



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 31.10.73 (P: 166233)

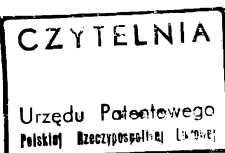
Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 02.05.75

Opis patentowy opublikowano: 31.12.1977

MKP C22b 47/00

Int. Cl.²
C22B 47/00



Twórca wynalazku: _____

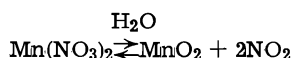
Uprawniony z patentu: Diamond Shamrock Corporation, Cleveland
(Stany Zjednoczone Ameryki)

Sposób uzyskiwania manganu z niskoprocentowych rud zawierających nie zredukowany mangan

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób uzyskiwania manganu, a zwłaszcza dwutlenku manganu o wysokiej czystości z niskoprocentowych rud zawierających utleniony mangan.

Znane sposoby otrzymywania dwutlenku manganu z niskoprocentowych rud zawierających utleniony mangan są częściowo lub w całości oparte na następującej reakcji chemicznej:



Odwracalność tej reakcji stanowi podstawę dla prowadzenia procesu metodą periodyczną, a zwłaszcza dla procesu prowadzonego w obiegu zamkniętym. Jednakże przeprowadzone poprzednio badania nie doprowadziły do poznania warunków mających decydujące znaczenie dla korzystnego przebiegu reakcji zachodzących w tym procesie. Reakcje te w uproszczonej postaci przedstawia schemat podany na rysunku, przy czym ze schematu tego widać, że proces można prowadzić teoretycznie biorąc całkowicie w obiegu zamkniętym. Roztwór azotanu manganawego rozkłada się przez ogrzewanie, otrzymując jako produkt czysty MnO_2 i gazowy NO_2 , który skrapla się razem z parą wodną w takich warunkach, że powstaje kwas azotowy i kwas azotowy. Kwasy te następnie reagują z dwutlenkiem manganu zawartym w rudzie, przy czym otrzymuje się roztwór azotanu manganawe-

2

go, który oddziela się od zanieczyszczeń zawartych w rudzie. W tym celu reguluje się odpowiednio pH roztworu i przesącza go, a następnie kieruje do obiegu.

Określenie „zanieczyszczony roztwór azotanu manganawego”, stosowane w opisie i zastrzeżeniach, oznacza roztwór azotanu manganawego zawierający zanieczyszczenia rozpuszczalne, jak również zawiesiny, w których roztwór azotanu manganawego zawiera zanieczyszczenia rozpuszczalne i nierozpuszczalne.

Przedmiotem patentu Stanów Zjedn. Am. nr 1287041 jest sposób ługowania MnO_2 za pomocą NO_2 , w celu otrzymania azotanu manganawego, który następnie rozkłada się. Na sproszkowaną rudę manganową działa się NO_2 w obecności wody, przy czym proces prowadzi się w dwóch lub większej liczbie reaktorów, przez które przepuszcza się NO_2 z pewną ilością powietrza, którego zadaniem jest utlenianie NO do NO_2 . W opisie patentowym nadmieniamy bowiem, że ze względu na zawartość niższych tlenków manganu w rudzie powstaje również NO . W opisie tym proponuje się również możliwość stosowania kolumn rozdrobnionej rudy, przez które prowadzi się NO_2 razem z zawracaną wodą. Wprawdzie w opisie patentowym nie podano szczegółów niezbędnych do regulowania procesu, w tym również wartości pH, ale należy sądzić, że według tego opisu podstawowym problemem procesu jest powstawanie NO i dlatego też proponuje

się dodawanie powietrza, w celu przeprowadzenia NO w NO₂. Według tego opisu, w wyniku rozkładu azotanu manganawego powstaje twarda, zwarta bryła dwutlenku manganu, trudna do rozdrobnienia. Myśl wynalazcza zawarta w tym opisie polega na tym, że przed procesem rozkładu do roztworu azotanu manganawego dodaje się azotanu metalu alkalicznego, dzięki czemu otrzymana bryła dwutlenku manganu rozpada się, gdy traktuje się ją wrzącą wodą. W omawianym opisie patentowym nie podano stopnia czystości ani cech fizycznych otrzymanego produktu.

