



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 31.10.73 (P. 166232)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 02.05.75

Opis patentowy opublikowano: 31.12.1977

MKP C01g 45/02

Int. Cl.²
C01G 45/02

CZYTELNIA

Urzędu Patentowego
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Twórca wynalazku: _____

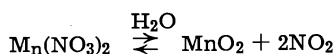
Uprawniony z patentu: Diamond Shamrock Corporation, Cleveland
(Stany Zjednoczone Ameryki)

Sposób wytwarzania czystego dwutlenku manganu

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania czystego, sypkiego, krystalicznego dwutlenku manganu o strukturze piroluzytu z zanieczyszczonych roztworów azotanu manganawego.

Próby ulepszania rudy manganowej o niskiej jakości, zawierającej utleniony mangan, w celu otrzymania dwutlenku manganu, czyniono już od dawna. Wielu badaczy usiłowało opracować proces oparty częściowo lub w całości na reakcji chemicznej, której schemat jest następujący:



Na odwracalnym charakterze tej reakcji opierano praktyczne prowadzenie procesu metodą periodyczną, a przede wszystkim metodą ciągłą. Jednym z zasadniczych etapów tego procesu jest rozkładanie roztworu azotanu manganawego. Jednakże w znanych sposobach nie ustalono dokładnych warunków umożliwiających należyty przebieg zasadniczych etapów procesu, toteż w oparciu o wyżej podaną reakcję nie udało się dotychczas opracować procesu, któryby nadawał się do stosowania w praktyce metodą periodyczną lub ciągłą. Przebieg reakcji chemicznych zachodzących w tym procesie przedstawia schemat podany na rysunku.

W schemacie tym zaznaczono, że proces otrzymywania dwutlenku manganu jest procesem całkowicie cyklicznym. Roztwór azotanu manganawego

2

rozkłada się w podwyższonej temperaturze i otrzymuje czysty produkt w postaci dwutlenku manganu i gazowego NO_2 . Gazowy NO_2 tworzy z obecną w układzie parą wodną w odpowiednich warunkach kwas azotowy i kwas azotawy, które ponownie reagują z MnO_2 wprowadzonym z surową rundą manganową, powodując regenerowanie roztworu azotanu manganawego. Zregenerowany roztwór oczyszcza się od zanieczyszczeń wprowadzonych z surową rudą za pomocą ustalenia odpowiedniej wartości pH roztworu i odsączenia osadu, a następnie wprowadza do urządzenia, w którym odbywa się rozkład soli.

Określenie zanieczyszczony roztwór azotanu manganawego oznacza w opisie i w zastrzeżeniach roztwór azotanu manganawego zawierający rozpuszczalne zanieczyszczenia, a również zawiesiny zawierające roztwór azotanu manganawego i zanieczyszczenia rozpuszczalne i nierozpuszczalne.

Ilość danych literaturowych dotyczących postępowania z roztworem azotanu manganawego w celu jego oczyszczenia od zanieczyszczeń wprowadzonych z wyjściową rudą jest ograniczona, w szczególności, w odniesieniu do roztworu, który jest przeznaczony do późniejszego rozkładu. We wszystkich znanych sposobach rozkładu azotanu manganawego w celu wytworzenia MnO_2 o ulepszonej jakości, rozkład prowadzi się w temperaturze ekstremalnej i otrzymuje produkt ciężki, niesypki i stosunkowo silnie zanieczyszczony.

W opisach patentowych Stanów Zjednoczonych Ameryki nr nr 1.761.133 i 2.779.659 opisany jest zabieg usuwania skały płonnej z regenerowanego roztworu azotanu manganawego bez stosowania zmiany wartości pH roztworu. W raporcie zamieszczonym w Departament of the Interior, Bureau of Mines in 1945, Technical Paper No. 674, podano sposób oddzielania stałych zanieczyszczeń po uprzednim częściowym zobojętnieniu nadmiaru kwasu azotowego tlenkiem wapniowym, ale nie podano szczegółowego sposobu postępowania ani wartości pH roztworu.

