



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

223407
(11) (B1)

(51) Int. Cl.³
C 01 G 45/04

(22) Přihlášeno 19 01 81
(21) (PV 338-81)

(40) Zveřejněno 28 01 83

(45) Vydáno 15 03 86

(75)

Autor vynálezu

ŠTASTNÝ FRANTIŠEK ing., HRADEC KRÁLOVÉ

(54) Způsob výroby uhličitanu manganatého

1

2

Vynález se týká způsobu výroby $MnCO_3$ z chudé manganové rudniny, která vedle $MnCO_3$ a $MnSiO_3$ a vedle dalších příměsí obsahuje $MgCO_3$, $MgSiO_3$, $CaCO_3$, $CaSiO_3$ a $Ca_3(PO_4)_2$ tak, že vyrobený $MnCO_3$ je poměrně čistý bez vyššího obsahu hořecnatých solí a bez P_2O_5 , přičemž se současně využije odpadních roztoků kyseliny sírové a síranu železnatého z výroby titanové běloby nebo z moření ocelových plechů, pro které není dosud vhodné a ekonomické využití.

Vynález se týká způsobu výroby uhličitanu manganatého z chudé manganové rudniny a z odpadních roztoků kyseliny sírové a síranu železnatého z výroby titanové běloby a z moření plechů.

Zpracování rudnin obsahujících mangan jako uhličitan a křemičitan manganatý, fosfor jako fosforečnan vápenatý nebo železitý, vápník jako uhličitan a křemičitan vápenatý a jako další příměsi kysličníky železa, případně hydratované, a kysličník hlinitý hlavně v křemičitanech hlinitých a kysličník křemičitý a hořčík jako uhličitan a křemičitan hořečnatý na využitelné složky, tj. na uhličitan manganatý a na kysličníky manganu použitelné pro výrobu v hutnictví železa nebo pro výrobu manganatých solí, dosud nebylo technicky vyřešeno tak, aby bylo možné realizovat výrobu provozně ve větším měřítku a při dosažení dostatečných ekonomických přínosů. Zvláště není známo, že by pro zpracování těchto rudnin bylo použito odpadních roztoků kyseliny sírové a síranu železnatého z výroby titanové běloby nebo z moření ocelových plechů.

V USA a v SSSR byly prováděny laboratorní pokusy a případně i poloprovozní ověřování pro využití uhličitanových manganových rudnin s obsahem Mn 10 až 30 % znečištěných fosforečnanem a uhličitanem vápenatým, křemičitanem a uhličitanem hořečnatým a dalšími balastními příměsmi, avšak tyto pokusy ve většině případů nebyly provozně realizovány.

Tyto pokusy je možné rozdělit na pokusy využívající prázdné procesy s následným „mokrým“ zpracováním a na pokusy pouze s mokrým zpracováním.

a) Prázdné procesy s následujícím mokrým zpracováním

Rudnina obsahující uhličitan a křemičitan manganatý, uhličitan a křemičitan a fosforečnan vápenatý a uhličitan a křemičitan hořečnatý vedle dalších příměsí (Fe_2O_3 , Al_2O_3 , SiO_2) byla redukčně pražena s přidavkem koksu nebo antracitu až na teplotu 1273 K tak, aby vznikl pouze kysličník manganatý, vápenatý a hořečnatý a příslušné křemičitany a přičemž fosforečnan vápenatý přešel až na vyšší fosfáty. Praženec po ochlazení pod CO (zamezení oxidace MnO na vyšší kysličníky manganu) byl po rozemletí zpracováván několika způsoby.

1. Působením roztoku síranu amonného prakticky při teplotě 100 °C vznikly z kysličníku manganatého, vápenatého a hořečnatého a částečně ze slinutých křemičitanů příslušné sírany a plynný čpavek, který po absorpci a po neutralizaci kyselinou sírovou dával zpět roztok síranu amonného. Vznikaly velké ztráty na síranovém iontu, hlavně v nevyužitelném síranu vápenatém a hořečnatém.

2. Praženec byl rozkládán roztokem síranu amonného při vyvážení čpavku na při-

slušné sírany, přičemž srážení bylo prováděno použitím roztoku uhličitanu amonného na uhličitan manganatý při současném vzniku síranu amonného použitelného opět pro rozklad praženice. Roztok uhličitanu amonného byl připravován z uvolněného čpavku a z kysličníku uhličitého získaného při pražení. Rovněž při tomto způsobu vznikaly velké ztráty a deficit síranového iontu musel být vykrýván kyselinou sírovou.

Současně při způsobu 1 a 2 bylo nutné při vyvážení čpavku vyvářet současně i velké množství vody, následkem čehož vznikaly velké ztráty i na čpavku.

3. Praženec byl rozpouštěn ve vyčerpaném elektrolytu při elektrolytickém způsobu výroby, přičemž vedle síranu manganatého vznikal i síran vápenatý a hořečnatý při současném vzniku síranů železa. Získaný roztok síranu manganatého měl být po odstranění železnatých a železitých iontů a po odstranění hořčíku zpracováván elektrolyzou na kovový mangan. Avšak toto zpracování bylo realizovatelné pouze v tom případě, jestliže molární obsah hořečnatého iontu ve vztahu k manganatému iontu nebyl větší než 5 %, protože hořečnatý iont je možné odstranit jako potrojný síran hořečnatomanganatoamonný získaný z roztoku krystalizací při teplotě pod 283 K. Současně bylo nutné krýt ztráty kyseliny sírové spotřebované na CaO a MgO. Elektrolyt byl tvořen roztokem síranu manganatého a amonného.

4. V případě rudniny, ze které byl po předchozím velmi jemném mletí získán pyrit flotací a která obsahuje na 1 t přibližně 0,3 až 0,5 kgmol MgO, 1,2 až 1,4 kgmol CaO, 1,2 až 2,2 kgmol MnO, 0,3 až 0,4 kgmol P_2O_5 , 0,2 až 0,3 kgmol FeS_2 , 0,4 až 0,6 kgmol Fe_2O_3 , 0,2 až 0,3 kgmol Al_2O_3 , 4,0 až 5,5 kgmol SiO_2 , 2,0 až 2,3 kgmol CO_3^{2-} , 0,5 až 0,8 kgmol SiO_3^{2-} , byl poloprovozně ověřován tzv. oxidační způsob zpracování s následným hutním zpracováním.

Rudnina byla podrobena oxidačnímu pražení při teplotě 1273 až 1373 K.

Získaný praženec měl být zpracován hutním způsobem ve vysoké peci jednak na surové železo, ve kterém měl být veškerý fosfor vázán jako fosfid železa, a na strusku obsahující mangan ve formě křemičitanů. Surové železo s obsahem fosforu mělo být zpracováno Thomasovým způsobem na ocel a Thomasovu strusku, která po rozemletí měla být využita jako fosforečné hnojivo. Ze strusky obsahující mangan měl být hutním způsobem vyráběn vysokopecní feromangan. Hlavní závadou byla však ta okolnost, že obsah manganu ve strusce byl velmi nízký a že do hutního feromanganu přešel velmi malý podíl Mn. Další velkou závadou bylo získání méně kvalitní oceli z toho důvodu, že pyrit v rudnině obsahoval i určitý podíl arzénopyritu, přičemž arzén neshel Thomasovým způsobem úplně odstranit.