Fox i in. w publikacji zatytułowanej „Semi-pilot-plant Investigations of Nitrogen Dioxide Proces for Benefication of Manganese Ores”, zamieszczonej w Technical Paper 674, wydanej w r. 1945 przez U.S. Departament of the Interior, Bureau of Mines, opisali metodę ługowania niskoprocentowej rudy manganowej za pomocą NO₂ i rozkładanie roztworu azotanu manganawego, otrzymanego w wyniku ługowania. Urządzenie obejmuje 3 zbiorniki z mieszadłami, zawierające zmieloną rudę i NO₂ przepuszcza się w przeciwnym kierunku, a pomiędzy drugim i ostatnim zbiornikiem do strumienia gazów wprowadza się powietrze, w celu utlenienia nadmiaru NO, powstałego podczas ługowania. Zawartość MnO₂ w zbiorniku, do którego najpierw wprowadza się NO₂, otrzymuje się na takim poziomie, aby zawieszinę można było kierować do filtrowania bez nadmiernej straty MnO₂. W publikacji tej nie podano wartości pH podczas ługowania. Zarówno w tej publikacji jak i w opisie patentowym Stanów Zjedn. nr 2374674 omówiono próby rozkładania roztworu azotanu manganawego przez pośrednie ogrzewanie, przy czym stwierdzono, że rozwiązanie takie nie jest praktyczne, gdyż powstaje zbyt obfita piana, a na powierzchni wymiany ciepła gromadzi się osad, który utrudnia wymianę ciepła. W celu uniknięcia tych niedogodności proponowano prowadzić proces ogrzewania tak, aby produkty rozkładu, H₂O i NO₂, można było kierować przez wymiennik ciepła o wysokiej temperaturze i zawracać nad roztworem azotanu manganawego w płytkim zbiorniku. W ten sposób przenoszenie ciepła odbywa się na powierzchni roztworu, dzięki czemu można częściowo uniknąć opisanych wyżej trudności. Należy jednak podkreślić, że w wspomnianej publikacji podano, że w zbiorniku stosowanym do procesu rozkładu i na zgarniaczach stosowanych do usuwania produktu osadza się kamień kotłowy, toteż proces ten nie wydaje się korzystny w praktyce.

Przy omawianiu znanych sposobów ulepszania rudy manganowej trzeba wziąć pod uwagę różnice w poszczególnych sposobach. Jedynie, według opisu patentowego Stanów Zjedn. Am. nr 1287041 i według podanej wyżej publikacji Fox'a stosuje się NO₂ bezpośrednio jako środek ługujący, w celu regenerowania roztworu azotanu manganawego z surowej rudy, natomiast według opisów patentowych Stanów Zjedn. Am. nr 1761133, 2737441 i 2779659 dąży się do tego aby NO₂ otrzymany przez rozkład azotanu manganawego przeprowadzić w kwas azotowy lub azotawy przez bezpośrednie utlenia-

nie; przeważnie przy użyciu nadmiaru powietrza. Przy takim rozwiązaniu, zamiast jednego zabiegu stosuje się 3 oddzielne zabiegi, co czyni proces mniej wydajnym i kosztowniejszym. Zabiegi te są następujące: utlenianie NO₂ tlenem lub w obecności wody, w celu otrzymania kwasu azotowego, następnie redukcja surowej rudy na drodze specjalnego prażenia redukującego w celu przeprowadzenia MnO₂ w MnO lub w tlenek pośredni i ługowanie zredukowanej rudy kwasem azotowym w celu zregenerowania roztworu azotanu manganawego.

