattiliuoksista, ovat sovellettavissa tällaisten ionien poistoon liuoksista, jotka sisältävät muita metalleja, kuten kuparia, nikkeliä, kobolttia, kadmiumia ja niiden seoksia.

Vaikka muita mangaania sisältäviä liuoksia voidaan menestyksellisesti käsitellä tämän keksinnön prosessin mukaisesti, se on erityisen edullinen metallisulfaattiliuosten käsittelyssä yleensä ja sinkkisulfaattiuuttoliuosten käsittelyssä erityisesti. Sitä paitsi vaikka on suositeltavaa käsitellä sellaisia uuttonesteitä, joille on määrää suorittaa elektrolyysi sinkin talteenottamiseksi, keksintöä voidaan käyttää minkä tahansa nesteiden käsittelyyn, joista on toivottavaa poistaa valikoivasti mangaania.

Mitä tulee tässä keksinnössä käytettyyn hapetusaineeseen on välttämätöntä käyttää ainetta, joka kykenee hapettamaan liukoisen mangaani-ionin  $Mn^{+2}$  liukenemattomaksi mangaanidioksidiksi. On olemassa lukuisia hapettimia, joilla voidaan aikaansaada tämä tulos ja valinta riippuu pääasiassa taloudellisista tekijöistä ja siitä, että joissakin tapauksissa ei haluta syöttää vahingollisia alkuaineita liuokseen. Kun on kyseessä esimerkiksi elektrolyyttinen sinkkilaitoskierto, ei olisi soveliaista käyttää lyijyä tai vismuttia sisältäviä hapettimia, jotka saastuttaisivat puhdistetun sinkin. Tällaisissa kierroissa olisi kuitenkin soveliaista ja edullista käyttää ammonium- tai natriumpersulfaattia hapettimina, sillä ammonium- tai natriumioneja ja sulfaattira-

dikaalia voidaan myöhemmin käyttää Jarosite-muodostusvaiheessa raudan poistoon uuttonesteistä. Kuvausmielessä sopivia hapettimia ovat ammoniumpersulfaatti, natriumpersulfaatti, kaliumpersulfaatti, natriumbromaatti, natriumvismutaatti ja lyijydioksidi. Näistä ovat suositeltavia hapettimia ammonium- ja natriumpersulfaatit johtuen niiden helpposta saatavuudesta, käsittelyn ja valmistuksen vaivattomuudesta, siitä, että ne eivät saostuta talteenotettavaksi haluttua metallia ja tarkemmin sanoen koska kuten yllä mainittiin näillä persulfaateilla on se etu, että niitä voidaan edelleen käyttää raudan poistoon nesteistä sinkin talteenottoon tarkoitetun elektrolyyttisen prosessin "Jarosite-prosessi"-vaiheessa.

Liukenemattomien mangaani-ionien menestyksellisen poiston kannalta sinkkiä sisältävistä liuoksista on oleellista, että ei tapahdu oleellisesti lainkaan sinkkimetallin kersaostumista mangaanidioksidin kanssa, sillä tällainen kersaostuminen johtaa arvokkaan sinkkimetallin ei-hyväksyttävään ja epätaloudelliseen häviöön. Tässä suhteessa, vaikka tarkkaa teoriaa ei täysin ymmärretä, on havaittu, että kun sinkki kersaostuu mangaanin kanssa, on seurauksena sakka, joka koostuu pääasiassa hydratoitusta mangaani(2)-manganiitista,  $\text{ZnO} \cdot \text{MnO}_2 \cdot 2\text{-}4\text{H}_2\text{O}$ , joka sisältää kemiallisesti sitoutunutta sinkkiä. Sitä paitsi on havaittu, että tällaista hydratoitua mangaani(2)-manganiittia muodostuu suuria määriä, kun hapetinta käytetään määrä, joka ylittää huomattavasti n. 150 % teoreettisesta määrästä, joka tarvitaan oleellisesti täydelliseen mangaanipoistoon ja että näissä olosuhteissa hydratoitu mangaani(2)-manganiitti sisältää merkittävän määrän sinkkiä, suunnilleen 8-9 % ilmeisenä mangaanin kemiallisena korvikkeena. Tällaisissa olosuhteissa sakan voimakas pesu ei vaikuta siihen sinkkimäärään, joka on kersaostunut mangaanin kanssa.

Samoin on todettu, että kun hapetinta käytetään alle n. 150 %:n määrä teoreettisesta määrästä, joka tarvitaan oleellisesti täydelliseen mangaanin poistoon, saatu kiteisen faasin sakka sisältää oleellisesti vähemmän hydratoitua mangaani(2)-manganiittia ja itse asiassa gamma-mangaanidioksidista  $\gamma\text{MnO}_2$  tulee vallitseva faasi, joka sattumalta on teloudellisesti toivottava käytettäväksi paristoteollisuudessa. Tällainen gamma-mangaanidioksidi pidättää minimimäärän tai ei oleellisesti lainkaan sinkkiä. Näin ollen havaitaan, että on oleellista väitetyn keksinnön menestyksellisen toiminnan kannalta, että sakka on oleellisesti gamma-mangaanidioksidin kiteisessä muodossa, jotta suljettaisiin oleellisesti pois sinkkiä sitova mangaani(2)-manganiitti.

Hydratoitujen mangaani(2)-manganiittien ja gamma-mangaanidioksidin kiteisten faasien tunnistaminen käytetyn hapetintmäärän funktiona varmistetaan sakkojen röntgendiffraktiokuvista (uunikuivattu alle 37° C:ssa), jotka osoittavat merkittäviä vaihteluja kiteisyydessä ja faasin koostumuksessa suhteessa hapetusolosuhteisiin saostuksen aikana. Suuremmalla hapetuksella, so. kun hapetinta on yli n. 150 %, muodostuu mangaani(2)-manganiitteja, joilla on samanlaiset röntgendiffraktiokuvat kuin  $\delta\text{MnO}_2$ :lla ja joita edustaa luonnossa mineraali birnessiitti, joka vastaa kaavaa  $(\text{Na}_{0,7}\text{Ca}_{0,3})\text{Mn}_7\text{O}_{14} \cdot 2,8\text{H}_2\text{O}$ . Lukuisten metalli-ionien sinkki mukaanluettuna ilmoitetaan olevan sitoutuneena tämän mineraalifaasin samanlaisiin muunnoksiin. (Feitknecht, W.P. ja Marti, W. (1945a), "Über die Oxydation von Mangan Hydroxyd mit Molekularen Sauerstoff", *Helv. Chim. Acta*, Vol 28, sivut 129-148; Feitknecht, W.P. ja Marti, W (1945b) "Über Manganit und Kunstlichen Braunstein", *Helv. Chim. Acta*, Vol. 28, sivut 148-156; Buser, W. Graff, P. ja Feitknecht, W. (1954), "Beitrag zur Kenntnis der Mangan (II)-Manganit und des  $\delta\text{MnO}_2$ " *Helv. Chim. Acta*, Vol. 37, sivut 2322-2333; Jones, L.H.P. ja Milne, A.A, (1956), "Birnessite, a New Manganese Oxide Mineral from Aberdeenshire Scotland", *Mineral. Mag.* Vol. 31, sivut 283-288).

