



СОЮЗ СОВЕТСКИХ
СОЦИАЛИСТИЧЕСКИХ
РЕСПУБЛИК

(19) SU (11) 1190983 A

(51) C 01 G 45/10

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ СССР
ПО ДЕЛАМ ИЗОБРЕТЕНИЙ И ОТКРЫТИЙ

ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

- (21) 3425428/23-26
(22) 09.04.82
(31) P 3114559.0
(32) 10.04.81
(33) DE
(46) 07.11.85. Бюл. № 41
(71) Хёхст АГ (DE)
(72) Эберхард Прайслер, Бернхард Хофманн и Йоханнес Хольцем (DE)
(53) 661.871.532 (088.8)
(56) Известия АН Латв. ССР, серия химическая, 1970, № 5, с. 523-526.

- (54)(57) 1. СПОСОБ ОЧИСТКИ РАСТВОРА СУЛЬФАТА МАРГАНЦА ОТ ПРИМЕСЕЙ МОЛИБДЕНА путем адсорбции его двуокисью марганца, отличающийся тем, что, с целью интенсификации процесса, адсорбцию ведут электролитически осажденной двуокисью марганца с размером частиц 0,5-5 мм.
2. Способ по п.1, отличающийся тем, что регенерацию адсорбента ведут промывкой 5-25%-ным раствором едкого натра.

(19) SU (11) 1190983 A

Изобретение относится к способам удаления молибдена из водных растворов солей, в частности водного раствора сульфата марганца.

Целью изобретения является интенсификация процесса.

Предложенный способ заключается в извлечении примесей молибдена из раствора сульфата марганца адсорбцией на электролитически осажденной двуокиси марганца (ЭДМ) с размером частиц 0,5-5,0 мм.

Отработанную двуокись марганца регенерируют пропуском через нее 5-25%-ного раствора едкого натра.

Извлечение Мо ведут из раствора pH менее 4.

Пример 1. В стеклянную трубку диаметром 5 см и высотой 50 см засыпают 2 кг электролитической двуокиси марганца с размером

частиц 0,5-1 мм (объем слоя 1 л). С помощью дозирующего насоса снизу через слой двуокиси марганца пропускают раствор сульфата марганца. Сверху раствор вытекает через переливной патрубков. Концентрация раствора сульфата марганца равна 1,3 моль/л. Через определенные промежутки времени (а, б, с, д) двуокись марганца в стеклянной колонке регенерируют следующим образом: после спуска раствора сульфата марганца колонку заполняют водой, которую, спустя 10 мин, сливают. Эту операцию повторяют три раза. Затем в течение 10 ч осуществляют циркуляцию через слой двуокиси марганца 4 л 10%-ного раствора едкого натра, после чего его сливают и трижды промывают колонку водой.

В таблице представлены результаты опыта.

Показатель	а	б	с	д
pH раствора $MnSO_4$	0,5	2,0	2,1	2,0
Температура раствора $MnSO_4$	20°C	20°C	20°C	20°C
Расход, л/ч	0,92	0,92	0,92	0,92
Время контактирования, мин	40	50	25	25
Истощение колонки после пропускания через нее л литров	110	200	2600	1600
Содержание Мо в растворе до начала адсорбции, мг/л	100	55	4,5	2,5
Содержание Мо в растворе после адсорбции, мг/л	6,6	5,0	<0,25	<0,1
Степень очистки, %	94	91	>95	>98

Пример 2. В трубку, описанную в примере 1, загружают ЭДМ с размером частиц 2-4 мм и пропускают через нее со скоростью 1,5 л/ч раствор сульфата марганца с pH 2,0 и содержанием Мо 4 мг/л. После пропускания через колонку 25 л раствора количество адсорбированного молибдена составляет 95%, после пропускания 100 л - 60%, а после пропускания 200 л - лишь 50%. После регенерации колонки и второго цикла адсорбции соответствующие величины составляют 75, 55 и 40%.

Пример 3. В стальной гуммированный сосуд диаметром 60 см и высотой 100 см загружают 250 кг электролитической двуокиси марганца, которая при плотности частиц 4 кг/л и насыпном весе 2 кг/л занимает объем 175 л, что соответствует высоте слоя 60 см. Через отверстие в днище сосуда в него подают подлежащий очистке раствор соли марганца при 70°C, который после прохождения через слой двуокиси марганца вытекает из сосуда (pH раствора равно 2,5). Герметично за-

крытый крышкой сосуд можно обогреть паром через рубашку.