Vzhledem k těmto skutečnostem byl tento způsob zpracování manganové rudniny zamítnut jako nevhodný.

b) Mokré procesy bez předchozího pražení

Jedná se o tzv. síranový způsob zpracování rudniny výše uvedeného složení. Jemně mletá rudnina měla být rozkládána kyselinou sírovou až na sírany manganatý, hořečnatý a železnatý a na kyselinu fosforečnou.

Z roztoku síranů měla být kyselina fosforečná izolována až po oddělení síranu manganatého a železnatého, přičemž roztok síranů měl být zahušťován až na pevné sírany manganatý a železnatý, z nichž měly být termickým rozkladem získány kysličníky manganu a železa a kysličník siřičitý a sírový pro výrobu kyseliny sírové.

Závad bylo několik. Rozpouštění v kyselině sírové bylo velmi pomalé. Získané kysličníky železa a manganu obsahovaly velké množství síranů. Kyselina fosforečná byla znečištěna železem a manganem, zpracování na hnojiva nebylo možné. Izolace pevných síranů manganatého a železnatého byla spojena s velkými provozními problémy. Termický rozklad hlavně síranu manganatého nebyl proveditelný proto, že rozkladný tlak rovnající se tlaku atmosférickému se dosáhne až při teplotě 1143 K, zatímco teplota tání síranu manganatého leží kolem 973 K. Síran hořečnatý zůstával nevyužitý a stal se postupně neřešitelným balastem. Spotřeba kyseliny sírové na rozklad vápenatých a hořečnatých solí byla velmi vysoká.

Vzhledem k těmto skutečnostem byl i tento způsob zpracování uvedených rudnin prohlášen jako nerealizovatelný.

Současně existují velká množství odpadní ředěné kyseliny sírové znečištěné síranem železnatým a sírany ostatních kovů jednak z výroby titanové běloby z ilmenitu a jednak z moření plechů v kyselině sírové pro odstranění okují (kysličníků železa) z vyráběných ocelových plechů. Tyto kyselé odpadní roztoky byly likvidovány převážně neutralizací pomocí CaCO_3 a CaO a směsí odpadního síranu vápenatého s kysličníky a hydroxidy železa byly ukládány na skládky. Vzhledem k vysokému obsahu železa nejsou využitelné ani pro výrobu sulfátových cementů. K částečnému řešení přispívá využití krystalického síranu železnatého na výrobu železitých pigmentů, avšak pro využití odpadních roztoků kyseliny sírové a síranu železnatého nebylo dosud nalezeno vhodné použití. Část odpadní kyseliny sírové a síranu železnatého je zpracovávána na železité pigmenty a na roztok síranu amonného, avšak toto řešení má nevýhodu v tom, že je nutné udržovat velké zásoby roztoku síranu amonného z toho důvodu, že obyt je vázán pouze za několik měsíců v roce.

Použitím roztoků odpadní kyseliny sírové

znečištěné síranem železnatým a sírany jiných kovů by bylo možné řešit zpracování výše uvedené chudé manganové rudniny (zbytků po flotaci pyritu), avšak při jedno-
stupňovém zpracování by zůstalo v roztoku po oddělení reakčního zbytku velké množství síranu železnatého spolu s větším množstvím fosforečnanových iontů vedle rozpuštěného síranu manganatého. Oddělení manganu z tohoto roztoku by nebylo jednoduché, protože velké množství síranu železnatého a přítomnost fosfátových iontů v roztoku velmi komplikuje vyloučení manganu. Zároveň by zůstala nutnost likvidace velkých množství síranu železnatého.

Vynález řeší ekonomické využití odpadních roztoků kyseliny sírové s rozpuštěným síranem železnatým pro zpracování výše uvedených rudnin (zbytků po flotaci pyritu) tak, že výrobní postup je rozložen do několika reakčních stupňů, přičemž pro rozložení v rudnině přítomného fosforečnanu vápenatého a případně pro rozložení části vápenatých nebo hořečnatých nerozpustných solí je z větší části využito síranu železnatého a přičemž pro rozložení zbytku vápenatých a hořečnatých solí a hlavně pro rozložení nerozpustných manganatých solí je využito kyseliny sírové.

Nedostatky uvedené v předchozích způsobech zpracování chudých manganových rudnin tedy nemá způsob výroby uhličitanu manganatého z rudniny obsahující hořčík jako uhličitan a křemičitan hořečnatý, vápník jako uhličitan, křemičitan a fosforečnan vápenatý a mangan jako uhličitan a křemičitan manganatý při současném využití odpadních roztoků kyseliny sírové s rozpuštěným síranem železnatým, jehož podstata spočívá v tom, že v prvním reakčním stupni se působením roztoku, získaného filtrací po třetím reakčním stupni a obsahujícího síran amonný v množství ekvivalentním neutralizaci volné kyseliny sírové čpavkem ve druhém reakčním stupni a v množství ekvivalentním množství vysráženého uhličitanu manganatého ve třetím reakčním stupni a síran hořečnatý v ekvivalentním množství rozložených nerozpustných hořečnatých solí ve druhém reakčním stupni a síran manganatý v množství odpovídajícím nevysráženému síranu manganatému ve třetím reakčním stupni a síran železnatý v množství úměrném množství síranu železnatého z roztoku odpadní kyseliny sírové s rozpuštěným síranem železnatým použitého pro rozklad ve druhém reakčním stupni a v množství síranu železnatého úměrném síranu železnatému vzniklým z nerozpustných železnatých solí rozkladem kyselinou sírovou ve druhém reakčním stupni, se v suspendované jemně mleté rudnině výše uvedeného složení při současném vhánění přebytku vzduchu nebo kyslíku do reakční směsi při teplotě alespoň 285 K přemění z větší části fosforečnan vápenatý na fosforečnan žele-

