

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

148 770

Patent dodatkowy
do patentu nr 137505

Zgłoszono: 86 09 30 /P. 261664/

Pierwszeństwo -----

Zgłoszenie ogłoszono: 88 07 07

Opis patentowy opublikowano: 1990 01 31

CZYTELNIA

Urzędu Patentowego
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Int. Cl.⁴ C01G 45/00
C05D 9/00

Twórca wynalazku: Tadeusz Wolski

Uprawniony z patentu: Akademia Medyczna, Lublin /Polska/

SPOSÓB OTRZYMYWANIA PREPARATÓW MANGANOWYCH

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania preparatów manganowych, zwłaszcza z rud i odpadów manganowych, przez roztworzenie w kwasach mineralnych, szczególnie w kwasie azotowym, siarkowym lub ich mieszaninach w obecności reduktorów.

Sposób jest szczególnie przydatny do otrzymywania preparatów manganowych z rud stanowiących materiały zawierające mangan w postaci tlenkowej, jak piroluzyt, manganit itp. oraz z odpadów przemysłowych zawierających dwutlenek manganu.

Będący przedmiotem wynalazku sposób jest udoskonaleniem sposobu według patentu głównego nr 137505. Wynalazek według patentu głównego nr 137505 rozwiązuje zagadnienie przetwarzania odpadowego dwutlenku manganu na preparaty manganowe zwłaszcza dla celów nawozowych i paszowych.

Istota sposobu według patentu głównego polega na tym, że wymienione odpady poddaje się, korzystnie wstępnemu oczyszczeniu gorącą wodą i/lub kwasem azotowym o stężeniu minimum 1% wagowo, a następnie rozтворя w kwasach mineralnych lub ich mieszaninach o stężeniu minimum 2% wagowo każdego z użytych kwasów z dodatkiem reduktorów. Jako reduktory według patentu głównego stosuje się chlorki lub bromki metali alkalicznych, względnie amonu lub alkohol metylowy, w ilości nie mniejszej niż z 5% wagowo nadmiarem. Uzyskany roztwór zatęże się i krystalizuje lub zalega się węglanami, względnie kwaśnymi węglanami metali alkalicznych albo amonu i wytrąca się mangan w postaci węglanu manganowego, który odfiltrowuje się i suszy. Powstały filtrat po zatężeniu i krystalizacji stanowi nawóz wzbogacony w mikroelement manganowy.

Opisanym sposobem otrzymuje się, jak już zaznaczono preparaty manganowe z odpadów dwutlenku manganu. Obecnie stwierdzono, że stosując jako reduktory dodawane do środowiska reakcji rozтворяnia, homologi alkoholu metylowego lub alkohole wielowodorotlenowe,

korzystnie glikol dwuetylenowy lub glicerynę lub ich mieszaniny, można uzyskać związki manganowe również z rud manganowych stanowiących minerały zawierające mangan w postaci tlenkowej.

Według wynalazku, rudę manganową typu tlenkowego lub odpadowy dwutlenek manganu odmyty uprzednio od zanieczyszczeń roztworem kwasu mineralnego zwłaszcza azotowego i/lub gorącą wodą, rozтворя się w kwasie mineralnym, a w szczególności w kwasie siarkowym lub azotowym w obecności reduktorów, którymi są alkohole, zwłaszcza etanol, butanole, propanole lub ich mieszaniny, względnie wielowodorotlenowe alkohole, korzystnie glikol dwuetylenowy lub gliceryna lub ich mieszaniny w ilości nie mniejszej niż z 5% nadmiarem stechiometrycznym. Uzyskany roztwór soli manganowej odfiltrowuje się od zanieczyszczeń i przebiega znanymi metodami na dowolne związki manganu. Jako reduktory w sposobie według wynalazku nadają się zarówno związki pod postacią czystych chemicznie lub jako różnorodne odpady przemysłowe, jak na przykład odpadowe alkohole z przemysłu chemicznego otrzymane po tak zwanym procesie wysolenia szeregu różnych substancji z roztworów wodnych, spirytus drzewny z zakładów celulozowo-papierniczych, odpady wyższych alkoholi z przemysłu fermentacyjnego, impregnaty z przemysłu radiotechnicznego w formie odpadowych elektrolitów, których głównym składnikiem jest glikol etylenowy.