W opisie patentowym St. Zjedn. Am. nr 2 737 441 podana jest metoda ługowania, która polega na doprowadzeniu wartości pH roztworu do 3,0 przed oddzieleniem ciał stałych. Nie podano jednak w żadnym z tych doniesień informacji o zależności między składem zanieczyszczeń obecnych w roztworze azotanu manganawego, a cechami produktu otrzymanego w wyniku rozkładu, ani określonych krytycznych parametrów, których znajomość jest konieczna w trakcie prowadzenia rozkładu soli w celu otrzymania MnO_2 o wysokiej czystości i strukturze krystalicznej piroluzytu. Wytwarzanie MnO_2 na drodze termicznego rozkładu azotanu manganawego jest metodą dobrze znaną i opisaną w licznych patentach. W opisie patentowym St. Zjedn. Am. nr 1 287 041 podana jest okresowa metoda rozkładu azotanu manganawego, w wyniku której otrzymuje się dwutlenek manganu w postaci ciężkiej bryły trudnej do rozdrobnienia. Metoda ta polega na dodaniu przed rozkładem do roztworu azotanu manganu azotanu metalu alkalicznego, w wyniku czego powstaje bryła dwutlenku manganu. Czystość, ani właściwości fizyczne produktu nie są opisane. W opisie patentowym St. Zjedn. Ameryki nr 1 761 133 opisana jest metoda rozkładu „stałego” stężonego uprzednio azotanu manganawego na dwutlenek manganu w temperaturze 120—200°C. W metodzie tej stosuje się mieszanie, ale nie podano, czy jest to proces rozkładu ciągły, czy okresowy. Nie podano również właściwości fizycznych otrzymanego produktu ani sposobu ogrzewania. Metoda podana w tym opisie budzi wątpliwości, ponieważ autor stwierdza, że otrzymał stały azotan manganawy przez zagęszczenie obojętnego roztworu aż do wydzielenia azotanu. Jak wiadomo, azotan manganawy występujący w postaci stałej zawiera w cząsteczce kilka cząsteczek wody, na przykład: $Mn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ o temperaturze topnienia 25,8°C i $Mn(NO_3)_2 \cdot H_2O$ o temperaturze topnienia 35,5°C. Nie są znane bezwodne postacie występujące w obojętnym roztworze, a znane stałe związki otrzymuje się tylko na drodze schłodzenia, a nie w wyniku zagęszczania.

W opisie patentowym St. Zjedn. Ameryki nr 2 374 674 podano próby rozkładu azotanu manganawego na drodze bezpośredniego ogrzewania. Metoda ta okazała się niepraktyczna, ponieważ nadmierne osadzanie się osadu na powierzchni wymiennika ciepła zmniejsza przepływ ciepła, a również występuje nadmierne pienienie. W patencie tym zastrzeżono równocześnie metodę ogrzewania, w której produkty rozkładu H_2O i NO_2 zawraca

się przez wymiennik ciepła o wysokiej temperaturze, przeprowadza nad płytkim zbiornikiem wypełnionym roztworem azotanu manganawego. W ten sposób następuje wymiana ciepła na powierzchni i unika się częściowo wyżej opisanych trudności. Jednakże należy zaznaczyć, że w wyżej wymienionym doniesieniu Bureau of Mines Report (Technical Paper 674) opisano bardziej szczegółowo osadzanie się osadu wewnątrz naczynia, w którym zachodzi rozkład oraz na zgarniaczach stosowanych do usuwania produktu reakcji. Toteż proces tego typu jest niepraktyczny.

W opisie patentowym St. Zjedn. Ameryki nr 2 779 659 podany jest sposób rozkładania roztworu azotanu manganawego pod wysokim ciśnieniem i w obecności tlenu, który ułatwia przeprowadzenie NO_2 w kwas azotowy. Jest jednak rzeczą oczywistą, że w wyniku tego periodycznego procesu otrzymuje się dwutlenek manganu w postaci ciężkich grud. W opisie patentowym St. Zjedn. Ameryki nr 2 681 268 podano metodę rozkładu roztworu azotanu manganawego w suszarni rozpyłowej. W metodzie tej wprowadza się do układu roztwór azotanu manganawego o stężeniu 300 g/litr i stosuje temperaturę suszenia wynoszącą 200—300°C. Jako czynnik gazowy stosuje się celowo powietrze, gdyż powoduje ono utlenianie NO_2 do kwasu azotowego. Sposobu odzyskania kwasu azotowego z odpowiednio dużej objętości powietrza i jakości otrzymanego dwutlenku manganu nie omówiono.

W opisie patentowym St. Zjedn. Ameryki nr 2 737 441 podany jest sposób rozkładu roztworu azotanu manganawego na gorącym bębnie owiewanym dużą ilością powietrza. Za pomocą ostrza skrobaka zdejmuje się w znany sposób warstwę dwutlenku manganu utworzonego na bębnie. Produkt ten nie ma jednak struktury krystalicznej piroluzytu i nie odznacza się wysoką czystością.