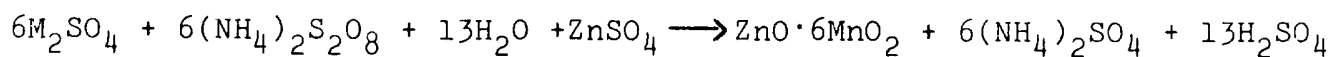
Vähemmän hapetetuissa sakoissa, so. kun hapetinta on alle n. 150 %, röntgendiffraktiokuvaan ilmestyy lisäviivat kohtiin 2,12, 1,63 ja 4,04 Å, mikä osoittaa uutta kiteistä faasia tai mangaani(2)-manganiittifaasin muutosta. Röntgendiffraktiotulokset panevat epäilemään etenevää faasimuutosta  $\text{MnO}_2$ :n vähemmän hydratoituneeseen muotoon (alkuas- teella oleva  $\gamma\text{MnO}_2$ ). Tämä varmistettiin myöhemmin saostamalla suurempia määriä  $\gamma\text{MnO}_2$ :a alemmissa hapetusolosuhteissa. Tällaisissa alemman hapetuksen olosuhteissa muodostuu ruskehtavan mustia sakkoja, jotka sisältävät pienehköjä määriä sinkkiä (1-2 % Zn) ja joiden röntgendiffraktiokuvat eivät muistuta birnessiitin ja muiden manganiittifaasien kuvia, mutta korreloivat läheisesti  $\text{MnO}_2$ :n kuvien kanssa.

Käytettäessä pienempiä määriä hapetinta mangaanisakan, jonka on röntgendiffraktioanalyysillä määriteltävä olevan gamma-tyyppistä kiteistä mangaanidioksidia, uskotaan muodostuvan seuraavan kemiallisen reaktion mukaisesti:



Reaktio I

Kun käytetään suurempia määriä hapettimia, sinkki-mangaanikompleksin, joka muodostuu ja joka on röntgendiffraktioanalyysillä tunnistettu sinkkiä sisältäväksi mangaani(2)-manganiitiksi, uskotaan muodostuvan seuraavasta reaktiosta:



Reaktio II

Ei vain oleellisesti sinkittömän gamma-mangaanidioksidin valmistus ole välttämätöntä kaupallisesti elinkelpoisen mangaanin poistoprosessin menestykselliselle toiminnalle, vaan on myös välttämätöntä, että saatu sakka on helposti suodatettavissa, jotta olisi mahdollista helposti erottaa sakka liuoksesta. Tässä suhteessa on keksitty, että huolimatta vaatimuksesta, että hapetinta olisi käytettävä alle n. 150 %:n määrä sinkin kersaostumisen minimoimiseksi ja sen varmistamiseksi, että gamma-mangaanidioksidikidemuoto on vallitseva, kun käytetyn hapettimen määrä on oleellisesti alle n. 130 % teoreettisesta määrästä, joka vaaditaan oleellisesti täydelliseen mangaanin poistoon, saadaan gamma-mangaanidioksidisakka, väriltään ruskeasta mustaan, joka on kolloidisessa tilassa. Tällainen kolloidinen sakka ei luonnollisestikaan ole helposti suodatettavissa ja pyrkii sen vuoksi olemaan kaupallisesti epätydyttävä.

Yllämainituissa pienten hapetinmäärien olosuhteissa ei muodostu vain huonosti suodattuvaa kolloidista gamma-mangaanidioksidisakkaa, vaan on havaittu myös, että näissä olosuhteissa muodostunut sakka sisältää vaihtelevia määriä sinkkisulfaattia, joka kun hapettimen suhteellista määrää pienennetään, käy yhä vaikeammaksi pestä pois. Samoin kuin on laita sinkkimetallin kersaostumisen suurella hapetinaineen käyttömäärällä, myös tällainen sinkkisulfaattihäviö on epätydyttävä taloudelliselta ja kaupalliselta kannalta.

Näin ollen voidaan havaita, että kun hapettimen määrä on oleellisesti yli n. 150 % teoreettisesta määrästä, joka vaaditaan oleellisesti täydelliseen mangaanin poistoon, sakka, vaikka sillä on hyvä suodatettavuus, on kaikista huolimatta mangaani(2)-manganiittikidemuotoa, jolloin huomattava määrä sinkkimetallia kersaostuu. Kun hapetinta on oleellisesti alle n. 130 %, muodostuu sakka, joka vaikka on oleellisesti gamma-mangaanidioksidi-kidemuotoa ja oleellisesti vapaa kersaostuneesta sinkkimetallista, ei kuitenkaan ole helposti suodatettavissa.

Näin ollen tämän keksinnön luonteenomainen piirre on se, että hape-  
tinta on n. 130-150 %:n määrä teoreettisesta määrästä, joka vaadi-  
taan oleellisesti täydelliseen mangaanin poistoon gamma-mangaanidiok-  
sidina, ja on suositeltavaa, että hapetinta on välillä n. 130-140 %  
oleva määrä.

Hapetusreaktio voidaan suorittaa lämpötiloissa, jotka vaihtelevat  
n. 90°C:sta kiehumislämpötilaan. Varsinaisessa laituskäytännössä olisi  
viisasta pitää lämpötila kiehumispisteen alapuolella.

Reaktioajat voivat olla niinkin lyhyet kuin n. 30 minuuttia ja ovat  
mieluummin n. kaksi tuntia.

Hapetus on suositeltavaa suorittaa normaalipaineessa, jolloin eliminoi-  
daan painelaitteistoon, kuten autoklaavien tarve, vaikka haluttaessa  
normaalipainetta korkeampia paineita voidaan käyttää.

Lopuksi on olemassa kysymys liuoksen vetyioniväkevyydestä. Laaja pH-  
alue on sopiva, mutta on suositeltavaa pitää pH välillä n. 5-12. On  
havaittu, että liuokset, jotka ovat erittäin happamia, pyrkivät hajot-  
tamaan persulfaattityypiset hapettimet ja että tästä johtuen on käy-  
tettävä enemmän hapetinta tämän häviön voittamiseksi maksimi mangaani-  
saostuksen aikaansaamiseksi.