Reakcja otrzymywania związków manganowych prowadzona sposobem według wynalazku przebiega znacznie szybciej niż przy użyciu reduktorów wymienionych w patencie głównym i nie wymaga tak długiego ogrzewania mieszaniny reakcyjnej z zewnątrz, co przynosi znaczne oszczędności energii. W przypadku stosowania jako reduktorów niższych alkoholi takich jak na przykład alkohol etylowy i propanol, reakcję należy prowadzić w reaktorach posiadających chłodnice zwrotne. Wykorzystanie w sposobie według wynalazku jako reduktorów niektórych odpadów z przemysłu fermentacyjnego lub celulozowo-papierniczego, daje dodatkowy efekt ochrony środowiska przed zrzutami tych uciążliwych odpadów do ścieków przemysłowych.

P r z y k ł a d I. Do reaktora o pojemności 15 dm^3 z płaszczem grzejnym, wyposażonego w chłodnicę zwrotną i mieszadło odważono $1,5 \text{ kg}$ rozdrobnionego piroluzytu o zawartości manganu około 62,0 % a następnie dodano $0,8 \text{ dm}^3$ alkoholu n-propylowego oraz $2,5 \text{ dm}^3$ wody. Całość wymieszano celem uzyskania zawiesiny i przy uruchomionym mieszadle dozowano porcjami 65% kwas azotowy w ilości $1,8 \text{ dm}^3$, dostosowując tempo dodawania kwasu do szybkości reakcji, aby nie dopuścić do zbyt gwałtownego burzenia się mieszaniny reakcyjnej i dławienia chłodnicy zwrotnej. Po całkowitym dodaniu kwasu zawartość reaktora mieszano jeszcze przez 60 minut, ogrzewając w końcówce reakcji zawiesinę celem utrzymania jej temperatury w granicach $90 - 100^\circ\text{C}$. Uzyskano prawie całkowite rozpuszczenie rudy manganowej. Mieszaninę poreakcyjną odsączono od zanieczyszczeń i do klarownego przesączu dodawano roztwór kwaśnego węglanu amonowego do całkowitego strącenia osadu węglanu manganowego, który odsączono, przemyto wodą destylowaną i wysuszono w temperaturze $40 - 50^\circ\text{C}$. Uzyskano $1,75 \text{ kg}$ węglanu manganowego oraz 22 dm^3 filtratu stanowiącego nawóz płynny zawierający azotan amonowy w ilości 120 g/dm^3 oraz mangan w ilości $1,5 \text{ g/dm}^3$.

P r z y k ł a d II. Odpadowy dwutlenek manganu zanieczyszczony związkami organicznymi i solami nieorganicznymi, w ilości 3 kg odmyto od zanieczyszczeń przez gotowanie przez 1 godzinę z 5% roztworem kwasu azotowego a następnie przez 2-krotną repulpację, odfiltrowano i przemyto na sączku gorącą wodą destylowaną. Oczyszczony osad w postaci pasty o zawartości 60% suchej masy w ilości 3 kg umieszczono w reaktorze jak w przykładzie I. Następnie wiano odpadowy elektrolit z produkcji radiowych kondensatorów elektrolitycznych, stanowiący 83%-owy roztwór glikolu etylenowego z dodatkiem 8,5% adypinianu amonowego i 8,5% wody w ilości $1,0 \text{ dm}^3$ oraz dodano wodę destylowaną w ilości $2,5 \text{ dm}^3$ i zawartość reaktora wymieszano dla uzyskania zawiesiny dwutlenku manganowego w roztworze. Do zawiesiny wkraplano porcjami kwas siarkowy o stężeniu 96% w ilości $1,7 \text{ dm}^3$ i po dodaniu całej ilości kwasu, ogrzewano mieszaninę reakcyjną przez 30 minut w temperaturze około 80°C . Po rozтворzeniu MnO_2 mieszaninę poreakcyjną odfiltrowano od zanieczyszczeń i klarowny filtrat zadano roztworem kwaśnego węglanu amonowego w ilości potrzebnej do całko-