Przy rozpatrywaniu znanych sposobów rozkładania roztworu azotanu manganawego należy wziąć pod uwagę proces ulepszenia rudy jako całości. Jedynie w opisach patentowych St. Zjedn. Ameryki nr nr 2 374 674 i 1 287 041 oraz w Technical Paper No 674 stosuje się NO_2 w celu bezpośredniego ługowania z rudy azotanu manganawego. W opisach patentowych St. Zjedn. Ameryki nr nr 1 751 133; 2 737 441; 1 761 133 i 2 779 659 podana jest metoda przeprowadzenia NO_2 utworzonego w trakcie rozkładu azotanu manganawego w kwas azotowy na drodze bezpośredniego utleniania, najczęściej w obecności nadmiaru powietrza. Z tego też względu ługowanie rudy prowadzone jest w trzech oddzielnych, niżej wymienionych etapach, co powoduje zwiększenie kosztów i zmniejszenie wydajności procesu. Etapy te są następujące: utlenianie NO_2 do kwasu azotowego za pomocą tlenu w obecności wody, redukcja surowej rudy na drodze kalcynowania redukcji z normalnego poziomu MnO_2 do MnO lub do tlenku o pośrednim stopniu utleniania, ługowanie zredukowanej rudy kwasem azotowym w celu zregenerowania roztworu azotanu manganawego.

Sposoby rozkładu azotanu manganawego podane w opisach patentowych St. Zjedn. Ameryki nr nr

2 374 674 i 2 681 268 oraz w Technical Paper 674 mają wiele wad. Procesy rozkładu podane w opisach patentowych St. Zjedn. Ameryki nr nr 1 287 041, 1 761 133, 2 779 659 są tak źle i niedokładnie opisane, że nie mają żadnego znaczenia. W opisie patentowym St. Zjedn. Ameryki nr 2 374 674 i w Technical Paper 674 podano wady takie jak: osadzanie się osadu na powierzchni wymiennicza ciepła, pienienie się i okluzja zanieczyszczeń, które powinny być wyeliminowane, w celu prowadzenia procesu w praktyce. W celu uniknięcia tych przeszkód proponowano mechaniczny system wymagający skomplikowanej obsługi, a jednocześnie nie zapobiegający stratom NO_2 . Wadą tego sposobu jest zlepianie się i osadzanie osadu, a jedyną zaletą jest to, że powstawanie osadu nie zakłóca wymiany ciepła.

W opisach patentowych St. Zjedn. Ameryki nr nr 2 737 441 i 2 681 268 podano metodę, w której nie eliminuje się osadzania osadu, ale po prostu wykorzystuje osadzanie się osadu na ogrzewanym bębnie lub pasie. Osad będący produktem zdejmuje się ostrzem skrobaka z gorącej powierzchni. System taki wymaga również skomplikowanej obsługi, zwłaszcza, że dwutlenek manganu działa silnie ścierająco. Metody tej nie można stosować bez uniknięcia strat NO_2 lub przedostawania się powietrza do układu, ale autor metody wprowadza oczywiście nadmiar powietrza i owiewanie powietrzem w urządzeniach do rozkładu i zdejmowania osadu. W opisach patentowych St. Zjedn. Am. nr nr 2 737 441 i 2 681 268 i w Technical Paper Nr 674 podano metodę otrzymywania dwutlenku manganu w stanie dalekim od stanu równowagi, co powoduje okludowanie się zanieczyszczeń w strukturę produktu. Należy dodać, że otrzymany w tych warunkach produkt wymaga mielenia lub zmiążdżenia rozdrabniania, co powoduje, że ostateczny produkt zawiera cząsteczki o różnorodnych wymiarach, również i bardzo drobne, trudne do płukania i dalszego przerobu.

Sposobem według wynalazku wytwarza się czysty, sypki, krystaliczny dwutlenek manganu o strukturze piroluzytu z surowych roztworów azotanu manganawego, przez wytrącanie i odsączanie zanieczyszczeń. Rozkład przesączu prowadzony w kontrolowanych warunkach w podwyższonej temperaturze polega na tym, że wartość pH roztworu azotanu manganawego doprowadza się do 4,0–5,5, ogrzewa otrzymany roztwór do temperatury 70–105°C i przesącza, po czym przesącz miesza się z czystym dwutlenkiem manganu i otrzymaną zawiesinę o zawartości ciał stałych 5–25% wagowych miesza się energicznie i ogrzewa, regulując prędkość doprowadzania ciepła tak, aby utrzymać zawiesinę w temperaturze 135–160°C, powodując rozkład roztworu manganawego i wytwarzanie w ciągu doby mniej niż 1200 g dwutlenku manganu na litr zawiesiny, po czym odzyskuje się sypkie kryształy dwutlenku manganu o dużej czystości.