Ylläselostettujen parametrien puitteissa on ilmeistä, että sellaisia  
tekijöitä kuten hapettimen määrää, reaktioaikaa, reaktiolämpötilaa ja  
liuoksen pH-arvoa voidaan vaihdella halutun optimi talteenoton saami-  
seksi kyseessä olevalle metallia sisältävälle liuokselle. Yllä suosi-  
teltaviksi mainitut olosuhteet ovat kaikkein sopivimmin sinkkisulfaat-  
tiliuoksille, erityisesti kun sinkki on määrä saada talteen elektrolyy-  
sillä ja käytettäessä "Jarosite-prosessia", ja on ilmeistä, että pitäen  
tämän keksinnön mielessä vaaditaan tähän alaan perehtyneiltä vain ru-  
tiinikokeita optimaalisimpien olosuhteiden löytämiseen mainittujen  
rajojen puitteissa mangaanin poistamiseksi liuoksista, jotka sisältävät  
muuta metalleja, kuten kuparia, nikkeliä kadmiumia jne.

Yllä on viitattu "Jarosite-prosessiin". Tätä sanontaa käytetään tässä  
viittaamaan hyvin tunnettuun parannukseen menetelmissä sinkin talteen-  
ottamiseksi elektrolyytisesti pasutetuista sulfidirikasteista, joka  
parannus nojaa erittäin happamaan uuttoon, jota seuraa raudan saosta-  
minen käyttäen natrium-, kalium- tai ammoniumioneja ennen sinkin

elektrolyyttistä talteenottoa. Yksityiskohtaisempi kuvaus löytyy julkaisun "World Mining" amerikkalaisesta painoksesta syyskuulta 1972, sivuilta 26-30.

Viitaten ainoaan piirroslehteen, siinä esitetään tavanomainen elektrolyyttisysteemi sinkin talteenottamiseksi, jossa käytetään jarosite-saostusta samoin kuin mangaanin poistoa tämän keksinnön mukaisesti. Mangaanin poisto minimoi elektrolyytin likaantumisen, lisää suuresti elektrolyysikennon toiminta-aikaa ja pitää katodisinkin suurimmassa puhtaudessa. Juoksukaaviossa kuvattu prosessi on itseselittävä kokonaisprosessin suhteen, mutta suuremman täydellisyyden vuoksi sitä kuvataan tarkemmin.

Sinkkisulfidirikasteet kuljetetaan pasuttimen syöttösiiloihin ja sen jälkeen pasuttimiin, jotka ovat sopivimmin leijukerrostyyppiä, jossa rikastetta pidetään n.  $950^{\circ}\text{C}$ :n lämpötilassa rikasteessa olevan sinkkisulfidin konvertoimiseksi sinkkioksidiksi (pasutteenksi) ja rikkidioksidikaasuksi.

Sinkkipasute jäähdytetään, jauhetaan 90 %:sesti - 200 meshin kokoon ja kuljetetaan uuttosäiliöihin, joissa sinkkioksidi ja mahdollinen läsnä oleva sinkkisulfaatti liuotetaan käyttäen rikkihappoa. Sinkin maksimitalteenoton aikaansaamiseksi uutto voidaan suorittaa kahdessa tai useammassa vaiheessa: neutraaliuutto pH-arvolla n. 4,5-5, jota seuraa sinkkiä sisältävän nesteen erottaminen kiinteistä aineista ja yksi tai useampia kuumen happouuton vaiheita, joissa ammoniumsulfattia lisätään yhteen vaiheista.

Rauta saostuu näiden uuttovaiheiden viimeisenä vaiheena kompleksisena ammoniumjarosiittiyhdisteenä  $2\text{NH}_4/\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_{6-7}$ , joka sitten erotetaan yhdessä muiden liukenemattomien materiaalien kanssa. Talteenotettu liuenneen sinkkisulfaatin sisältävä neste palautetaan ensimmäiseen uuttovaiheeseen.

Liuos, joka sisältää liuenneen sinkin ensimmäisestä "neutraalista" uuttovaiheesta, puhdistetaan (läsnä oleva kupari ja/tai kadmium poistetaan saostamalla sinkkipölyllä) ja suodatetaan ja osa saadusta "puhtaasta" liuoksesta saatetaan mangaanin poiston alaiseksi ammoniumpersulfaatilla tämän keksinnön mukaisesti kuten yllä kuvattiin ja kuten edelleen kuvataan seuraavissa esimerkeissä. Mangaanidioksidin

erottamisen jälkeen demanganoitu liuos palautetaan kuumaan happouutto-kiertoon, johon sisältyviä ammoniumionia ja sulfaattiradikaalia voidaan käyttää jarosite-muodostukseen tai elektrolyysiin.

Jäljelle jäävä puhdas liuos siirretään elektrolyysikennoihin, joissa kohdistamalla siihen tasasähkövirta hapotettu sinkkisulfaattiliuos hajotetaan ja metallinen sinkki saostetaan katodille (tavallisesti alumiinia).

Katodisinkki poistetaan katodilta, sulatetaan uunissa, kuten sähköisessä matalataajuusinduktiouunissa ja valetaan laatoiksi, harkoiksi tai muiksi kaupallisesti käytetyiksi muodoiksi.

Keksintöä kuvataan tarkemmin seuraavien esimerkkien yhteydessä, jotka esitetään ainoastaan kuvaamistarkoituksessa ja joissa määrät ovat painomääriä, ellei nimenomaan ole toisin ilmoitettu.

#### Esimerkki I

50 ml:aan hapanta sinkkisulfaattiliuosta, joka sisälsi 40,5 g/l Zn ja 4,28 g/l Mn (ja jonka täydellinen analyysi esitetään taulukossa I alla) ja joka on saatu pasutetun sinkkisulfidivaahdotusrikasteen uutosta laimealla rikkihapolla, lisättiin suunnilleen 5 g ammoniumpersulfaattia ja pH säädettiin hieman happamaksi ammoniumhydroksidilla.

Liuosta keitettiin suunnilleen 30 minuuttia ja saatu sakka suodatettiin pois ja pestiin tislatusella vedellä. Suodos analysoitiin sinkin suhteen volumetrisellä titrauksella ja mangaanin suhteen atomiabsorptiolla.

Demanganoidussa liuoksessa oli analyysin mukaan 35,2 g/l Zn ja 0,0026 g/l Mn mikä osoittaa mangaanin 99,94 %:n selektiivistä poistoa ja vain 13,1 %:n sinkin poistoa.