zitý, na hydroxid železitý a na síran vápenatý při současném rozkladu části uhličitanu hořečnatého na síran hořečnatý při současném vzniku dalšího podílu hydroxidu železitého, přičemž po oddělení roztoku z prvního reakčního stupně se ve druhém reakčním stupni působením odpadního vodného roztoku kyseliny sírové s rozpuštěným síranem železnatým v množství kyseliny sírové ekvivalentním obsahu kyslíčnicku manganatého v uhličitanu a křemičitanu manganatém a obsahu kyslíčnicku vápenatého v uhličitanu a křemičitanu vápenatém a ve zbytku fosforečnanů vápenatých a kyslíčnicku hořečnatého v uhličitanu a křemičitanu hořečnatém a obsahu kyslíčnicků a hydroxidů železnatých a v množství kyseliny sírové nutné k převedení fosforečnanu železitého do roztoku, na reakční zbytek po prvním reakčním stupni se při teplotě alespoň 303 K rozloží uhličitan manganatý na kyslíčnick uhličitý a na síran manganatý a křemičitan manganatý na kyselinu křemičitou a na síran manganatý a uhličitan hořečnatý na kyslíčnick uhličitý a na síran hořečnatý a křemičitan hořečnatý na kyselinu křemičitou a na síran hořečnatý a uhličitan vápenatý na kyslíčnick uhličitý a na síran vápenatý a křemičitan vápenatý na kyselinu křemičitou a na síran vápenatý a zbytek fosforečnanů vápenatých na síran vápenatý a na kyselinu dihydrofosforečnou a fosforečnan železitý na dihydrofosforečnan železitý a kyslíčnický a hydroxidy železnaté na síran železnatý při současném rozpuštění hydroxidu železitého, načež po ukončeném rozkladu po provedení úpravy pH na 4,5 až 5,2 pomocí amoniaku nebo s výhodou pomocí vodného roztoku hydroxidu amonného se vyloučí nerozpustný fosforečnan železitý a hydroxid železitý, přičemž po oddělení reakčního zbytku po druhém reakčním stupni se získá roztok síranu manganatého, síranu železnatého, síranu hořečnatého a síranu amonného, načež se ve třetím reakčním stupni z tohoto roztoku síranů pomocí roztoku uhličitanu amonného vysráží uhličitan manganatý, přičemž filtrát po oddělení uhličitanu manganatého včetně pracích vod se použije pro zpracování rudniny v prvním reakčním stupni.

Ekvivalentní množství síranu železnatého vloženého do druhého reakčního stupně a získaného ve druhém reakčním stupni je výhodně o 70 až 80 % vyšší ve vztahu k ekvivalentnímu množství fosforečnanového iontu, obsaženého ve zpracovávané rudnině. Množství železitých iontů získaných oxidací železnatých iontů vháněním vzduchu nebo kyslíku do reakční směsi v prvním reakčním stupni je výhodně ekvivalentní množství fosforečnanových iontů, obsažených ve zpracovávané rudnině nebo je o 70 až 80 % vyšší. V případě, že odpadní kyselina sírová obsahuje méně síranu železnatého než bylo stanoveno, dodá se síran železnatý v pevné formě do reakční směsi pro první ne-

bo pro druhý reakční stupeň. V případě, že odpadní roztok kyseliny sírové s rozpuštěným síranem železnatým obsahuje méně kyseliny sírové než bylo stanoveno, dodá se chybějící kyselina sírová do reakční směsi pro druhý reakční stupeň. V případě nedostatku odpadního vodného roztoku kyseliny sírové s rozpuštěným síranem železnatým, připraví se příslušný roztok pro druhý reakční stupeň úplně nebo zčásti z technických produktů. Pro výrobní postup v prvním reakčním stupni se výhodně použije protiproudého výrobního postupu zpracovávané rudniny proti postupu reakčního roztoku. Vzduch použitý v prvním reakčním stupni pro oxidaci je současně využíván pro míchání reakční směsi a pro čerpání reakční směsi při využití mamutových čerpadel. Po ukončeném rozkladu ve druhém reakčním stupni se oddělí kyselý roztok síranu železnatého, hořečnatého a manganatého a roztok kyselých fosforečnanů od reakčního zbytku a neutralizací čpavkem nebo s výhodou použitím roztoku hydroxidu amonného na pH 4,5 až 5,2 se získá sraženina fosforečnanu železitého a hydroxidu železitého, která se oddělí filtrací. Pro vysrážení uhličitanu manganatého ve třetím reakčním stupni se použije méně než ekvivalentního množství uhličitanu amonného ve vztahu k síranu manganatému. Srážení uhličitanu manganatého a jeho oddělování se provádí postupně v několika podílech, přičemž první podíly získaného uhličitanu manganatého mají nižší obsah nečistot než podíly následující. Pro srážení uhličitanu manganatého ve třetím reakčním stupni s výhodou v přítomnosti síranu amonného se použije jemně mletý uhličitan železnatý při současném vzniku dalšího podílu síranu železnatého. Pro srážení uhličitanu manganatého ve třetím reakčním stupni s výhodou v přítomnosti síranu amonného se použije jemně mletý uhličitan hořečnatý při současném vzniku dalšího podílu síranu hořečnatého. K roztoku po prvním reakčním stupni je vysrážen uhličitan železnatý přidáváním ekvivalentního množství uhličitanu amonného a vyvážení čpavku a vysrážení hydroxidu hořečnatého a síranu vápenatého se výhodně provádí až po oddělení vysráženého uhličitanu železnatého.

Výhodou způsobu podle vynálezu je docílení podstatně vyššího ekonomického efektu, protože je možné zvýšit jednak množství zpracovávané suroviny a jednak je možné docílit dobrého ekonomického efektu při současném využití odpadních roztoků kyseliny sírové s rozpuštěným síranem železnatým, pro které dosud nebylo nalezeno vhodné ekonomické využití.

Vzhledem k tomu, že zpracovávaná rudnina obsahuje fosforečnan vápenatý, je bezpodmínečně nutné, aby množství síranu železnatého použitého v pracovním roztoku v prvním reakčním stupni bylo více než

ekvivalentní množství fosforečnanového iontu obsaženého ve fosforečnanu vápenatém a aby množství železitého iontu vzniklého oxidací železnatého iontu bylo více než ekvivalentní ve vztahu k množství fosforečnanového iontu, aby takto mohla být splněna podmínka oddělení fosforečnanového iontu ve formě nerozpustného fosforečnanu železitého při pH v rozsahu 4,5 až 5,2 od roztoků síranů, který je používán pro srážení uhličitanu manganatého.

Při této příležitosti je třeba zvážit, jaké přebytké množství síranu železnatého zoxidovaného na hydroxid železitý je únosné zpracovat hlavně ve vztahu k filtraci z toho důvodu, že hydroxid železitý vysrážený při nižších teplotách váže velké množství vody a že filtrace je v tomto případě velmi obtížná. Vzhledem k tomu, že při zpracování manganové rudniny obsahující fosforečnan vápenatý, který je převeden na nerozpustný fosforečnan železitý, je možné zpracovávat 0,5 až 0,6 ekvivalentní množství hydroxidu železitého ve vztahu k fosforečnanu železitému ve formě „bazického“ fosforečnanu železitého při dobré filtrovatelnosti sraženiny jak po prvním, tak i po druhém reakčním stupni.

V případě, že odpadní roztok kyseliny sírové bude obsahovat méně než ekvivalentní množství síranu železnatého ve vztahu k fosforečnanovému iontu ve fosforečnanu vápenatém, je nutné tento poměr upravit přidáním pevného síranu železnatého.

V případě, že odpadní roztok bude obsahovat vedle kyseliny sírové více než ekvivalentní množství síranu železnatého ve vztahu k fosforečnanu vápenatému, je nutné buď oxidací železnatého iontu v prvním reakčním stupni zastavit při dosažení množství železitého iontu ekvivalentním fosforečnanovému iontu a při dosažení maximálně 50- až 60% přebytku tohoto iontu, nebo

upravit tento poměr kyseliny sírové a síranu železnatého přidáním kyseliny sírové.

V případě, že nebude dostatek odpadního roztoku kyseliny sírové s rozpuštěným síranem železnatým, je možné vyrábět při využití roztoku připraveného z technických produktů.