Sposobem według wynalazku proces można prowadzić metodą ciągłą w ten sposób, że roztwór azotanu manganawego poddany uprzednio procesowi rozkładu doprowadza się do odpowiedniej war-

tości pH, ogrzewa i przesącza jak podano wyżej, a następnie dodaje w sposób ciągły do zawiesiny otrzymanej z takiego roztworu przez zmieszanie go z praktycznie biorąc czystym dwutlenkiem manganu, miesza i ogrzewa powodując rozkład azotanu manganawego i otrzymując sypki, krystaliczny dwutlenek manganu o strukturze piroluzytu i wysokiej czystości, NO_2 oraz parę wodną. Produkt w postaci dwutlenku manganu usuwa się z przestrzeni reakcyjnej.

W celu otrzymania produktu krystalicznego o wysokiej czystości konieczne jest usunięcie rozpuszczalnych w kwasie zanieczyszczeń przeszkadzających wzrostowi kryształów dwutlenku manganu. Stwierdzono, że glin jest najbardziej rozpowszechnionym zanieczyszczeniem rud manganu. Glin ulega rozpuszczeniu w trakcie procesu ługowania i jeżeli nie będzie dokładnie usunięty, może hamować wzrost dobrze wykształconych kryształów MnO_2 powstałego w późniejszym rozkładzie roztworu azotanu manganu. W tablicy 1 podano wpływ obecności glinu na przebieg rozkładu układu poddawanego mieszaniu.

Tablica 1

Przedmiot	Właściwie przerobiony roztwór wyjściowy	Niewłaściwie przerobiony roztwór wyjściowy
Temperatura rozkładu	139–146°C. Zmienna szybkość rozkładu, stałe średnie warunki, ciągły jednostajny rozkład	145–158°C. Zmienne warunki. Gdy rozkład zaczyna się w wysokiej temperaturze, temperatura obniża się. Gdy temperatura osiągnie najniższy zakres, rozkład zaczyna się ponownie i cykl powtarza się
Produkt	Dobrze wykształcone kryształy podobne do cukru, w ok. 80% powyżej 200 mesh. Bardzo łatwe do oddzielenia z ługów macierzystych	Cząsteczki o niskim stopniu krystalizacji, ok. 90% mniejszych od 300 mesh. Bardzo trudne do wydzielenia z ługów macierzystych.
Możliwość produkcji	Metoda praktyczna	Metoda niepraktyczna

W roztworze azotanu manganawego powinno pozostać najwyżej 600 ppm glinu, a praktycznie zawartość glinu powinna być utrzymana poniżej 200 ppm.

Stwierdzono, że w celu ścisłej kontroli zawartości rozpuszczonego glinu należy wartość pH roztworu azotanu manganawego doprowadzić do około 4,0–5,5, a w celu ilościowego usunięcia tych zanieczyszczeń wartość pH korzystnie doprowadza się do 4,0–5,0.

Ponieważ stwierdzono, że ze zregenerowanego roztworu azotanu manganu glin i inne zanieczyszczenia należy usuwać w postaci ciał stałych przez odsączanie, przeto konieczne stało się przeprowadzanie koloidalnych osadów wodorotlenku glinowego i żelazowego w odpowiednią postać fizyczną. Stwierdzono, że niezbędnymi czynnościami mającymi na celu przygotowanie wylugowanej zawiesiny do przesączenia jest ogrzewanie, a także zmiana wartości pH roztworu. Pod wpływem ogrzewania koloidalny osad zbija się w kłaczkę. Stosując temperaturę około 70–105°C, a korzystnie temperaturę 90–100°C, w połączeniu ze zmianą wartości pH roztworu oddziela się w zadowalającym stopniu zanieczyszczenia, wraz z glinem, z zanieczyszczonego roztworu azotanu manganowego.

Jeżeli wartość pH surowego roztworu doprowadzi się do wartości mniejszej od 4,0, to wszystkie obecne zanieczyszczenia metaliczne nie wypadną z roztworu. Jeżeli wartość pH roztworu jest większa od 5,0, to wydzieli się dodatkowa ilość osadu zanieczyszczeń, toteż zwiększanie wartości pH roztworu ponad około 5,0 jest niepraktyczne z ekonomicznego punktu widzenia. Temperatura 70°C powoduje wypadnięcie i ułatwia odsączenie wydzielonego osadu zanieczyszczeń. Ogrzewanie roztworu do temperatury powyżej 100°C nie daje lepszych rezultatów i dlatego jest nieekonomiczne.