Taulukko I

Mangaanin poiston suhteen testatut liuokset

| Liuostyyppi                           | g/l<br>Zn | g/l<br>Mn | mg/l<br>Fe | mg/l<br>Cu | mg/l<br>Cd | mg/l<br>Co | mg/l<br>Ni | mg/l<br>Pb | mg/l<br>As | mg/l<br>Sb | mg/l<br>Ag | mg/l<br>Se | mg/l<br>Te | g/l<br>H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | pH  |
|---------------------------------------|-----------|-----------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|---------------------------------------|-----|
| Neutraali sink-<br>kisuulfaatti (1)   | 116,3     | 5,24      | 0,4        | 1,71       | 148        | 1,5        | 0,7        | 4,3        | <5         | <2         | 0,070      | <1         | 5,0        | -                                     | 5,3 |
| Esimerkin 1<br>liuos (2)              | 40,5      | 4,28      | 41,0*      | 292        | 152        | 4,0        | 1,6        | -          | -          | -          | -          | -          | -          | 103,6                                 | -   |
| Puhdistettu sink-<br>kisuulfaatti (3) | 112,2     | 5,34      | <1         | <0,5       | <0,5       | 1,5        | <1         | <1         | <5         | <2         | <0,4       | <1         | <5         | -                                     | 5,3 |
| Mangaani(2)-<br>sulfaatti (4)         | -         | 4,76      | -          | -          | -          | -          | -          | -          | -          | -          | -          | -          | -          | -                                     | -   |
| Kuprisul-<br>faatti (4)               | -         | 5,05      | -          | 47,5*      | -          | -          | -          | -          | -          | -          | -          | -          | -          | -                                     | -   |
| Kadmium-<br>sulfaatti (4)             | -         | 5,00      | -          | -          | 50,0*      | -          | -          | -          | -          | -          | -          | -          | -          | -                                     | -   |
| Koboltti(2)-<br>nitraatti (4)         | -         | 5,05      | -          | -          | -          | 52,5*      | -          | -          | -          | -          | -          | -          | -          | -                                     | -   |
| Nikkeli-<br>sulfaatti (4)             | -         | 6,25      | -          | -          | -          | -          | 41,4*      | -          | -          | -          | -          | -          | -          | -                                     | -   |

\*g/l

- (1) Valmistettu uuttamalla pasutettua sinkkisulfidirikastetta laim ealla rikkipapolla ja lisäämällä liuoksen mangaanipitoisuutta 0,77 g/l:sta 5,24 g/l:aan lisäämällä mangaani(2)-sulfaattia.
- (2) Valmistettu uuttamalla kohdan (1) jäänös laimealla rikkipapolla. Ylimääräistä mangaani(2)-sulfaattia ei lisätty.
- (3) Valmistettu lisäämällä metallista sinkkijauhetta samanlaiseen liuokseen kuin kohdassa (1) eri alkuaineiden saostamiseksi ja poistamiseksi.
- (4) Valmistettu liuottamalla kemiallisesti puhtaita suoloja ionivaihdettuun veteen.

Esimerkki 2

Ammoniumpersulfaattia lisättiin taulukossa I esitettyjen eri liuosten näytteisiin ja sekoitettiin 90°C:ssa kiehumislämpötilaan vaihtelevissa lämpötiloissa aikoja, jotka vaihtelivat 15 minuutista 2 tuntiin. Lisätyn ammoniumpersulfaatin määrää vaihdeltiin mangaanisisällön, vety-ioniväkevyyden, reaktiolämpötilan ja -ajan ja muiden yllä selostettujen olosuhteiden tarpeiden mukaisesti.

Saatu sakka poistettiin kaikissa tapauksissa suodattamalla ja suotokakku pestiin vedellä. Suodos analysoitiin taulukossa I esitettyjen eri alkuaineiden suhteen ja mangaanin ja muiden metallien poisto laskettiin.

Kuten taulukosta II voidaan nähdä, liuokset, jotka reagoivat prosessiin, peittivät suuren valikoiman sisältäen suurehkoja määriä mangaania ja metalleja, kuten sinkkiä, kuparia, nikkeliä, kobolttia, kadmiumia ja rautaa. Liuosten, jotka sisälsivät vain yhtä metalleista tai useampia niistä, havaittiin olevan yhtä herkkiä prosessille.

Mangaani poistettiin selektiivisesti näistä liuoksista vain pienten määrien muita metalleja ollessa läsnä mangaanisakassa.

Taulukko II

Demanganoituidut liuokset ammoniumpersulfaattikäsittelyn jälkeen  
(Alkuperäisten analyysien suhteen kts. taulukko I)

| Liuostyyppi                    | Lisätty<br>(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> <sup>2-</sup><br>g/l | Analyysi  |           |           |           |           | % Poistettu |           |       |                     |      |      |      |      |      |
|--------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-------------|-----------|-------|---------------------|------|------|------|------|------|
|                                |                                                                                               | g/l<br>Mn | g/l<br>Zn | g/l<br>Fe | g/l<br>Cu | g/l<br>Cd | g/l<br>Co   | g/l<br>Ni | Mn    | Zn                  | Fe   | Cu   | Cd   | Co   | Ni   |
| Neutraali<br>sinkkisulfaatti   | 28                                                                                            | 0,002     | -         | -         | -         | -         | -           | -         | 99,99 | 0,13 <sup>(1)</sup> | -    | -    | -    | -    | -    |
| Hapan sinkki-<br>sulfaatti     | 75                                                                                            | 1,66      | 38,83     | 39,0      | -         | -         | -           | -         | 61,21 | 4,12                | 4,88 | -    | -    | -    | -    |
| Puhdistettu<br>sinkkisulfaatti | 30                                                                                            | 0,0006    | -         | -         | -         | -         | -           | -         | 99,97 | 0,16 <sup>(1)</sup> | -    | -    | -    | -    | -    |
| Mangaani(2)-<br>sulfaatti      | 100                                                                                           | 0,004     | -         | -         | -         | -         | -           | -         | 99,92 | -                   | -    | -    | -    | -    | -    |
| Kupri-<br>sulfaatti            | 30                                                                                            | <0,001    | -         | -         | 45,8      | -         | -           | -         | 99,99 | -                   | -    | 3,58 | -    | -    | -    |
| Kadmium-<br>sulfaatti          | 30                                                                                            | <0,001    | -         | -         | -         | 47,5      | -           | -         | 99,99 | -                   | -    | -    | 5,00 | -    | -    |
| Koboltti(2)-<br>nitraatti      | 30                                                                                            | 0,0025    | -         | -         | -         | -         | 50,0        | -         | 99,95 | -                   | -    | -    | -    | 4,76 | -    |
| Nikkelisul-<br>faatti          | 30                                                                                            | 0,005     | -         | -         | -         | -         | -           | 36,1      | 99,92 | -                   | -    | -    | -    | -    | 12,8 |

(1) Laskettu sakan sinkkipitoisuudesta.