Vzhledem k tomu, že cena uhličitanu manganatého je přímo odvislá od obsahu nečistot, je výhodné použít pro srážení 0,9 až 0,95 ekvivalentního množství uhličitanu amonného, následkem čehož se získá uhličitan manganatý o vyšší čistotě.

V dalším případě je možné provádět srážení uhličitanu manganatého a jeho oddělování postupně v několika podílech, přičemž první podíly získaného uhličitanu manganatého mají nižší obsah nečistot než podíly následující.

Dále je možné, že se pro srážení místo roztoku uhličitanu amonného ve třetím reakčním stupni s výhodou při přítomnosti síranu amonného v roztoku použije jemně mletého uhličitanu železnatého při současném vzniku dalšího podílu síranu železnatého.

Rovněž je možné, že se pro srážení místo roztoku uhličitanu amonného ve třetím reakčním stupni s výhodou při přítomnosti síranu amonného použije jemně mletého uhličitanu hořečnatého při současném vzniku dalšího podílu síranu hořečnatého.

V prvním reakčním stupni je využíván pro rozklad čerstvé rudniny filtrát z třetího reakčního stupně po oddělení uhličitanu manganatého obsahující sírany amonný, železnatý, hořečnatý a manganatý.

Nejdříve proběhnou konverzní reakce



hodnoty ΔH a ΔG jsou uvedeny v tabulce:

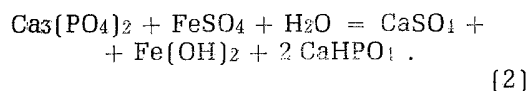
ME ⁺⁺	$\Delta H_{298}/\text{kgmol ME}^{++}$	$\Delta G_{298}/\text{kgmol ME}^{++}$	
Mg ⁺⁺	— 39 400 kJ	— 41 300 kJ	(1a)
Ca ⁺⁺	+ 20 780 kJ	— 36 750 kJ	(1b)
Fe ⁺⁺	— 40 400 kJ	— 39 800 kJ	(1c)

Vzhledem k tomu, že ve zpracovávané rudnině je velmi málo FeCO_3 , proběhne převážně reakce 1a.

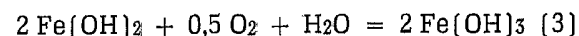
Současně je do reakčního rmutu vháněn vzduch, případně obohacený kyslíkem, v množství 80 až 180 m³ za jednu hodinu na 1 m³ ve rmutu.

pH roztoku vzhledem k obsahu síranu amonného 0,4 až 0,6 kgmol/m³ roztoku je vzhledem k hydrolyze výše uvedeně soli v rozmezí 4,6 až 4,7. Vháněním a rozptylováním vzduchu budou oxidovány železnaté ionty na železité při současném rozkladu té soli, která při výše uvedeném pH má nejmenší stabilitu. Touto solí je fosforečnan vápenatý, který vzhledem k 3. dissociační

konstantě kyseliny fosforečné (pK 12,4) je stabilní v rozmezí pH 11 až 12. Při pH roztoku 4,6 až 4,7 a při přítomnosti síranu amonného proběhne nejdříve reakce:



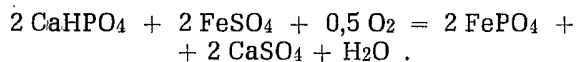
Vzhledem k tomu, že $\text{Fe}(\text{OH})_2$ nemůže při větším obsahu síranu amonného z roztoku vypadnout, oxidací pomocí vháněného vzduchu proběhne jeho oxidace na hydroxid železitý, který se již z roztoku vysráží:



$$^{\Delta}H_{298} = -113\,800 \text{ kJ/kgmol Fe(OH)}_3$$

$$^{\Delta}G_{298} = -92\,200 \text{ kJ/kgmol Fe(OH)}_3.$$

Protože však ani CaHPO_4 nemůže být při pH 4,6 až 4,7 stabilní, protože pH kyseliny hydrofosforečné je 6,7 a protože rozpustnost této soli je relativně dostatečně vysoká, proběhne při současné oxidaci přeměna až na FePO_4 , který je při výše uvedeném rozsahu pH ve vodě nejstabilnější.



(4)

ME ⁺⁺	$^{\Delta}H_{298}/\text{kgmol ME}^{++}$	$^{\Delta}G_{298}/\text{kgmol ME}^{++}$	
Mg ⁺⁺	— 64 100 kJ	— 96 000 kJ	(5a)
Ca ⁺⁺	— 34 800 kJ	— 73 000 kJ	(5b)
Mn ⁺⁺	— 22 300 kJ	— 49 900 kJ	(5c)

Na základě toho, co bylo řečeno dříve, je nutné, aby obsah síranu železnatého v roztoku před zahájením oxidace byl na 1 kgmol iontu PO_4^{4-} minimálně 1,5 až 1,6 kgmol, přičemž optimální množství je při celkovém množství síranu železnatého 1,7 až 1,9 kgmol v poměru k jednomu kgmol iontu PO_4^{4-} z toho důvodu, aby reakce 2, 3, 4 a 5 měly dostatečnou rychlost.

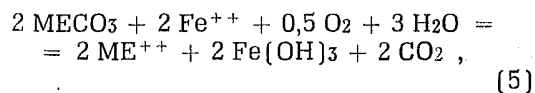
Vzhledem k tomu, že pro oxidaci je nutné velké množství vzduchu, je výhodné využít tohoto vzduchu zároveň pro míchání reakčního rmutu. Zároveň je výhodné pro případnou realizaci v provozním měřítku využít kontinuální způsob pro první reakční stupeň při využití protiproudů, což prakticky znamená, že na čerstvou rudninu by byl použit roztok, u něhož již proběhla převážná část reakcí 1, 2, 3, 4 a 5 a že na již proreagovanou rudninu bude působit roztok o vyšším obsahu aktivních látek.

Zavedení tohoto kontinuálního způsobu v prvním reakčním stupni má hlavní výhodu v tom, že je možné zvýšit výkon zařízení při možném prodloužení reakční doby, které je nutné z toho důvodu, že reakční rychlost v prvním reakčním stupni je určována rychlostí rozpouštění kyslíku ze stlačeného vzduchu v reakční směsi. Vzhledem k tomu, že pro oxidaci je nutné použít vzduch ve velkém přebytku, je výhodné použít tato velká množství vzduchu jak pro míchání reakční směsi, tak i pro dopravu mezi dílčími stupni protiproudného systému v prvním reakčním stupni pomocí malých mamutových čerpadel, která pro přepravu kapaliny používají stlačeného vzduchu.

Po ukončení prvního reakčního stupně je

To prakticky znamená, že z 1 kgmol $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ při využití 3 kgmol FeSO_4 a 0,75 kgmol O_2 vzniknou 3 kgmol CaSO_4 , 2 kgmol FePO_4 a 1 kgmol Fe(OH)_3 .