W trakcie procesu rozkładu, roztwór azotanu manganowego praktycznie biorąc wolny od zanieczyszczeń i zawiesziny roztworu azotanu i praktycznie biorąc rzeczywiście czystego dwutlenku manganu należy silnie mieszać i ogrzewać regulując prędkość doprowadzania ciepła, w celu rozkładania azotanu manganu na krystaliczny dwutlenek manganu, NO_2 i parę wodną. Szybkość doprowadzenia ciepła powinna być korzystnie taka, aby w wyniku rozkładu azotanu manganowego otrzymywać 240–600 g dwutlenku manganu na litr zawiesiny na dobę. W przypadku właściwego przerebu roztworu temperatura przy tej prędkości dostarczania ciepła wynosi około 135–146°C. Rozkład z szybkością niższą od 240 g/litr/dobę nie stanowi problemu technicznego, ale nie jest procesem ekonomicznym. Przy szybkości rozkładu większej od 600 g na litr i na dobę wzrastają trudności związane z utrzymaniem przepływu ciepła bez spowodowania osadzania się osadu, wydzielaniem się NO_2 i pary wodnej z zawiesiny bez pienienia i z otrzymaniem żądanej wielkości kryształów. Rozkład prowadzony z szybkością większą 1200 g/litr/dobę wydaje się niepraktyczny.

Szybkość rozkładu roztworu azotanu manganowego zależy od szybkości dostarczania ciepła przez wymiennik, a nie od temperatury rozkładu. Temperatura rozkładu może zmieniać się zależnie od nieznacznych zmian w zawartości zanieczyszczeń, jak również rodzaju fazy stałej. Praktyczna kontrola szybkości odbywa się na drodze mierzenia różnicy temperatur na styku powierzchni wymiany ciepła. Warunki określone dla rozkładu azotanu manganowego sposobem według wynalazku wprowadzono z prostej i logicznej zasady koniecz-

ności prowadzenia reakcji rozkładu w punkcie możliwie najbliższym stanowi równowagi.

Poniżej podaje się znane ogólne warunki, które pozwalają na utrzymanie stanu równowagi w systemie dwufazowym tego typu:

dobre mieszanie zapobiegające tworzeniu się wysokich gradientów stężenia i gradientów termicznych, duża powierzchnia stykania się ciała stałego z cieczą, kontrolowana i jednolita szybkość wymiany ciepła, przy czym w celu zapewnienia ciągłości procesu, utrzymuje się stałą i jednolitą szybkość doprowadzania roztworu zasilającego i usuwania produktu.

Przestudiowanie przebiegu i właściwości procesu rozkładu azotanu manganowego pozwoliło na stwierdzenie istnienia pewnego podobieństwa tego procesu do zwykłych procesów krystalizacji. Cechą szczególnie interesującą omówionego wyżej procesu jest zjawisko podobne do zjawiska powstawania układu przesyconego. W prowadzonych na skalę przemysłową procesach krystalizacji korzysta się ze zjawiska przesylenia w ten sposób, że kontrolowany stopień przesylenia może być osiągnięty w dużej objętości roztworu bezpośrednio stykającej się z powierzchnią wymiany ciepła bez powodowania bezzwłocznej krystalizacji na powierzchni wymiany ciepła. Roztwór przesycony następnie pozwoli przechodzić w stan równowagi na skutek powstawania kryształów w warunkach bliskich stanowi równowagi.

Jeżeli w procesie rozkładu roztworu azotanu manganowego, nie jest konieczne otrzymanie sypkich kryształów o strukturze piroluzytu i aktywnej, czystej powierzchni, to temperatura i stężenie roztworu mogą być wyższe od wartości odpowiadających stanowi równowagi procesu rozkładu. W przeciwieństwie do podawanej w literaturze wysokiej temperatury rozkładu, rozkład w stanie równowagi zachodzi w temperaturze około 137°C, a równomierną szybkość rozkładu można uzyskać w temperaturze 138–142°C, oznaczającej nieznaczne tylko przegrzanie. Jeżeli jednak nie ma równowagi fazy stałej to proces rozkładu może zachodzić nawet aż do osiągnięcia temperatury 158–160°C. Gdy jednak krystalizacja rozpocznie się i wydzieili się stała faza w postaci dwutlenku manganu, układ reaguje szybkim wyrównaniem temperatury do niższej normalnej temperatury rozkładu. Przegrzenie roztworu azotanu manganowego powyżej temperatury występującej w punkcie równowagi jest analogiczne do procesu przesylenia w zwykłym procesie krystalizacji.