После насыщения двуокиси марганца молибденом находящийся в емкости раствор соли марганца сливают и емкость дважды заполняют водой.

Затем заливают в нее 25%-ный раствор едкого натра и оставляют его в ней на 16 ч. После слива раствора едкого натра и вторичной промывки дважды водой двуокись марганца снова можно использовать для адсорбции молибдена. На практике соединяют последовательно две такие емкости, которые поочередно регенерируют после насыщения двуокиси марганца в первой из них.

Приведенные ниже данные иллюстрируют работу одной емкости.

Размер частиц электролитической двуокиси марганца 2-5 мм

Количество подаваемого раствора	0,5 м ³	10 м ³	20 м ³
Мо, мг/л I	0,2	0,6	2,6
II	<0,1	0,1	0,5
После первой регенерации (5%-ным раствором NaOH)			
Количество подаваемого раствора	5 м ³	15 м ³	
Мо, мг/л I	0,5	2,5	
II	0,2	0,7	
После второй регенерации (5%-ным раствором NaOH)			
Количество подаваемого раствора	5 м ³	15 м ³	25 м ³
Мо, мг/л I	0,7	2,5	3,7
II	0,1	0,7	2,0
После третьей регенерации (25%-ным раствором NaOH)			
Количество подаваемого раствора	5 м ³	15 м ³	25 м ³
Мо, мг/л I	0,3	1,2	1,4
II	0,1	0,2	0,7
После четвертой регенерации (25%-ным раствором NaOH)			
Количество подаваемого раствора	5 м ³	15 м ³	25 м ³
Мо, мг/л I	0,3	1,4	2,1
II	0,1	0,2	0,4

Размер частиц электролитической двуокиси марганца

0,5-2 мм 50

Количество двуокиси марганца 350 кг
Рабочий объем 180 л
Объем пустот 90 л

Объемная скорость 100 л/ч

Количество двуокиси марганца 350 кг
Рабочий объем 175 л
Объем двуокиси марганца 87 л
Объемная скорость 360 л/ч (что соответствует времени контактирования) 0,25 ч

Концентрация соли марганца 1,3 моль/л
pH раствора 2,5

Содержание молибдена в исходном растворе 5 мг/л
Адсорбция до первой регенерации (начальная)

0,5 м³ 10 м³ 20 м³
0,2 0,6 2,6
<0,1 0,1 0,5

5 м³ 15 м³
0,5 2,5
0,2 0,7

5 м³ 15 м³ 25 м³
0,7 2,5 3,7
0,1 0,7 2,0

5 м³ 15 м³ 25 м³
0,3 1,2 1,4
0,1 0,2 0,7

5 м³ 15 м³ 25 м³
0,3 1,4 2,1
0,1 0,2 0,4

(что соответствует времени контактирования) 0,9 ч

Концентрация соли марганца 1,3 моль/л
pH раствора 2,5

Содержание молибдена в исходном растворе 5 мг/л

Количество подаваемого раствора
Mo, мг/л

10 м³ 30м³ 50 м³ 70 м³ 90 м³
<0,1 <0,1 <0,1 <0,1 <0,2

Пример 4. В адсорбционную колонку, описанную в примере 1, загружают полученную химическим способом порошкообразную двуокись марганца с размером частиц ≤ 50 мкм. Высота слоя двуокиси марганца равна лишь 9 см, что соответствует объему N 180 мл. Через колонку пропускают раствор 1,3-молярного раствора сульфата марганца. Разность давлений равнялась 0,1 бара. Объемная скорость при этом не превышает 6 мл/ч для 1 л двуокиси марганца, при такой же высоте слоя и соответственно большем сечении объемная

5 скорость для таких условий составляет 0,033 л/ч. Объемная скорость в сравнимых условиях в случае примера 1 более 1,5 л/ч.

10 Содержание молибдена в вытекающем из колонки растворе менее 0,1 мг/л.

1 Таким образом, применение электролитически осажденной двуокиси марганца дает возможность повысить объемную скорость до 1,5 л/г против 6 мл/г согласно известному способу и тем самым значительно интенсифицировать процесс.

Редактор П. Кугрышева Составитель Л. Овчинникова
Техред М.Пароцай Корректор В. Бутыга

Заказ 7010/62 Тираж 461 Подписное

ВНИИПИ Государственного комитета СССР
по делам изобретений и открытий
113035, Москва, Ж-35, Раушская наб., д. 4/5

Филиал ИПИ "Патент", г. Ужгород, ул. Проектная, 4