V případě, že reakce 4 bude mít menší rychlost ve vztahu k oxidaci Fe^{++} na Fe^{+++} , bude probíhat tato reakce



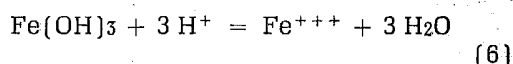
(5)

kde

provedeno oddělení reakčního produktu filtrací, reakční produkt je využit ve druhém reakčním stupni a filtrát je využit pro regeneraci čpavku vyvařením po přidavku vápenného mléka při současném vysrážení hydroxidů železa, hydroxidu hořečnatého a síranu vápenatého.

Reakční produkt z prvního stupně je rozkládán ve druhém reakčním stupni po přidání odpadního roztoku kyseliny sírové s rozpuštěným síranem železnatým, přičemž množství kyseliny sírové musí být více než ekvivalentní obsahu MnO v MnCO_3 a v MnSiO_3 , CaO v CaCO_3 a v CaSiO_3 , MgO v MgCO_3 a v MgSiO_3 , FeO v FeSiO_3 , Fe(OH)_3 a FePO_4 ve zpracovávaném produktu po prvním reakčním stupni a přičemž obsah síranu železnatého včetně síranu železnatého uvolněného rozkladem FeSiO_3 , musí být v poměru 1,7 až 1,9 kgmol FeSO_4 na 1 kgmol PO_4^{4-} ve zpracovávané rudnině.

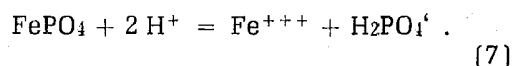
Nejdříve budou probíhat tyto reakce:



(6)

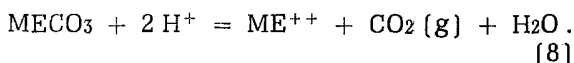
$$^{\Delta}H_{298} = -69\,800 \text{ kJ/kgmol Fe}^{+++}$$

$$^{\Delta}G_{298} = -26\,600 \text{ kJ/kgmol Fe}^{+++}$$



(7)

Rozklad uhličitánů kyselinou bude probíhat podle reakcí:

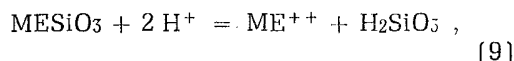


(8)

přičemž

ME ⁺⁺	$\Delta H_{298}/\text{kgmol ME}^{++}$	$\Delta G_{298}/\text{kgmol ME}^{++}$	
Mg ⁺⁺	— 43 500 kJ	— 73 800 kJ	(8a)
Ca ⁺⁺	— 10 250 kJ	— 55 800 kJ	(8b)
Mn ⁺⁺	+ 1 050 kJ	— 32 800 kJ	(8c)

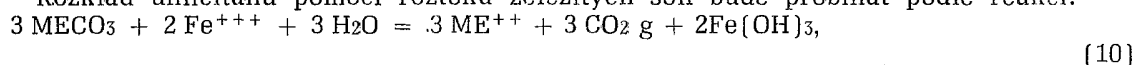
Rozklad křemičitanů kyselinou bude probíhat podle reakcí:



přičemž

ME ⁺⁺	$\Delta H_{298}/\text{kgmol ME}^{++}$	$\Delta G_{298}/\text{kgmol ME}^{++}$	
Mg ⁺⁺	— 125 600 kJ	— 121 000 kJ	(9a)
Ca ⁺⁺	— 81 400 kJ	— 96 000 kJ	(9b)
Mn ⁺⁺	— 62 200 kJ	— 59 000 kJ	(9c)

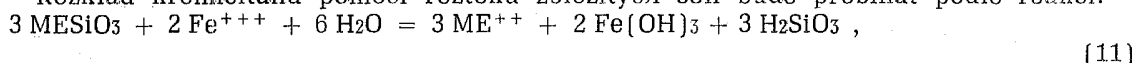
Rozklad uhličitanů pomocí roztoku železitých solí bude probíhat podle reakcí:



přičemž

ME ⁺⁺	$\Delta H_{298}/\text{kgmol ME}^{++}$	$\Delta G_{298}/\text{kgmol ME}^{++}$	
Mg ⁺⁺	+ 3 190 kJ	— 55 800 kJ	(10a)
Ca ⁺⁺	+ 8 440 kJ	— 38 700 kJ	(10b)
Mn ⁺⁺	+ 47 200 kJ	— 14 650 kJ	(10c)

Rozklad křemičitanů pomocí roztoku železitých solí bude probíhat podle reakcí:



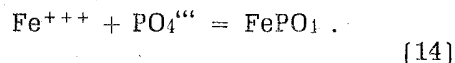
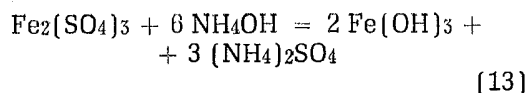
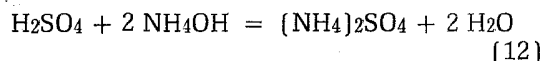
přičemž

ME ⁺⁺	$\Delta H_{298}/\text{kgmol ME}^{++}$	$\Delta G_{298}/\text{kgmol ME}^{++}$	
Mg ⁺⁺	— 74 000 kJ	— 103 500 kJ	(11a)
Ca ⁺⁺	— 29 600 kJ	— 77 400 kJ	(11b)
Mn ⁺⁺	— 9 240 kJ	— 43 600 kJ	(11c)

Z hodnot ΔG_{298} u rovnic 8, 9, 10 a 11 je patrné, že jak v případě rozkladu kyselinou, tak i v případě rozkladu roztokem železitých solí bude rozklad probíhat postupně od Mg⁺⁺ k Mn⁺⁺, protože hodnoty ΔG_{298} jsou u Mn⁺⁺ nejnižší, což je potvrzeno i průběhem konverzních reakcí 1.

Vzhledem k tomu, že podstatnou část MnO v MnCO₃ a v MnSiO₃ bude nutné rozkládat pomocí roztoku železitých solí, je výhodné použít pro rozklad teplotu 303 K a vyšší, což je také výhodné pro zlepšení vylučování kysličníku uhličitého z roztoku při rozkladu uhličitanů.

Po ukončení rozkladu je provedena neutralizace nespotebované kyseliny sírové, síranu železitého a kyselých fosforečnanů železitých pomocí čpavku nebo s výhodou pomocí roztoku hydroxidu amonného na pH v rozmezí 4,5 až 5,2 podle reakcí:



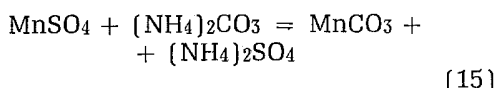
přičemž se z roztoku vyloučí nerozpustný fosforečnan železitý a hydroxid železitý a přičemž při výše uvedeném pH se nemohou při uvažované koncentraci amonných solí vyloučit z roztoku hydroxid železnatý a manganatý.