Wysiłki prowadzenia rozkładu w warunkach bliskich stanowi równowagi prowadzą do tego samego typu cech procesu, a mianowicie przegrzanie roztworu azotanu manganowego może zachodzić przy krótkim bezpośrednim stykaniu się roztworu z powierzchnią wymiany ciepła bez równoczesnego rozkładu, który wówczas zachodzi następnie w mieszanym układzie w warunkach bliskich stanowi równowagi.

W celu stworzenia takiego układu konieczne jest

utrzymywanie zawiesziny kryształów dwutlenku manganu w roztworze azotanu manganawego poddawany rozkładowi, utrzymywanie szybkiego przepływu zawiesziny nad powierzchnią wymiany ciepła oraz doprowadzanie ciepła z taką szybkością, aby stopień przegrzania był regulowany w granicach meta — stałości, to jest w temperaturze 138—160°C. Poza tym należy spełnić dwa dodatkowe ograniczenia wynikające ze szczególnej właściwości układu azotan manganawy dwutlenek manganu. Jednym z nich jest konieczność stałego utrzymywania powierzchni wymiany ciepła poniżej poziomu cieczy w naczyniu reakcyjnym, bowiem w przypadku, gdy powierzchnia wymiany ciepła wystaje ponad powierzchnię cieczy, wydzielają się ciężkie osady na powierzchni cieczy i tuż ponad nią. Drugim ważnym warunkiem prowadzenia procesu jest należyte kontrolowanie procentowej zawartości stałego dwutlenku manganu w zawieszynie poddawanej rozkładowi. Stwierdzono, że wysokie stężenie ciała stałego powoduje wydzielanie się nadmiernych ilości produktu silnie rozdrobnionego, będące wynikiem tarcia się wzajemnego cząstek. Dlatego pożądane jest stosowanie stężenia mniejszego niż około 25%.

Na podstawie przytoczonych danych można stwierdzić, że układ do rozkładu azotanu powinien składać się ze zwykłego naczynia, zaopatrzonego w płaszczy grzejny lub węzownicę grzejącą oraz mieszadło. Naczynie to powinno mieć pokrywę w celu kontrolowania wydzielania się NO_2 . Powierzchnia wymiany ciepła powinna znajdować się poniżej poziomu ciekłej zawiesziny. Należy przewidzieć środki do dodawania zasilającego roztworu azotanu manganawego, do usuwania produktu oraz odprowadzania gazów ze zbiornika. W celu uzyskania jednolitego i szybkiego przepływu zawiesziny nad powierzchnią wymiany ciepła korzystniej stosuje się zbiornik zaopatrzony w płaszczy grzejny niż w węzownicę grzejącą.

Zanieczyszczenia zawarte w surowym roztworze azotanu manganawego usuwa się na drodze zmiany wartości pH, ogrzewania i sączenia. Choć za pomocą tej metody usuwa się większość zanieczyszczeń, takich jak krzem, glin, fosfor, ciężkie metale, żelazo i inne, to jednak metale alkaliczne i tlenki metali ziem alkalicznych obecne w surowym roztworze pozostają w roztworze azotanu manganawego w postaci rozpuszczalnych azotanów. Stwierdzono, że stosunkowo wysoka zawartość procentowa azotanu potasowego nie wpływa na proces rozkładu azotanu manganawego ani na czystość produktu reakcji. Stosunek wagowy jonów potasowych do jonów manganowych może podczas rozkładu dochodzić nawet do wartości 1:1 nie powodując takiego wzrostu lepkości, który wpływa ujemnie na wydzielanie się NO_2 i pary wodnej. W trakcie normalnie prowadzonego procesu stężenie jonów potasowych do jonów manganowych utrzymywana jest w stosunku 1 do 3 części, na drodze prostego odprowadzania części roztworu macierzystego. W ten sposób usuwa się z roztworem macierzystym około 10% manganu w roztworze. Należy jednak zauważyć, że odprowadzany

roztwór można wykorzystać jedną z wielu znanych metod bezpośrednio lub jako nawóz sztuczny.

