

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

48859

Patent dodatko-
wy do patentu:

Zgłoszono: 26. X. 1963 (P 102 832)

Pierwszeństwo:

Opublikowano: 11. I. 1965

Kl.

22f; 1/24

MKP

C 09 c 1/24

UKD

Współtwórcy wynalazku: prof. dr Korneliusz Wesołowski, Michał Ryczek

Właściciel patentu: Politechnika Warszawska (Katedra Metaloznawstwa),
Warszawa (Polska)

Sposób wytwarzania czerwieni żelazowej i produktu wyjściowego do otrzymywania elektrolitycznego manganu lub soli manganowych

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania wysokowartościowej farby czerwieni żelazowej (tlenku żelaza) oraz produktu wyjściowego do odzyskiwania elektrolitycznego manganu lub czystych soli manganowych, z siarczanowych roztworów odpadowych otrzymywanych podczas wytrawiania półwyrobów żelaznych.

Roztwory uzyskane po trawieniu półwyrobów żelaznych zawierają w rozcieńczonym kwasie siarkowym oprócz wolnego jeszcze H_2SO_4 sól z zawartością ponad 99% siarczanu żelaza $FeSO_4$. Gorący wypływający z wanny do trawienia roztwór o temperaturze około $80^\circ C$ był dotychczas przerabiany jedynie w celu odzyskania pozostałego w nim wolnego kwasu siarkowego z uwodnionego siarczanu żelaza $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, otrzymanego przez krystalizację na skutek ochłodzenia roztworu, lub z jednowodnego siarczanu żelaza $FeSO_4 \cdot H_2O$, otrzymanego przez krystalizację w temperaturze około $90^\circ C$ przez zagęszczenie roztworu.

Uzyskany w ten sposób siarczan żelaza po wyprażeniu i wydzieleniu z niego gazowego SO_2 (nadającego się do przerobu na kwas siarkowy metodą kontaktową) tworzył krystaliczny hematyt, który po zmieleniu był stosowany jako farba ochronna niższego gatunku.

Roztwór zubożony w $FeSO_4$ na skutek krystalizacji, po dodaniu stężonego kwasu siarkowego służył do ponownego trawienia.

2

Istnieje wiele metod wytrącania $Fe(OH)_2$ i częściowego utleniania go już w mokrym osadzie na $Fe(OH)_3$ przez tlenki, wodorotlenki i węglany alkaliczne lub metali ziem alkalicznych. Metody te nie znalazły jednakże rozpowszechnienia, ponieważ przy stosowaniu ziem alkalicznych osad wodorotlenków był przeważnie zanieczyszczony na przykład siarczanami wapnia, które podczas prażenia nie rozkładały się, co powodowało całkowitą stratę kwasu siarkowego. Osady wytworzone przez alkalia zużywały duże ilości kosztownego środka strącającego, który nie podlegał już regeneracji. Również regeneracja kwasu siarkowego w tym wypadku nie była ekonomiczna. Osad wodorotlenków mieszanych składający się z $Fe(OH)_2$ i $Fe(OH)_3$ podczas następnego prażenia przechodził częściowo w postać krystalicznego spinelu magnetycznego, co powodowało tworzenie się produktu całkowicie nieprzydatnego jako farby.

Sposób według wynalazku eliminując wyżej wymienione wady i niedogodności, polega na jednoczesnym prowadzeniu utlenienia i wytrącania żelaza z roztworu potrawiennego w postaci koloidalnego $Fe(OH)_3$ lub zasadowego siarczanu koloidalnego $3Fe_2O_3 \cdot SO_3 \cdot nH_2O$ za pomocą czystego MnO_2 (dwutlenku manganu) lub materiału zawierającego MnO_2 , w temperaturze powyżej $50^\circ C$, najkorzystniej w temperaturze $80-90^\circ C$.

Podana wyżej reakcja zachodzi w gorących roztworach potrawiennych momentalnie i ilościowo, przy czym nierozpuszczalne części rud zawierające MnO_2 opadają na dno reaktora i są łatwe do oddzielenia od powstającego koloidalnego osadu żelaza trójwartościowego oraz roztworu macierzystego, który w pierwszym etapie reakcji występuje w postaci nietrwałej jako $Mn_2(SO_4)_3$ i który samorzutnie przechodzi następnie w postać stabilną $MnSO_4$.

Osad związków żelaza po dokładnym wymyciu praży się w temperaturze 250—400°C, przy czym powstaje drobnoziarnista koloidalna (kserożelowa) struktura o kilkunastu odmianach barw czerwieni żelazowej, zależnie od temperatury i czasu prażenia. Produkt wykazuje dużą zdolność pokrywania. Przy prażeniu wydzielają się pary SO_3 , nadające się wprost do absorpcji w wodzie na kwas siarkowy. Pozostały roztwór zawierający jako kation wyłącznie mangan, a jako resztę kwasową SO_4^{2-} , jest wyjściowym surowcem do otrzymywania elektrolitycznego manganu o bardzo wysokiej czystości, lub po krystalizacji na $MnSO_4 \cdot 7H_2O$ stanowi chemicznie czystą sól manganu.

Zastrzeżenie patentowe

1. Sposób wytwarzania czerwieni żelazowej i produktu wyjściowego do otrzymywania elektrolitycznego manganu lub soli manganowych, z siarczanowych roztworów odpadowych otrzymywanych podczas wytrawiania półwyrobów żelaznych jak na przykład blach, prętów, drutów, rur i innych, znamienny tym, że roztwór potrawienny w temperaturze powyżej 50°C, najlepiej w temperaturze 80—90°C poddaje się reakcji z materiałem zawierającym MnO_2 lub z czystym dwutlenkiem manganu, przy czym utlenione żelazo w postaci wodorotlenku i koloidalnego uwodnionego zasadowego siarczanu wraz z czystym ługiem macierzystym oddziela się najpierw od nierozpuszczalnych ciężkich części zbierających się na dnie reaktora, a następnie od ługu macierzystego i wypraża się przy regeneracji trójtlenku siarki w temperaturze 250—400°C, ług natomiast przeznaczają się jako materiał wyjściowy do hydroelektrometalurgii w celu uzyskania czystego manganu znanymi metodami lub do otrzymywania czystego krystalicznego siarczanu manganu.