Vzhledem k tomu, že kyselý roztok po ukončení rozkladu obsahuje vedle síranu železnatého, hořečnatého a manganatého také ve vodě rozpustné kyselé fosforečnany železité, je výhodné oddělit kyselý roztok síranů a fosforečnanů od reakčního zbytku a vysrážet z tohoto roztoku fosforečnan a hydroxid železitý neutralizací čpavkem nebo s výhodou pomocí roztoku hydroxidu amonného na pH 4,5 až 5,2. Roztok síranu železnatého, hořečnatého, manganatého a amonného po oddělení fosforečnanu a hydroxidu železitého je možné spojit s reakčním zbytkem a se zbytkem kyselého roztoku síranu v reakčním zbytku a dokončit neutralizaci čpavkem nebo s výhodou pomocí roztoku hydroxidu amonného na pH

4,5 až 5,2, oddělit reakční zbytek od roztoku síranů a reakční zbytek po řádném promytí a po zkropení vápenným mlékem převézt na haldu a roztok síranu použít ve třetím reakčním stupni.

Fosforečnan železitý ve směsi s hydroxidem železitým je možné po vysušení použít pro výrobu fosforečnanu sodného po přidání matečných louhů s přidavkem hydroxidu sodného při teplotě kolem 373 K.

Po ukončení druhém reakčním stupni je ve třetím reakčním stupni z roztoku síranů při teplotě 343 K a vyšší vysrážen pomocí roztoku uhličitane amonného uhličitane manganatý podle rovnice:

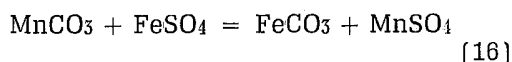


$$\Delta H_{298} = -7220 \text{ kJ/kgmol MnCO}_3$$

$$\Delta G_{298} = -73500 \text{ kJ/kgmol MnCO}_3$$

Vzhledem k tomu, že uhličitane manganatý se při srážení vylučuje v malých mikrokrystalech, je nutná delší doba pro zvětšení těchto mikrokryсталů, která je nutná pro zajištění dobré filtrovatelnosti.

Protože v roztoku, ve kterém je srážen uhličitane manganatý, je přítomen i rozpuštěný síran železnatý, rovnice 16 určuje podmínky současného srážení uhličitane železnatého:



$$\Delta H_{298} = +40400 \text{ kJ/kgmol FeCO}_3$$

$$\Delta G_{298} = +39800 \text{ kJ/kgmol FeCO}_3$$

Hodnota rovnovážné konstanty pro reakci 16 a pro teplotu 298 K je $1,66 \cdot 10^{-7}$. To znamená, že při koncentraci Fe^{++} 1 kgmol/ m^3 , bude ve sraženině $1,66 \cdot 10^{-7}$ kgmol FeCO_3 na 1 m^3 roztoku, ve kterém je prováděno srážení. V našem případě, jestliže na 1 m^3 bude vysráženo cca 0,45 kgmol MnCO_3 na 1 m^3 při koncentraci rozpuštěného (nevysráženého) MnSO_4 0,05 kgmol/ m^3 a při koncentraci síranu železnatého 0,4 kgmol/ m^3 bude obsah FeCO_3 ve sraženině ještě podstatně menší.

Přesto je výhodné vysrážet síran manganatý na uhličitane manganatý cca z 90 % tak, aby čistota vysráženého uhličitane manganatého byla dostatečně vysoká. Vzhledem k tomu, že rovnice 16 je vlastně obrácená rovnice 1c, je zřejmé, že i vliv přítomného MgSO_4 bude částečně obdobný vztahům MnCO_3 a FeCO_3 . Rovněž v případě, že je třeba získat MnCO_3 o velmi vysoké čistotě, je výhodné srážení provádět postupně v několika podílech, přičemž první podíly vysráženého MnCO_3 budou mít čistotu vyšší ve srovnání s podíly následujícími. Pro dosažení maximální čistoty MnCO_3 je velmi důle-

žitý stupeň proprání sraženiny MnCO_3 a pro konečný stupeň praní je nutné použít velmi čistou vodu s výhodou použití kondenzátu nebo deionizované vody.

Čistý MnCO_3 získaný v prvních podílech při frakcionovaném srážení může být použit jednak jako čistá chemikálie a jednak může být využit jako surovina pro výrobu čistých manganatých solí.

Rovněž čistý MnCO_3 může být využit jako surovina pro výrobu elektrolytického manganu. Může být rozpuštěn přímo ve vyčerpaném elektrolytu a bez dalšího přečišťování pouze po vyvaření kyslíčnicku uhličitého a po zchlazení může být roztok obsahující sírany manganatý a amonný zaváděn přímo do elektrolýzy.

Průběh reakcí 1a a 1c ukazuje rovněž na možnost použít pro srážení MnCO_3 z roztoku síranů jemně mletý uhličitane hořečnatý (magnezit) nebo jemně mletý uhličitane železnatý (siderit). Avšak přírodní magnezity a siderity mají velký obsah nečistot, z nichž hlavní podíl tvoří CaCO_3 . Vzhledem k tomu, že takto vysrážený MnCO_3 by současně obsahoval i CaSO_4 (podle reakce 1b), je možné říci, že použití MnCO_3 znečištěného CaSO_4 by bylo problematické i pro využití v hutích jako manganové suroviny.

Současně je nutné připravovat z vápence a koksu na běžné šachtové peci pálené vápno, přičemž toto by bylo využito pro vysrážení hydroxidů železa, hydroxidu hořečnatého a síranu vápenatého z roztoku po prvním reakčním stupni při současném vyváření čpavku, který po ochlazení je absorbován ve vodě na roztok hydroxidu amonného. Prazné plyny z vápenky jsou po ochlazení použity jednak pro přípravu roztoku hydroxiduhličitane amonného, z něhož po přidání dalšího podílu roztoku hydroxidu amonného je připravován roztok uhličitane amonného a jednak jsou využity pro dočišťování vod po vyvaření čpavku pro odstranění vody přebytku hydroxidu vápenatého, aby tyto vody bylo možné vrátit zpět do výrobního procesu.

Vzhledem k tomu, že pevný zbytek po rozložení roztoku po prvním reakčním stupni obsahuje vedle síranu vápenatého a hydroxidu hořečnatého také hydroxid železitý, který v každém případě bude zhoršovat filtraci a který je i příčinou obtížné využitelnosti tohoto zbytku, jeví se jako výhodné před vyvářením čpavku vysrážet z roztoku po prvním reakčním stupni uhličitane železnatý přidáním ekvivalentního množství uhličitane amonného a teprve z roztoku po oddělení uhličitane železnatého vyvářet čpavek po přidání vápenného mléka nebo přímo páleného vápna do reakční směsi. Získaný pevný zbytek obsahující pouze hydroxid hořečnatý a síran vápenatý je použitelný buď na výrobu rychle tuhnoucí sádky, nebo jako přísada do sulfátových cementů.