Sposobem według wynalazku rozkład roztworu azotanu manganawego kontroluje się tak, że otrzymuje się produkt w postaci dwutlenku manganu będący sypką, krystaliczną substancją o strukturze piroluzytu i jakości do analizy oraz o wielkości ziarna od około 300 mesh do około 60 mesh, z 80% udziałem cząsteczek o wymiarach 200—80 mesh, nie otrzymuje się produktu rozkładu w postaci łusek, płatków lub grud, rozpuszczalne zanieczyszczenia usuwa się korzystnie z częścią ługów macierzystych, gazy otrzymane w trakcie rozkładu zwraca się do układu ługującego bez niebezpieczeństwa przecieków i bez zanieczyszczenia powietrza, rozkład odbywa się w sposób ciągły i jest wydajny dzięki małym stratom materiałowym i stratom ciepła, a urządzenie do prowadzenia procesu jest proste, znane i nie wymagające częstej konserwacji.

W przykładzie II podano wyniki analizy produktu wytworzonego sposobem według wynalazku. Czystość ta odpowiada czystości odczynników stosowanych do analizy, przy czym tak wysoką czystość przypisuje się temu, że proces jest prowadzony w warunkach bliskich stanu równowagi. Dobrze wykształcone, jednolicie sypkie i wolne od okluzji kryształy dwutlenku manganu o strukturze piroluzytu świadczą nie tylko o wyjątkowej czystości produktu, ale również powodują łatwość w wykonywaniu operacji koniecznych do jego wyizolowania z macierzystego roztworu, takich jak sączenie i przemycanie.

Przykład I. Zbiornik o pojemności 3785 litrów, wyposażony w płaszczy parowy i mieszadło, napełnia się surowym roztworem azotanu manganawego otrzymanym z ługowania rud manganowych o niskiej jakości. Roztwór ogrzewa się do temperatury około 90°C i doprowadza wartość pH do około 4,8—5,0 przez powolne dodawanie tlenku manganawego otrzymanego na drodze redukcji rudy zawierającej dwutlenek manganu. Roztwór miesza się w sposób ciągły w trakcie ogrzewania i ustalania wartości pH, a po upływie około godzinny osad odsącza się na filtrze bębnowym pokrytym pomocniczym środkiem filtracyjnym i przemycza wodą.

Opisany wyżej proces prowadzi się w sposób periodyczny ale takie same wyniki uzyskuje się stosując metodą ciągłą.

Roztwór azotanu manganawego podawany przeróbce zateża się przed rozkładem do zawartości około 55% wagowych azotanu manganawego, ponieważ takie stężenie jest z punktu widzenia praktycznego i ekonomicznego korzystne dla przeprowadzenia rozkładu tego roztworu.

Niżej podaje się wyniki chemicznej analizy rozcieńczonego, oczyszczonego roztworu azotanu manganawego, będące wynikami przeciętnymi z uzyskanych w ciągu 6 tygodni prowadzenia procesu. Wyniki te podano w g/litr lub w częściach na milion.

Mn — 130 g/litr
K — 5,5 g/litr

11

Fe	—	0,9 ppm,
Cu	—	0,6 ppm,
Cr	—	1,0 ppm
Al	—	2,0 ppm
Zn	—	7,0 ppm
Ni	—	5,6 ppm
Co	—	13,0 ppm
Mg	—	9,0 ppm

Przykład II. Dane podane w tym przykładzie otrzymano również w wyniku trwającego 6 tygodni procesu rozkładu prowadzonego w urządzeniu do rozkładu azotanu manganawego fabryki doświadczałnej. W czasie rozruchu urządzenia roztwór azotanu manganawego wprowadza się do zbiornika o średnicy 198 cm i wysokości 244 cm, zaopatrzonego w płaszcz grzejny wysokociśnieniowy, sięgający na wysokość 152 cm ściany bocznej od dna. Zbiornik jest przykryty pokrywą mającą jedynie otwory dla wału mieszadła, przewodów doprowadzających roztwór zasilający, przewodów odprowadzających gazy i przewodów do usuwania produktu reakcji, to jest dwutlenku manganu. Podwójne mieszadło turbinowe zaopatrzone w silnik o mocy 10 KM jest umieszczone w zbiorniku. Do roztworu dodaje się stały dwutlenek manganu w celu uzyskania 6435 litrów zawiesiny, w której stały dwutlenek manganu stanowi około 5% wagowych. Zawiesinę miesza się i utrzymuje w temperaturze około 140—146°C. Proces rozkładu prowadzi się w sposób ciągły, doprowadzając stężony roztwór azotanu manganawego otrzymany w sposób opisany w przykładzie I z szybkością, która zapewnia otrzymanie 6435±757 litrów zawiesiny zawierającej dwutlenek manganu w ilości 5%—20% wagowych. W ciągu doby otrzymuje się 1587—2495 kg dwutlenku manganu jako produktu reakcji. Temperaturę reakcji utrzymuje się stale w granicach 140—146°C. Pewne ilości piany tworzącej się okresowo na powierzchni zawiesiny redukuje się za pomocą silikonowego środka. Dwutlenek węgla i parę wodną, zbierające się w górnej części zbiornika, odprowadza się. Produkt, to jest dwutlenek manganu usuwa się ze zbiornika w sposób ciągły, a cały roztwór macierzysty zawraca się bez rozcieńczenia ze zbiornika, w którym odbywa się rozkład. Stosunek wagowy jonu potasowego do jonu manganawego w stosowanym roztworze zasilającym jest 1:28, a w roztworze macierzystym utrzymuje się stosunek od 1:2 — 1:3. W celu utrzymania opisanego stosunku z układu odprowadza się odpowiednią ilość roztworu macierzystego.