witego wytrącenia jonów manganowych w postaci osadu węglanu manganawego. Osad odfiltrowano, przemyto wodą destylowaną i wysuszono w temperaturze 40 - 50°C. Uzyskano 2,04 kg węglanu manganawego o czystości odczynnikowej odpowiadającej gatunkowi "czysty". Drugim produktem był filtrat z sączenia i przemywania węglanu manganawego w ilości około 25 dm³, stanowiący płynny nawóz zawierający siarczan amonowy w ilości około 155 g/dm³ i mangan około 1,5 g/dm³, zanieczyszczony niewielką ilością substancji organicznych głównie w postaci edypinianu amonu w ilości 3 g/dm³.

P r z y k ł a d III. Odpadowy dwutlenek manganu odmyty od zanieczyszczeń jak w przykładzie II w postaci pasty o zawartości 60% suchej masy, w ilości 3 kg umieszczono w reaktorze jak w przykładzie I. Do reaktora wiano następnie odpadowy alkohol etylowy w ilości 1,3 dm³, zanieczyszczony metanolem w ilości około 10% i niewielką ilością soli nieorganicznych i związków organicznych, pochodzący z różnorodnych operacji laboratoryjnych o łącznym stężeniu alkoholi 70%. Następnie dodano do reaktora 2,0 dm³ wody destylowanej i po wymieszaniu składników uzyskano zawiesinę odpadowego MnO₂, do której wkraplano 65%-owy roztwór kwasu azotowego w ilości 2,2 dm³, dostosowując tempo dodawania kwasu do szybkości reakcji jak w przykładzie I. Po dodaniu całości kwasu azotowego, mieszanie reakcyjną ogrzewano przez 20 minut w temperaturze 70 - 80°C. Po tym czasie mieszanie reakcyjną przesączono od zanieczyszczeń i do klarownego przesączu dodawano roztwór węglanu potasu do całkowitego wytrącenia węglanu manganawego, który przesączono, przemyto wodą destylowaną i wysuszono w temperaturze 40-50°C. Uzyskano 2,02 kg węglanu manganawego o czystości odczynnikowej w gatunku "czysty". Jako drugi produkt uzyskano filtrat stanowiący płynny nawóz potasowo-azotowy z dodatkiem mikroelementu manganowego w ilości 25 dm³ o zawartości azotanu potasu 190 g/dm³ i manganu 1,5 g/dm³.

Z a s t r z e ż e n i e p a t e n t o w e

Sposób otrzymywania preparatów manganowych z rud i odpadów manganowych przez roztworzenie w kwasie mineralnym, szczególnie w kwasie siarkowym, kwasie azotowym lub ich mieszaninach, rudy manganowej typu tlenkowego lub odpadowego dwutlenku manganu, uprzednio odmytego od zanieczyszczeń gorącą wodą i/lub roztworem kwasu mineralnego, zwłaszcza azotowego w obecności reduktorów, następnie filtrację od zanieczyszczeń i przetworzenie na związki manganu, według patentu nr 137505, z n a m i e n n y t y m, że jako reduktory stosuje się homologi alkoholu metylowego lub alkohole wielowodorotlenowe, korzystnie glikol dwuetylenowy lub glicerynę lub ich mieszaniny, w ilości nie mniejszej niż z 5% nadmiarem stechiometrycznym.