65815

Esimerkki 3

Neutraalin sinkkisulfaattiliuoksen näytteitä, jotka sisälsivät 116,3 g/l Zn ja 5,24 g/l Mn (kts. taulukko I, jossa täydellinen analyysi), pidettiin kiehuvin n. 15 minuutin ajan lisäten liuoksiin eri hapettimia 100 g/l:n määrät. Liuokset suodatettiin ja suotokakku pestiin vedellä ja suodos analysoitiin mangaanin suhteen.

Tulokset esitetään taulukossa III ja se osoittaa selvästi mangaanin lähes täydellistä poistoa kaikissa tapauksissa.

Käytetyt hapettimet olivat ammoniumperoksidisulfaatti  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ , natriumperoksidisulfaatti  $(\text{Na})_2\text{S}_2\text{O}_8$ , kaliumperoksidisulfaatti  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  (tunnetaan myös persulfaattien nimellä), natriumvismutaatti  $\text{NaBiO}_3$ , natriumbromaatti  $\text{NaBrO}_3$  ja lyijydioksidi  $\text{PbO}_2$ .

Taulukko III

Mangaanin poisto neutraalista sinkkisulfaattiliuoksesta (5,24 g/l Mn) käyttäen eri hapettimia

| Käytetty hapetin                                              | Demanganoitu liuos<br>g/l Mn | Saostettua mangaania<br>% |
|---------------------------------------------------------------|------------------------------|---------------------------|
| Ammoniumpersulfaatti<br>$(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ | 0,0086                       | 99,84                     |
| Natriumpersulfaatti<br>$(\text{Na})_2\text{S}_2\text{O}_8$    | 0,0024                       | 99,95                     |
| Kaliumpersulfaatti<br>$\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$        | 0,0095                       | 99,82                     |
| Natriumvismutaatti<br>$\text{NaBiO}_3$                        | 0,016                        | 99,69                     |
| Natriumbromaatti<br>$\text{NaBrO}_3$                          | 0,027                        | 99,96                     |
| Lyijydioksidi<br>$\text{PbO}_2$                               | 0,0005                       | 99,99                     |

Esimerkki 4

Taulukossa IV esitetään sarja kokeita, joissa neutraalin sinkkisulfaattiliuoksen näytteitä sekoitettiin 90°C:ssa vaihtelevia aikoja eri ammoniumpersulfaattimäärillä. Kuten aikaisemminkin saadut liuokset suodatettiin ja sakat pestiin vedellä. Näissä kokeissa kuitenkin sekä suodokset että sakat analysoitiin sinkin ja mangaanin suhteen. Sinkki- ja mangaanipoisto voitiin tämän vuoksi laskea molempien materiaalien analyysien perusteella.

Kuten taulukossa IV esitetyistä tuloksista voidaan nähdä mangaani saostettiin liuoksista käyttäen laajaa lisätyn hapettimen määrän aluetta, so. välillä 50-460 % teoreettisesta määrästä, joka tarvitaan mangaanin saostamiseen mangaanidioksidina. Seuraavat tiedot sopivat kaikkiin kokeisiin, jotka on koottu taulukkoon IV:

#### Koe 10 A

Sinkkisulfaattiliuosta, joka sisälsi 5,24 g/l Mn, sekoitettiin 90°C:ssa 30 minuuttia riittävän määrän kanssa ammoniumpersulfaattia saostamaan 460 % siihen sisältyvästä mangaanista. Malmiliete suodatettiin helposti, mutta sakan havaittiin olevan pääasiassa mangaani(2)-manganiittia  $\text{ZnO} \cdot 6\text{MnO}_2 \cdot 2\text{-}4\text{H}_2\text{O}$ , jonka analyysi osoitti suurta, 8,00 %:n sinkkimäärää. Röntgensädediffraktioanalyysi osoittaa, että mitään gamma-mangaanidioksidia ei ollut läsnä ja sakasta löydettiin vain pienehkö määrä sinkkisulfaattia, mikä osoittaa, että suurin osa sinkistä oli kemiallisesti sidottu mangaani(2)-manganiittiin.

#### Koe 11

Tämä koe suoritettiin kuten koe 10 A, mutta käytetyn ammoniumpersulfaatin määrää pienennettiin 230 %:iin teoreettisesta. Malmiliete suodatui helposti, mutta sakka sisälsi yhä runsaasti sinkkiä, määrän ollessa 9,40 % Zn ja koostui pääasiassa mangaani(2)-manganiittista, jossa alkoi esiintyä pieni määrä gamma-mangaanidioksidia. Sinkkisulfaattia oli myös läsnä osoittaen, että osa sakkaan sisältyvästä sinkistä johtui suotokakun tehottomasta pesusta.

#### Koe 12

Tämä koe oli kokeen 11 toisinto paitsi, että sekoitusta lisättiin 60 minuuttiin ja suoritettiin suotokakun huolellinen pesu. Tulokset olivat samanlaiset kuin kokeessa 11 paitsi, että sinkin määrä sakassa oli pienempi ollen 5,60 % Zn johtuen parannetusta suotokakun pesutekniikasta. Sakka oli jälleen pääasiassa mangaani(2)-manganiittia, jossa oli läsnä jonkin verran gamma-mangaanidioksidia.

#### Koe 13

Tämän kokeen olosuhteet olivat yhdenmukaiset kokeessa 12 käytettyjen kanssa paitsi, että käytetyn ammoniumpersulfaatin määrää pienennettiin edelleen 130 %:iin teoreettisesta tarpeesta mangaanin saostamiseksi. Malmiliete suodattui helposti ja sakka koostui täysin gamma-mangaanidioksidista. Mangaani(2)-manganiittia ei todettu lainkaan ja sakka sisälsi vain 1,82 % Zn. Mangaanin poisto liuoksesta kohosi 92,65 %:iin.

Koe 14

Koe 13 toistettiin, mutta reaktioaikaa pidennettiin 60 minuutista 120 minuuttiin. Malmiliete suodattui jälleen erittäin helposti ja sakka koostui gamma-mangaanidioksidista, jonka sinkkipitoisuus oli alhainen, 1,78 Zn ja mangaanin poisto liuoksesta parani 99,99 %:iin.

Koe D-8

Tässä kokeessa käytettiin sinkkisulfaattiliuosta, joka sisälsi 3,90 g/l Mn ja ammoniumpersulfaattia lisättiin riittävästi saostamaan 133 % liuoksen sisältämästä mangaanista. Sekoitusta suoritettiin 90°C:ssa 2 tuntia ja malmiliete suodattui erittäin helposti. Sakka koostui pääasiassa gamma-mangaanidioksidista, mutta jonkin verran sinkkisulfaattia oli läsnä tehottomasta pesusta johtuen. Mangaani(2)-manganiittia ei havaittu lainkaan.