Produkt w postaci dwutlenku manganu odprowadza się ze zbiornika, w którym zachodzi rozkład, suszy w temperaturze około 110—150°C i otrzymuje się dobrze wykształcone, sypkie, jednolite, wolne od wtrąceń, o wysokim stopniu czystości kryształy dwutlenku manganu o strukturze piroluzytu.

W celu ilustracji wysokiej czystości produktu otrzymanego sposobem według wynalazku porównuje się poniżej skład wyjściowej rudy użytej w procesie ze średnimi danymi z analiz chemicznych

12

produktu otrzymanego w trakcie procesu rozkładu prowadzonego metodą opisaną w przykładzie II.

Przeciętne wyniki analizy produktu Procenty wagowe

Mn	—	63,0 (MnO ₂ 99,5)
Fe	—	0,3
Al	—	0,07
Zn	—	0,0001
Cu	—	0,0015
Cr	—	0,006
Ni	—	0,0025
SO ₄	—	0,05
Substancje nierozpuszczalne	—	0,02
Co	—	0,007
Metale alkaliczne i ziem alkalicznych	—	0,15 (jako siarczany)
NO ₃	—	0,05
As	—	nie wykryto
P	—	0,004

Przeciętne wyniki analizy rudy w procentach wagowych w przeliczeniu na suchą substancję

Mn	—	46,4
Fe	—	6,3
Al ₂ O ₃	—	5,9
SiO ₂	—	4,0
K ₂ O	—	2,0
As	—	0,2
P	—	0,08
Ni	—	0,07
Zn	—	0,06
Co	—	0,05
Cu	—	0,03
S	—	0,02

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania czystego, sypkiego, krystalicznego dwutlenku manganu o strukturze piroluzytu z surowych roztworów azotanu manganawego, polegający na wytrąceniu i odsączeniu zanieczyszczeń i rozkładzie przesączu w kontrolowanych warunkach w podwyższonej temperaturze, **znamienny tym**, że wartość pH roztworu azotanu manganawego doprowadza się do wartości 4,0—5,5, ogrzewa otrzymany roztwór do temperatury 70—105°C i przesącza, po czym przesącz miesza się z czystym dwutlenkiem manganu i otrzymaną zawiesinę o zawartości ciał stałych 5—25% wagowych poddaje się intensywnemu mieszaniu i ogrzewa regulując prędkość doprowadzania ciepła tak, aby utrzymać temperaturę zawiesiny 135—160°C, powodując rozkład roztworu azotanu manganawego i wytwarzanie w ciągu doby mniej niż 1200 g dwutlenku manganu na litr zawiesiny, po czym odzyskuje się sypkie kryształy dwutlenku manganu o dużej czystości.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że wartość pH roztworu azotanu manganawego doprowadza się do wartości 4,5—5.

3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że przed sączeniem roztwór ogrzewa się do temperatury 90—100°C.

4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że przesączony roztwór zateża się przed procesem rozkładu do zawartości około 50% wagowych azotanu manganawego.

5. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że do mieszanej i ogrzewanej zawiesiny dodaje się środek zmniejszający pienienie.

6. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że proces ogrzewania zawiesiny w celu spowodowania rozkładu azotanu manganawego prowadzi się do prowadzając taką ilość ciepła aby utrzymać temperaturę zawiesiny 135—146°C.

7. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że reakcję rozkładu prowadzi się z taką prędkością, aby w ciągu doby otrzymywać 240—600 g dwutlenku manganu na 1 litr zawiesiny.

8. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że proces prowadzi się w sposób ciągły.