Příklad 1

1. reakční stupeň

1 kg jemně rozemleté manganové rudniny (zbytků po flotaci pyritu), která obsahuje v 1 kg 0,45 g mol MgCO_3 , 0,28 g mol CaCO_3 , 0,32 g mol $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, 1,37 g mol MnCO_3 , 0,33 g mol MnSiO_3 a 0,2 g mol FeSiO_3 , vedle balastních podílů (SiO_2 , křemičitan železitohlinový atd.) je rozptýlen do 3,5 l roztoku obsahujícího (na 3,5 l) 1,2 g mol FeSO_4 , 0,15 g mol MnSO_4 , 0,30 g mol MgSO_4 a 1,83 g mol $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, přičemž je do této směsi vháněn stlačený vzduch v množství 200 l/h, přičemž tento vzduch je v suspensi velmi jemně rozptýlován a je současně využit pro míchání. Prakticky okamžitě po smíchání zreaguje 0,15 g mol MnSO_4 s ekvivalentním množstvím MgCO_3 , takže vznikne dalších 0,15 g mol MnCO_3 při současném vzniku dalšího podílu rozpuštěného síranu hořečnatého. Vhánění vzduchu je prováděno v rozmezí teplot 288 až 305 K do té doby, než je zoxidováno 0,96 g mol Fe^{++} na Fe^{+++} , což je odvislé jednak od stupně rozemletí rudniny a jednak od velikosti částic vzduchu při jeho vhánění do reakční směsi. Při dosaženém průměru bublinek vzduchu pod 0,1 mm je možné uvažovat s reakční dobou 2,5 až 3,5 h.

Po ukončené oxidaci bude provedena filtrace, při níž se získá reakční produkt obsahující 0,30 g mol MgCO_3 , 0,28 g mol CaCO_3 , 0,64 g mol FePO_4 , 0,96 g mol CaSO_4 , 1,52 g mol MnCO_3 , 0,33 g mol MnSiO_3 , 0,20 g mol FeSiO_3 a 0,32 g mol $\text{Fe}(\text{OH})_3$ a roztok obsahující 0,24 g mol FeSO_4 , 0,45 g mol MgSO_4 a 1,83 g mol $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. Reakční produkt bude využit ve 2. reakčním stupni a roztok bude využit pro zpracování ve 4. reakčním stupni.

2. reakční stupeň

Reakční produkt z 1. stupně se naředí cca 0,65 l vody a ohřeje se na teplotu 333 až 343 K přímou parou. Do tohoto roztoku je postupně nebo po částech přidáván 1 litr roztoku obsahující 1,06 g mol FeSO_4 a 2,8 g mol H_2SO_4 , přičemž teplota při rozpouštění je udržována přidáváním přímé páry v rozmezí 320 — 330 K. Po celou dobu rozpouštění je suspensí intenzívně míchána, přičemž je výhodné využít pro míchání stlačený vzduch.

Doba rozpouštění je odvislá od stupně rozemletí rudniny a je reálné uvažovat s délkou 1,5 až 2,5 h. Po skončeném rozpouštění zůstává v roztoku kyselina sírová v množství 0,48 g mol. K neutralizaci této kyseliny na pH 4,5 až 5,2 je použit vodný roztok hydroxidu amonného o koncentraci 4 g mol/l v množství 0,24 l. Po této neutralizaci je provedena filtrace, po níž reakční zbytek obsahující 0,12 g mol MnCO_3 , 0,23 g mol MnSiO_3 , 0,05 g mol FeSiO_3 , 0,25 g mol H_2SiO_3 ,

1,24 g mol CaSO_4 , 0,64 g mol FePO_4 , 0,32 g mol FeOH_3 a ostatní balastní podíly je po skropení vápenným mlékem odvezen na haldu a roztok o objemu 2,5 l (včetně pracích vod) obsahující 0,3 g mol MgSO_4 , 1,2 g mol FeSO_4 , 1,5 g mol MnSO_4 a 0,48 g mol $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ je použit pro srážení ve 3. reakčním stupni.

3. reakční stupeň

Teplota roztoku po filtraci z 2. stupně je přímou parou upravena na rozmezí 333 až 353 K, načež je po přidání 1,35 g mol $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ ve formě roztoku o koncentraci 2 g mol/l v množství 0,625 l provedeno vysrážení uhličitanu manganatého. Po provedení srážení je teplota udržována v rozmezí 333 až 353 K po dobu 1,5 až 2,5 h. Potom je provedeno oddělení vysráženého uhličitanu manganatého filtrací a promytím a 3,5 l roztoku obsahujícího 0,3 g mol MgSO_4 , 0,15 g mol MnSO_4 , 1,2 g mol FeSO_4 a 1,83 g mol $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ je využito v 1. reakčním stupni.

Vysrážený, důkladně propraný a odvodněný uhličitan manganatý je na vhodném zařízení usušen.

4. reakční stupeň

Roztok po 1. reakčním stupni obsahující v 3,5 litru 0,24 g mol FeSO_4 , 0,45 g mol MgSO_4 a 1,83 g mol $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ je po přidání vápenného mléka s obsahem více než 2,52 g mol $\text{Ca}(\text{OH})_2$ použit jednak pro vysrážení hydroxidů železa v množství 0,24 g mol, 0,45 g mol hydroxidu hořečnatého a 2,52 g mol síranu vápenatého při současném přidávání páry za současného vyvaření 3,66 g mol NH_3 , který po ochlazení a po absorpci ve vodě je použit pro přípravu roztoku hydroxidu amonného ve vodě o koncentraci 4 g mol/l.

Voda po vysrážení hydroxidů a po vyvaření čpavku a po odfiltrování sraženiny obsahující přebytečný hydroxid vápenatý je zbavena obsahu této látky v pračkách, kterými procházejí prašné plyny z vápenky po absorpci CO_2 na přípravu roztoku NH_4HCO_3 . Takto upravená voda je po oddělení CaCO_3 opět použita ve výrobním procesu.

5. reakční stupeň

Jeho hlavním článkem je příprava páleného vápna pálením vápence při použití koksu v běžné šachtové peci, přičemž CO_2 odpadající za vápenkou je po ochlazení použit jednak pro přípravu roztoku NH_4HCO_3 a jednak pro dočištění vod po 4. reakčním stupni tak, aby tyto vody byly zbaveny přebytečného hydroxidu vápenatého. Pálené vápno je použito ve 4. reakčním stupni jednak pro vysrážení hydroxidů a jednak pro vyvaření čpavku ze síranu amonného.

Příklad 2

Pracovní postup v 1., 2. a 3. reakčním stupni je stejný jako v příkladu 1. Pouze ve 4. reakčním stupni je z roztoku o objemu 3,5 l obsahujícího 0,24 g/mol FeSO_4 , 0,45 g/mol MgSO_4 a 1,83 g/mol $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ vysráženo pomocí 0,12 l roztoku $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ o koncentraci 2 g/mol/l 0,24 g/mol FeCO_3 , na-

