



Patent dodatko-
wy do patentu: _____

Zgłoszono: 29. VIII. 1964 . (P 105 598)

Pierwszeństwo: _____

CZYTELNIA

Urzędu Patentowego
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Opublikowano: 25. IV. 1966

KI. 12n, 45/10

MKP C 01 g 45/10

UKD 661.871.532

Współtwórcy wynalazku: mgr inż. Eugeniusz Gryglik, mgr inż. Zofia
Jędrzejewska, mgr Zdzisław Pleti, mgr inż.
Hubert Eisermann

Właściciel patentu: Fabryka Supertomasyny „Bonarka”, Kraków (Polska)

Sposób otrzymywania siarczanu manganowego

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania surowego siarczanu manganowego z mieszaniny tlenków manganu.

Znane dotychczas sposoby otrzymywania siarczanu manganowego polegają na redukcji tlenków manganu do tlenku manganowego i rozpuszczaniu tego tlenku w roztworach kwasu siarkowego lub na roztworzeniu tlenków manganu w kwaśnym środowisku wodnym wobec reduktorów, albo na ogrzewaniu mieszaniny tlenków manganu, reduktora i kwasu siarkowego, przy czym reduktor spełnia równocześnie rolę czynnika zagęszczającego, nadającego mieszaninie konsystencję stałą lub ciastowatą.

Obecnie stosowany sposób produkcji siarczanu manganowego polega na redukowaniu tlenków manganu trocinami drewna lub pyłem węglowym w mieszaninie z kwasem siarkowym. Proces prowadzi się okresowo w piecach komorowych a otrzymany produkt jest barwy czarnej lub prawie czarnej i zawiera około 50% siarczanu manganowego.

Sposób otrzymywania siarczanu manganowego drogą redukcji tlenków manganu w mieszaninie z kwasem siarkowym przy pomocy redukujących gazów w podwyższonej temperaturze a w szczególności w piecach obrotowych nie jest stosowany. Mieszanina taka wykazuje konsystencję płynną lub półpłynną a w czasie redukcji ulega zestaleniu,

2

przylegając do ścian pieca. Prowadzenie procesu byłoby możliwe przy stosowaniu zagęszczaczy, które jednak z reguły obniżają procentową zawartość siarczanu manganowego w produkcie, zanieczyszczając go dodatkowymi składnikami.

Sposób według wynalazku polega na ogrzewaniu mieszaniny tlenków manganu, kwasu siarkowego i siarczanu manganowego w atmosferze gazów redukujących, jak na przykład gazy spalino-
we. W sposobie tym mogą być stosowane również rudy manganowe, w których mangan występuje w postaci tlenków. Siarczan manganu i kwas siarkowy podaje się w takim stosunku, aby na 1 mol kwasu siarkowego przypadał dodatek 0,1—0,7 mola siarczanu manganowego. Mieszaniny te wykazują konsystencję stałą lub ciastowatą, dzięki czemu nadają się do przetwarzania w piecu obrotowym w procesie ciągłym. Ilość dodatku siarczanu manganowego zależna jest od ilości dwutlenku manganu zawartego w surowcu, na przykład w rudzie manganowej; im więcej znajduje się dwutlenku manganu a mniej niższych tlenków, tym więcej należy doprowadzić siarczanu manganowego.

Dwutlenek manganu MnO_2 jest w stężonym kwasie siarkowym nierozpuszczalny, dlatego prawie całkowita ilość doprowadzonego kwasu siarkowego powinna zostać związana, w celu uniknięcia tworzenia się półpłynnej mieszaniny. Uzyskuje się to przez dodatek siarczanu manganowego,

który z kwasem siarkowym tworzy związek kryształiczny.

Doświadczalnie ustalono, że w przypadku rudy manganowej zawierającej prawie cały mangan jako MnO_2 , dodatek 0,7 mola siarczanu manganowego na 1 mol kwasu siarkowego jest już wystarczający do otrzymania mieszaniny nadającej się do dalszego przerabiania w piecu obrotowym.

Jeżeli w rudzie manganowej mangan związany jest częściowo w postaci MnO , to dodatek siarczanu manganowego może być odpowiednio niższy z tego powodu, że MnO w kwasie siarkowym rozpuszcza się z wytworzeniem $MnSO_4$. Powstały w ten sposób $MnSO_4$ również będzie wiązał część kwasu siarkowego. Przy założeniu, że dodatek kwasu siarkowego jest praktycznie stały, wielkość dodatku $MnSO_4$ — w zależności od składu rudy manganowej — przedstawia się następująco:

Całkowita zawartość manganu %	Mangan związany jako: MnO %	Dodatek $MnSO_4$ na 1 mol kwasu siarkowego mol/mol
50	—	1
50	10	0,6
50	20	0,2
50	25	0

Ilość koniecznego dodatku siarczanu manganowego można obliczyć według następującego wzoru:

$X = 1 - 2 \frac{a}{b}$, gdzie: X — ilość moli siarczanu manganowego na 1 mol kwasu siarkowego; a — procent manganu, związanego w postaci MnO w surowcu; b — procent całkowitej zawartości Mn w surowcu.

Obliczony dodatek siarczanu manganowego można obniżyć o około 20—30%, przy czym otrzyma-

na mieszanina nadaje się jeszcze do przetwarzania w piecu obrotowym.

Przykład I — 500 kg rudy manganowej zawierającej 50% Mn w tym 13% związanego w postaci MnO , a pozostała ilość Mn w postaci MnO_2 , 600 kg kwasu siarkowego oraz 290—360 kg $MnSO_4$ miesza się razem. Otrzymaną mieszaninę podaje się do pieca obrotowego, opalanego gazem ziemnym. Temperatura wewnątrz pieca wynosi 200—700°C. Przy prawidłowo prowadzonym procesie produkt osiąga barwę prawie białą, oraz zawiera około 90% $MnSO_4$.

Przykład II — Mieszanina o składzie 500 kg rudy manganowej zawierającej 47% Mn, w tym 2% manganu związanego w postaci MnO , 600 kg kwasu siarkowego oraz 510—640 kg $MnSO_4$ miesza się w stalowym mieszaku łopatkowym dwuwiałowym przeciwbieżnym. Następnie podaje się do pieca obrotowego, w którym temperatura wynosi 200—700°C. Otrzymany produkt posiada barwę białą i zawiera około 90% $MnSO_4$, podobnie jak w przykładzie I.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób otrzymywania siarczanu manganowego przez redukcję gazami spalinowymi tlenków manganu w mieszaninie z kwasem siarkowym i zagęszczaczem, **znamienny tym**, że jako zagęszczacz stosuje się siarczan manganawy.
2. Sposób otrzymywania siarczanu manganowego według zastrzeżenia 1, **znamienny tym**, że na jeden mol kwasu siarkowego dodaje się 0,1—1 mola siarczanu manganowego w zależności od stosunku manganu związanego w postaci MnO do ogólnej ilości manganu w surowcu.