Kokeet D-3, D-4, D-2, D-1

Nämä kokeet suoritettiin samalla liuoksella, jota käytettiin kokeeseen D-8 ja ammoniumpersulfaattia lisättiin riittävästi saostamaan teoreettisesti 102, 102, 82 ja 50 % liuoksessa olevasta mangaanista samassa järjestyksessä. Suodattaminen kävi yhä vaikeammaksi, kun hapettimen määrää pienennettiin; ja 50 %:lla teoreettisesta tarpeesta sakka oli niin hienoa, että se läpäisi täydellisesti suodatinpaperin.

Liuoksen sekoittaminen pitemmän aikaa, eli 3 tuntia kokeessa D-4-(102 % ammoniumpersulfaattia) verrattuna 2 tuntiin kokeessa D-3 ei parantanut tilannetta suodattuvuuden suhteen. Kuten voidaan nähdä sakat koostuivat pääasiassa gamma-mangaanidioksidista, jossa oli vaihtelevia määriä sinkkisulfaattia, joka kävi yhä vaikeammaksi pestä pois, kun hapettimen määrää pienennettiin. Näissä kokeissa saadut mangaanidioksidisakat olivat hyvin hienoja; kun taas nämä hienot hiukkaset olivat sitoutuneet toisiinsa niissä kokeissa, joissa käytettiin ~130 % teoreettisesta määrästä ammoniumpersulfaattia, muodostaen agglomeraatteja, jotka johtivat nopeaan ja tehokkaaseen suodattumiseen ja tekivät mahdolliseksi tehokkaan pesun sinkkisulfaatin poistamiseksi.

Röntgendiffraktiotulosten mukaisesti kokeesta 10 A saadut sakat sopivat yhteen birnessiitille ilmoitettujen kuvien kanssa. Vähemmän hape-tetuissa sakoissa, so. kokeissa 11 ja 12 röntgendiffraktiokuvaan ilmestyy lisäviivat kohtiin 2,12, 1,63 ja 4,04 Å osoittaen joko uutta kidemuotoa tai mangaani(2)-manganiittimuodon muunnelmia. Röntgen-

diffraktiotulokset panevat epäilemään etenevää faasimuutosta  $\text{MnO}_2$ :n vähemmän hydratoituneeseen muotoon (alkuasteella oleva  $\gamma\text{MnO}_2$ ). Tämä varmistettiin myöhemmin saostamalla enimmäkseen  $\gamma\text{MnO}_2$ :a lievemmissä hapetusolosuhteissa, kuten taulukon IV yhteenvedossa esitetään.

Lievemmän hapetuksen olosuhteissa (so. kokeissa 13 ja 14) muodostuu tumman ruskehtavan mustia sakkoja, jotka sisältävät pieniä määriä sinkkiä (1-2 % Zn). Röntgendiffraktiokuvat eivät muistuta lainkaan birnessiittiä tai muita manganiittimuotoja, mutta korreloivat läheisesti  $\gamma\text{MnO}_2$ :n kuvien kanssa. Sakat, joita ei ole perusteellisesti pesty, sisältävät havaittavia määriä  $\text{ZnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , joka esiintyy kiteisenä faasina kuivatuissa tuotteissa. Tämä johtaa suhteellisen suuriin sinkkiarvoihin, kuten kokeen n:o 11 tapauksessa. Pienehköjä määriä  $\text{ZnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  todettiin myös röntgendiffraktiolla kokeessa n:o 10 A.

Kehitettiin eri tuotteiden röntgendiffraktiokuvat osoittamaan eri hapetusolosuhteissa syntyneitä muotoja. Kokeiden 10 A-14 "d"-välien taulukointia verrataan eri muotojen välillä taulukossa IV A.

Kokeista 10 A-14 saatuja sakkoja kuumennettiin sen jälkeen korkeintaan tunnin ajan  $200^\circ\text{C}$ :n ja  $450^\circ\text{C}$ :n lämpötiloissa stabiilisuusfaasimuutosten arvioimiseksi tunnistamisen apuna.

Dehydratointi  $200^\circ\text{C}$ :ssa johti vain päävälin romahtamisen lähellä 7,0-7,4 Angströmiä, ilmeisesti kerrostuneen veden poistumisen seurauksena.

$450^\circ\text{C}$ :ssa tapahtuu hajaantuminen, joka johtaa seoksiin, joissa on enimmäkseen hydrohetaeroliittia  $\text{HZnMn}_2\text{O}_4$  ja  $\gamma\text{MnO}_2$ . Näytteet, jotka sisältävät suurempia määriä rakenteellista sinkkiä, muuttuvat suuremmassa määrin hydrohetaeroliitiksi (koe 10 A), kun taas pesemätön  $\text{ZnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  muuttuu yksinkertaisesti vedettömäksi  $\text{ZnSO}_4$ :ksi sitoutumatta mangaanioksidin (koe 11).

## Taulukko IV

Mangaanin poisto sinkkisulfaattiliuoksesta eri ammoniumpersulfaattimäärillä

| Koe<br>n:o | Hapetin-<br>lisäys,<br>% teoreet-<br>tisesta | Reaktio-<br>aika<br>minuuttia | Tuotetun sakan ominaispiirteet |       |                                            | Suodattavuus                      |                                     |
|------------|----------------------------------------------|-------------------------------|--------------------------------|-------|--------------------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------------|
|            |                                              |                               | % Zn                           | % Mn  | ZnO·6MnO <sub>2</sub> ·2-4H <sub>2</sub> O | γ MnO <sub>2</sub>                | ZnSO <sub>4</sub> ·H <sub>2</sub> O |
| 10 A       | 460                                          | 30                            | 8,00                           | 48,20 | Pääaineosa (1)                             | Ei todettu                        | Pienehkö (1)<br>aineosa             |
| 11         | 230                                          | 30                            | 9,40                           | 42,40 | Keskinkertainen<br>aineosa (1)             | Pieni-keskin (1)<br>kert. aineosa | Pieni (1)<br>aineosa                |
| 12         | 230                                          | 60                            | 5,60                           | 50,60 | Keskinkertainen<br>aineosa (1)             | Pieni-keskin (1)<br>kert. aineosa | Ei todettu                          |
| 13         | 130                                          | 60                            | 1,82                           | 59,10 | Ei todettu                                 | Pääaineosa (1)                    | Ei todettu                          |
| 14         | 130                                          | 120                           | 1,78                           | 60,00 | Ei todettu                                 | Pääaineosa (1)                    | Ei todettu                          |
| D-8        | 133                                          | 120                           | 5,5                            | 54,0  | Ei todettu                                 | Vallitseva                        | Läsnä                               |
| D-3        | 102                                          | 120                           | 13,6                           | 37,0  | Ei todettu                                 | Vallitseva                        | Enemmän kuin<br>D-8:ssa             |
| D-4        | 102                                          | 180                           | 16,0                           | 39,0  | Ei tode ttu                                | Vallitseva                        | Enemmän kuin<br>D-8:ssa             |
| D-2        | 82                                           | 120                           | 10,5                           | 41,5  | Ei todettu                                 | Vallitseva                        | Enemmän kuin<br>D-8:ssa             |
| D-1        | 50                                           | 120                           | -                              | -     | -                                          | -                                 | -                                   |
|            |                                              |                               |                                |       |                                            |                                   | Suodattumaton                       |