čež po jeho oddělení a promytí je po přidání do zbývajících roztoků vápenného mléka s obsahem více než 2,52 g/mol $\text{Ca}(\text{OH})_2$ při současném vyvaření 4,14 g/mol NH_3 získáno po filtraci 0,45 g/mol hydroxidu hořečnatého, 2,52 g/mol síranu vápenatého a 3,5 l vody, která po zbavení přebytečného hydroxidu vápenatého je vrácena zpět do výrobního procesu.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob výroby uhličitanu manganatého z rudniny obsahující hořčík jako uhličitan a křemičitan hořečnatý, vápník jako uhličitan, křemičitan a fosforečnan vápenatý, železo jako hydroxid a křemičitan železnatý a mangan jako uhličitan a křemičitan manganatý, při využití odpadních vodných roztoků kyseliny sírové s rozpuštěným síranem železnatým, vyznačený tím, že v prvním reakčním stupni se působením roztoku získaného filtrací po třetím reakčním stupni a obsahujícího síran amonný v množství ekvivalentním neutralizované nespotřebované kyseliny sírové čpavkem nebo roztokem hydroxidu amonného ve druhém reakčním stupni a v množství ekvivalentním množství vysráženého uhličitanu manganatého ve třetím reakčním stupni a síran hořečnatý v množství ekvivalentním množství nerozpustných hořečnatých solí rozložených ve druhém reakčním stupni a síran manganatý v množství odpovídajícím nevysráženému síranu manganatému ve třetím reakčním stupni a síran železnatý v množství odpovídajícím množství síranu železnatého z roztoku odpadní kyseliny sírové s rozpuštěným síranem železnatým použitého pro rozklad ve druhém reakčním stupni a v množství ekvivalentním síranu železnatého získaného rozkladem kyslíčků železa nebo nerozpustných železnatých solí kyselinou sírovou ve druhém reakčním stupni, na suspendovanou rozemletou rudninu výše uvedeného složení při současném vhánění přebytku vzduchu nebo kyslíku do reakční směsi za intenzivního míchání při teplotě alespoň 285 K přeměně z větší části fosforečnan vápenatý na fosforečnan železitý, na hydroxid železitý a na síran vápenatý při současném rozkladu části uhličitanu hořečnatého na síran hořečnatý při současném vzniku dalšího podílu hydroxidu železitého a při vzniku ekvivalentního množství kyslíčnicku uhličitého, přičemž po oddělení roztoku z prvního reakčního stupně se ve druhém reakčním stupni působením odpadního vodného roztoku kyseliny sírové s rozpuštěným síranem železnatým v množství kyseliny sírové ekvivalentním obsahu kyslíčnicku manganatého v uhličitanu a křemičitanu manganatém a obsahu kyslíčnicku vápenatého v uhličitanu a křemičitanu vápenatém, ve zbytku fosforečnanů vápenatých,

obsahu kyslíčnicku hořečnatého v uhličitanu a křemičitanu hořečnatém a obsahu kyslíčnicku železnatého v hydroxidech a křemičitanu železnatém a v množství kyseliny sírové nutné k převedení fosforečnanu železitého do roztoku, na reakční zbytek po prvním reakčním stupni při teplotě alespoň 303 K rozloží výše uvedené uhličitan na příslušné sírany a na kyslíčnick uhličitý a výše uvedené křemičitan na příslušné sírany a na kyselinu křemičitou a nerozložené fosforečnany vápenaté na síran vápenatý a na kyselinu fosforečnou, načež po ukončeném rozkladu se po provedení úpravy pH na 4,5 až 5,2 pomocí amoniaku nebo s výhodou po přidání vodného roztoku hydroxidu amonného vyloučí nerozpustný fosforečnan a hydroxid železitý, přičemž po oddělení reakčního zbytku po druhém reakčním stupni se získá roztok síranů manganatého, železnatého, hořečnatého a amonného, z něhož se ve třetím reakčním stupni pomocí roztoku uhličitanu amonného vysráží při teplotě alespoň 323 K uhličitan manganatý, přičemž filtrát po oddělení a po proprání uhličitanu manganatého se včetně prarých vod použije pro zpracování rudniny v prvním reakčním stupni.

2. Způsob podle bodu 1 vyznačený tím, že ekvivalentní množství síranu železnatého vloženého do 2. reakčního stupně a získaného ve 2. reakčním stupni je o 70 až 80 % vyšší ve vztahu k ekvivalentnímu množství fosforečnanového iontu, obsaženého ve zpracované rudnině.

3. Způsob podle bodů 1 a 2 vyznačený tím, že množství železitých iontů získaných oxidací železnatých iontů vháněním vzduchu nebo kyslíku do reakční směsi v 1. reakčním stupni je ekvivalentní množství fosforečnanových iontů, obsažených ve zpracované rudnině nebo je s výhodou o 70 až 80 % vyšší.

4. Způsob podle bodů 1 až 3 vyznačený tím, že v případě, že odpadní kyselina sírová obsahuje méně síranu železnatého, dodá se síran železnatý v pevné formě do reakční směsi pro první nebo pro druhý reakční stupeň.

5. Způsob podle bodů 1 až 3 vyznačený tím, že v případě, že odpadní roztok kyseliny sírové s rozpuštěným síranem železnatým

tým obsahuje méně kyseliny sírové, dodá se chybějící kyselina sírová do reakční směsi pro druhý reakční stupeň.

6. Způsob podle bodů 1 až 3 vyznačený tím, že v případě nedostatku odpadního vodního roztoku kyseliny sírové s rozpuštěným síranem železnatým, připraví se příslušný roztok pro druhý reakční stupeň úplně nebo zčásti z technických produktů.

7. Způsob podle bodů 1 až 6 vyznačený tím, že pro výrobní postup v prvním reakčním stupni je použit protiproudý výrobní postup zpracovávané rudniny proti postupu reakčního roztoku.

8. Způsob podle bodů 1 až 7 vyznačený tím, že vzduch použitý v prvním reakčním stupni pro oxidaci je současně využíván pro míchání reakční směsi a pro čerpání reakční směsi při využití mamutových čerpadel.

9. Způsob podle bodů 1 až 8 vyznačený tím, že po ukončeném rozkladu ve druhém reakčním stupni se oddělí kyselý roztok síranů železnatého, hořečnatého a manganatého a roztok kyselých fosforečnanů od reakčního zbytku a neutralizací čpavkem nebo s výhodou použitím roztoku hydroxidu amonného na pH 4,5 až 5,2 se získá sraženina fosforečnanu železitého a hydroxidu železitého, která se oddělí filtrací.

10. Způsob podle bodů 1 až 9 vyznačený tím, že pro vysrážení uhličitanu manganatého ve třetím reakčním stupni se použije

méně než ekvivalentní množství uhličitanu amonného ve vztahu k síranu manganatému.

11. Způsob podle bodů 1 až 9 vyznačený tím, že srážení uhličitanu manganatého a jeho oddělování se provádí postupně v několika podílech, přičemž první podíly získaného uhličitanu manganatého mají nižší obsah nečistot než podíly následující.

12. Způsob podle bodů 1 až 6 vyznačený tím, že pro srážení uhličitanu manganatého ve třetím reakčním stupni s výhodou při přítomnosti síranu amonného se použije jemně mletý uhličitan železnatý při současném vzniku dalšího podílu síranu železnatého.

13. Způsob podle bodů 1 až 6 vyznačený tím, že pro srážení uhličitanu manganatého ve třetím reakčním stupni s výhodou při přítomnosti síranu amonného se použije jemně mletý uhličitan hořečnatý při současném vzniku dalšího podílu síranu hořečnatého.

14. Způsob podle bodů 1 až 11 vyznačený tím, že z roztoku po prvním reakčním stupni je vysrážen uhličitan železnatý přidáním ekvivalentního množství uhličitanu amonného a vyvážení čpavku a vysrážení hydroxidu hořečnatého a síranu vápenatého se provádí až po oddělení vysráženého uhličitanu železnatého.