Informacje dotyczące traktowania roztworu azotanu manganawego w celu usunięcia zanieczyszczeń pochodzących z rudy są bardzo skąpe, zwłaszcza w odniesieniu do wytwarzania takiego roztworu, który następnie ma być rozkładany. W znanych publikacjach dotyczących rozkładania azotanu manganawego jako zabiegu stosowanego do wytwarzania dwutlenku manganu o ulepszonej jakości, rozkład prowadzi się w wysokiej temperaturze, a produkt otrzymuje się zwarty i stosunkowo zanieczyszczony.

W opisach patentowych Stanów Zjedn. Am. nr 1751133 i 2779659 omawia się zabieg usuwania skały płonnej ze zregenerowanego roztworu azotanu manganawego, ale nie daje się wskazówek co do wartości pH. Według podanej wyżej publikacji Fox'a stałe zanieczyszczenia oddziela się drogą filtracji po częściowym zobojętnieniu nadmiaru kwasu azotowego tlenkiem wapniowym, ale i tu nie omawia się wartości pH. Według opisu patentowego Stanów Zjedn. Am. nr 2737441, przed oddzielaniem stałych zanieczyszczeń drogą filtrowania doprowadza się wartość pH zawiesziny do 3,0. Nie ma jednak informacji wskazujących na powiązanie rodzaju zanieczyszczeń w roztworze azotanu manganawego z właściwościami produktu rozkładu, który otrzymuje się lub który można otrzymać.

W opisie patentowym Stanów Zjedn. Am. nr 2779659 omówiono sposób rozkładania roztworu azotanu manganawego pod zwiększonym ciśnieniem, w obecności tlenu, stosowanego w celu bezpośredniego przeprowadzenia NO₂ w kwas azotowy. Proces ten jest procesem periodycznym i otrzymuje się dwutlenek manganu zbity. Opis patentowy Stanów Zjedn. Am. nr 2681268 omawia rozkład roztworu azotanu manganawego za pomocą suszarni rozpyłowej. Roztwór zawierający w 1 litrze 300 g azotanu manganawego rozpyla się w temperaturze 200—300°C. Jako czynnik gazowy stosuje się powietrze, aby utlenić NO₂ do kwasu azotowego. Nie omawia się jednak problemu wyosabiania kwasu azotowego ze stosunkowo dużych objętości powietrza, ani też jakości otrzymanego dwutlenku manganu. W opisie patentowym Stanów Zjedn. Am. nr 2737441 opisano rozkładanie roztworu azotanu manganawego w gorącym bębnie, w obecności nadmiaru powietrza. Warstwę dwutlenku manganu osadzającą się na ścianach bębna zeskrobuje się za pomocą nożowego zbieraka w zwykły sposób, przy czym produkt ten nie ma struktury piroluzytu ani wysokiej czystości.

Opis patentowy Stanów Zjedn. Am. nr 1761133

omawia proces wytwarzania dwutlenku manganu przez rozkład wstępnie stężonego „stałego” azotanu manganawego w temperaturze 120—200°C, przy czym nadmienia się, że stosuje się mieszanie, ale brak informacji o tym, czy proces jest periodyczny, czy ciągły, jak również nie ma danych fizycznych produktu, ani nie podano sposobu ogrzewania. Rozwiązanie omówione w tym opisie budzi wątpliwości, ponieważ stwierdzono tam, że otrzymuje się stały azotan manganawy $Mn(NO_3)_2$ przez zagęszczanie obojętnego roztworu w celu oddzielenia stałego azotanu manganawego, co nie jest możliwe. Znane postaci stałego azotanu manganawego zawierają kilka moli wody, na przykład $Mn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ o temperaturze topnienia 25,8°C i $Mn(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ o temperaturze topnienia 35,5°C. Jak wiadomo, w obojętnym roztworze nie istnieje żadna odmiana bezwodna i znane stałe postaci tego związku można wytwarzać tylko drogą chłodzenia, a nie zagęszczania.