(1) Pääaineosa - 340 %; keskinkert.aineosa - 20-40 %; pieni aineosa - 10-20 %; pienehkö aineosa - 2-10 %; hiven-aineosa - 2 %

65815

Taulukko IV A

Röntgendiffraktiotulokset

| Koe 10 A<br>"d"-<br>väli | Int. | Birmesiitti* |      | Kokeet 11 & 12 |      | Kokeet 13 & 14 |      | Int. | Int. | γ MnO <sub>2</sub><br>"d"-<br>väli | Int. |
|--------------------------|------|--------------|------|----------------|------|----------------|------|------|------|------------------------------------|------|
|                          |      | "d"-<br>väli | Int. | "d"-<br>väli   | Int. | "d"-<br>väli   | Int. |      |      |                                    |      |
| 7,3 Å                    | 10   | 7,27         | 10   | 7,2 Å          | 6    |                |      |      |      |                                    |      |
| 3,60                     | 2    | 3,60         | 2    | 4,03           | 5    | 3,98           | 10   |      |      | 3,96                               | 10   |
| 2,44                     | 5    | 2,44         | 5    | 2,41           | 10   | 2,56           | 3    |      |      | 2,60                               | 6    |
|                          |      |              |      |                |      | 2,41           | 9    |      |      | 2,42                               | 10   |
|                          |      |              |      |                |      | 2,33           | 3    |      |      | 2,32                               | 8    |
|                          |      |              |      |                |      | 2,18           | 1    |      |      |                                    |      |
|                          |      |              |      | 2,12           | 3    | 2,13           | 5    |      |      | 2,12                               | 8    |
|                          |      |              |      |                |      | 1,89           | 1    |      |      |                                    |      |
|                          |      |              |      | 1,63           | 6    | 1,63           | 8    |      |      | 1,64                               | 8    |
|                          |      |              |      |                |      | 1,61           | 3    |      |      | 1,61                               | 3    |
| 1,41                     | 4    | 1,412        | 5    | 1,41           | 2    | 1,43           | 1    |      |      | 1,42                               | 6    |
|                          |      |              |      |                |      | 1,36           | 2    |      |      | 1,36                               | 6    |

\*ASTM-kortti n:o 13-105

\*\*ASTM-kortti n:o 14-644

Esimerkki 5

Mangaanin poiston liuoksesta havaittiin olevan mahdollista lämpötila-alueella ympäristön lämpötilasta kiehumislämpötilaan, kuten taulukossa V esitetään. Alemmissa lämpötiloissa reaktionopeus oli kuitenkin pieni. 90°C:ssa, 2 tunnin reaktioajalla ja 135 %:lla teoreettisista hapetinvaatimuksista 99,99 % mangaanista saostui puhdistetusta sinkkisulfaattiliuoksesta kokeessa 16. 70°C:ssa, 50°C:ssa ja 25°C:ssa samalla hapetintmäärällä ja samalla reaktioajalla kokeissa 17, 18 ja 19 saostuneen mangaanin määrä oli vain 22,66 %, 13,48 % ja 8,24 % samassa järjestyksessä. Pidentämällä reaktioaikaa 25°C:ssa (ympäristön lämpötila) 24 tuntiin kokeessa 20, mangaanin poisto kasvoi jonkin verran 14,61 %:n määrään.

Taulukko V

Mangaanin poisto puhdistetusta sinkkisulfaattiliuoksesta (5,34 g/l Mn) eri lämpötiloissa

| Koe n:o | Aika tuntia | Lämpötila °C | Demanganoitu liuos, g/l Mn | Poistettu mangaani-% |
|---------|-------------|--------------|----------------------------|----------------------|
| 16      | 2           | 90           | 0,0006                     | 99,99                |
| 17      | 2           | 70           | 4,13                       | 22,66                |
| 18      | 2           | 50           | 4,62                       | 13,48                |
| 19      | 2           | 25           | 4,90                       | 8,24                 |
| 20      | 24          | 25           | 4,56                       | 14,61                |

Esimerkki 6

Kokeet, jotka suoritettiin 90°C:ssa suurella hapetinylimäärällä, osoittivat, että suhteellisen lyhyttä reaktioaikaa voitiin käyttää, kuten taulukossa IV esitettiin. 460 %:lla teoreettisesta hapetintmäärästä 99,84 % mangaanista voitiin poistaa liuoksesta 30 minuutissa, kuten kokeessa 10 A esitettiin. 130 %:lla teoreettisesta hapetintmäärästä tarvittiin kuitenkin 2 tunnin reaktioaika tämän mangaaninpoistoon saavuttamiseksi, kuten kokeista 13 ja 14 voidaan nähdä. Esimerkki 6 on osoittanut, että liuoksen lämpötila on tärkeä tekijä reaktioaikaa harkittaessa.

Taloudellisuus liittyneenä mangaanisakan muilla alkuaineilla saastuttamisen haitallisiin piirteisiin ja saostuslaitteiston tyyppi ja koko sanelevat optimireaktioajan prosessin teollisessa käytössä.

Taulukko VI

Mangaanin poisto neutraalista sinkkisulfaattiliuoksesta (5,24 g/l Mn) eri reaktioajoilla

| Koe<br>n:o | Aika<br>min | $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8^-$<br>% teor. | Demanganoitu<br>liuos g/l Mn | % Mangaania<br>poistettu |
|------------|-------------|----------------------------------------------------|------------------------------|--------------------------|
| 10 A       | 30          | 130                                                | 0,0086                       | 99,84                    |
| 13         | 60          | 130                                                | 0,385                        | 92,65                    |
| 14         | 120         | 130                                                | <0,0002                      | 99,99                    |

Esimerkki 7

Liuokset, jotka ovat erittäin happamia, näyttävät hajottavan persulfaattityypisiä hapettimia ja on käytettävä enemmän hapetinta tämän menetksen voittamiseksi ja maksimi mangaanisaostuksen aikaansaamiseksi.

Kuten taulukossa I esitettiin hapan sinkkisulfaatti- ja neutraali sinkkisulfaattiliuos sisälsivät samanlaiset määrät mangaania, so. 4,28 g/l Mn ja 5,24 g/l Mn, mutta vetyioniväkevyys oli hyvin erilainen koska hapan liuos sisälsi 103,6 g/l  $\text{H}_2\text{SO}_4$ :aa, kun taas neutraalin liuoksen pH oli 5,3.

Molempia liuoksia käsiteltiin 130 %:lla teoreettisesta määrästä hapetinta, joka tarvitaan kaiken mangaanin saostamiseen, 2 tuntia  $90^\circ\text{C}$ :ssa. Kuten kokeista 14 ja 21 taulukossa VII voidaan nähdä, 99,99 % mangaanista poistettiin neutraalista liuoksesta, kun taas vain 35,51 % poistettiin happamasta liuoksesta. Kun hapettimen määrä nostettiin 400 %:iin teoreettisesta kokeessa 22 happaman sinkkisulfaattiliuoksen yhteydessä, poistettiin huomattavasti enemmän mangaania, so. 61,21 %.

Tämän vuoksi voidaan tehdä se johtopäätös, että tämä prosessi toimii laajalla vetyioniväkevyysalueella liuoksessa, mutta suositeltava pH olisi läheltä neutraalia alkaliseen, so. pH 5-12.

Taulukko VII  
Manganin poisto happamista ja neutraaleista sinkkisulfaattiliuoksista

| Koe<br>n:o | pH  | Alkuperäinen liuos<br>g/l $H_2SO_4$ | g/l Mn | $(NH_4)_2S_2O_8$<br>% teoreet-<br>tisesta | Demanganoitu<br>liuos g/l Mn | % Mangaania<br>poistettu |
|------------|-----|-------------------------------------|--------|-------------------------------------------|------------------------------|--------------------------|
| 14         | 5,3 | -                                   | 5,24   | 130                                       | <0,0002                      | 99,99                    |
| 21         | -   | 103,6                               | 4,28   | 130                                       | 2,76                         | 35,51                    |
| 22         | -   | 103,6                               | 4,28   | 400                                       | 1,66                         | 61,21                    |

Esimerkki 8

Koe suoritettiin muissa esimerkeissä mainituissa suositeltavissa olosuhteissa, so. ammoniumpersulfaatti hapettimena - 135 % teoreettisesta määrästä, joka tarvitaan saostamaan mangaani reaktion I mukaisesti - 90°C:ssa kahden tunnin ajan - käyttäen puhdistettua sinkkisulfaattiliuosta, jonka pH oli 5,5.

Koeolosuhteiden yksityiskohdat olivat seuraavat:

1 litraan puhdistettua sinkkiliuosta sekoitettiin 2 tunnin ajan 30 g ammoniumpersulfaattia 90°C:ssa. Malmiliete suodatettiin ja suotokakku pestiin, jolloin saatiin 1 litra demanganoitua liuosta. Kakku lietetettiin uudelleen ja suodatettiin uudelleen 3 kertaa 1 litran kanssa vettä. Uudelleenliettäminen suoritettiin sekoittamalla 30 minuuttia 70°C:ssa. Sakkaa kuivattiin 93°C:ssa yön yli.

Kuten taulukosta VIII voidaan nähdä, 99,97 % mangaanista poistettiin liuoksesta yhdessä vain 0,16 %:n kanssa sinkkiä. Mangaanidioksidisakka oli gammakidetyyppiä ja sisälsi analyysin mukaan 61,0 % Mn ja 2 % Zn kaikkien muiden alkuaineiden määrien ollessa hyvin pieniä.

Taulukko VIII

Puhdistetun sinkkisulfaattiliuoksen demanganointi

[illegible]

Vaikka keksintöä on kuvattu suositeltavan toteutusmuodon yhteydessä, keksintöä ei ole tarkoitus rajoittaa nimenomaan esitettyyn muotoon, vaan päinvastoin sen on tarkoitettu kattavan sellaiset vaihtoehdot, muunnokset ja vastaavuudet, jotka voidaan sisällyttää keksinnön henkeen ja suojapiiriin, jotka liitteinä olevat patenttivaatimukset määrittelevät.

Patenttivaatimukset

1. Menetelmä liukoisten mangaani-ionien poistamiseksi sinkki-sulfaattia sisältävästä liuoksesta, t u n n e t t u siitä, että käsitellään liuosta tai osaa liuoksesta hapettimella, joka kykenee hapettamaan liukoisen mangaani(2)-ionin liukenemattomaksi ja suodatuskelpoiseksi gamma-mangaanidioksidiksi korotetussa lämpötilassa ja riittävä aika liuoksessa olevan mangaani(2)-ionin saostamiseksi ainakin osittain gamma-mangaanidioksidina, hapettimen määrän ollessa n. 130-150 % teoreettisesta määrästä, joka vaaditaan oleellisesti kaiken mangaanin poistamiseksi liuoksesta, ja erotetaan sakka liuoksesta.
2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että lämpötila on n. 90°C:sta liuoksen kiehumispisteeseen ja aika on n. 30 minuutista kahteen tuntiin.
3. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että hapetin on ammoniumpersulfaatti, natriumpersulfaatti, kaliumpersulfaatti, natriumvismutaatti, natriumbromaatti, lyijydioksidi tai näiden seos.
4. Patenttivaatimuksen 3 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että hapetin on ammoniumpersulfaatti, reaktioaika on n. 2 tuntia ja lämpötila on n. 90°C.

Patentkrav

1. Förfarande för avlägsning av lösliga manganjoner från en lösning innehållande zinksulfat, k ä n n e t e c k n a t av att man behandlar en lösning eller en del av lösningen med ett oxideringsmedel som förmår oxidera den lösliga mangan(2)jonen till olöslig och filtrerbar gammamangandioxid vid förhöjd temperatur och tillräckligt länge för utfällning av mangan(2)jonen i lösningen åtminstone delvis som gammamangandioxid, varvid mängden oxideringsmedel är cirka 130-150 % av den teoretiska mängden, som behövs för avlägsnande av väsentligen all mangan från lösningen, och fällningen separeras från lösningen.
2. Förfarande enligt krav 1, k ä n n e t e c k n a t av att temperaturen är mellan cirka 90°C och lösningens kokpunkt och tiden ligger mellan cirka 30 minuter och två timmar.

3. Förfarande enligt krav 1, k ä n n e t e c k n a t av att oxideringsmedlet utgöres av ammoniumpersulfat, natriumpersulfat, kaliumpersulfat, natriumvismutat, natriumbromat, blydioxid eller en komposition därav.

4. Förfarande enligt krav 3, k ä n n e t e c k n a t av att oxideringsmedlet utgöres av ammoniumpersulfat, reaktionstiden är cirka 2 timmar och temperaturen är cirka 90°C.

Viitejulkaisuja-Anförda publikationer

Patenttijulkaisuja:-Patentskrifter: Suomi-Finland(FI) 50 141 (C 22 B 19/00).  
50 142 (C 22 B 19/22). 51 603 (C 22 B 19/22). USA(US) 3 667 906 (C 01 g  
45/02).