Procesy rozkładania są w opisach patentowych Stanów Zjedn. Am. nr nr 1287041, 2779659 i 1761133 omówione tak ogólnikowo i niedokładnie, że publikacje te są bez znaczenia, a procesy opisane w wyżej podanej publikacji Fox'a i in. oraz w opisie patentowym Stanów Zjedn. Am. nr 2737441 również mają wiele wad. Mianowicie, w publikacji Fox'a i in. podano, że istnieje szereg zagadnień, które trzeba rozwiązać, aby proces można było stosować w praktyce. Takim zagadnieniem jest tworzenie się kamienia kotłowego na powierzchniach wymiany ciepła, powstawanie piany i nagromadzanie się zanieczyszczeń. W celu rozwiązania tych zagadnień autorzy publikacji zastosowali układ mechaniczny, którego utrzymanie w ruchu jest jednak bardzo kosztowne, a równocześnie przy stosowaniu tego trudnego do uszczelnienia układu występują straty NO_2 . Szczególną wadą tego rozwiązania jest to, że nie zawiera ono sposobu usuwania osadów z powierzchni wymiany ciepła, natomiast przewiduje tylko środki zapobiegające utrudnieniu wymiany ciepła przez ten osad.

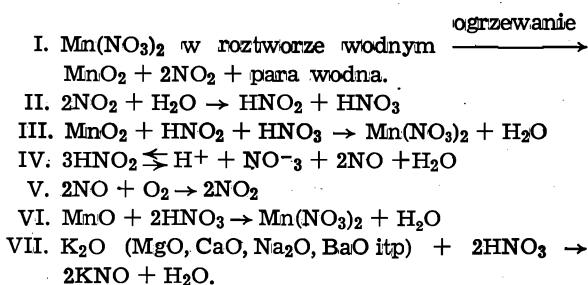
Według opisu patentowego Stanów Zjedn. Am. nr 2737441 nie zapobiega się niepożądanemu osadzaniu się kamienia, lecz wykorzystuje się to zjawisko, a mianowicie osad powstający na ścianach ogrzewanego bębna lub podobnego urządzenia traktuje się jako produkt i zeszkrobuje go za pomocą żelaznych skrobaków. Utrzymanie takiego urządzenia w ruchu jest jednak bardzo kłopotliwe, zwłaszcza, że osad dwutlenku manganu jest produktem, działa silnie ścierająco. Układ cały jest również trudny do uszczelnienia i zabezpieczenia przed przedostawaniem się doń powietrza i ulatywaniem NO_2 . W procesie tym stosuje się nadmiar powietrza, które przepływa przez układ i przez urządzenie do zeszkrobывania produktu. Proces opisany przez Fox'a i in. a zwłaszcza proces według opisu patentowego Stanów Zjedn. Am. nr 2737441, polegają na wytwarzaniu dwutlenku manganu w warunkach dalekich od stanu równowagi, co powoduje, że produkt zawiera wiele zanieczyszczeń. Poza tym, otrzymuje się produkt wymagający rozdrabniania i mielenia, a ponieważ

cząstki produktu różnią się znacznie wielkością i produkt zawiera znaczny procent cząstek bardzo drobnych, przeto jest trudny do płukania i dalszej przeróbki.

Sposób według wynalazku nie ma opisanych wyżej wad znanych sposobów i umożliwia uzyskiwanie manganu w postaci wysoce czystych kryształów dwutlenku manganu o strukturze piroluzytu z niskiej jakości rud zawierających nie zredukowany mangan.

Sposób według wynalazku obejmuje szereg zabiegów, a mianowicie polega on na tym, że dwutlenek azotu i parę wodną rozpuszcza się i dysperguje w środowisku wodnym i otrzymanym roztworem niezwłocznie działa na nie zredukowaną rudę, użytą w takiej ilości, aby zawarty w niej dwutlenek manganu był w stosunku do kwasu azotawego zawartego w roztworze większym od wynikającego z obliczeń stechiometrycznych. Proces ługowania prowadzi się w temperaturze niższej od około 80°C, przy wartości pH poniżej 4,0 i przy równowagowym ciśnieniu cząstkowym kombinacji tlenu azotu i pary wodnej niższym od ciśnienia atmosferycznego. Wartość pH otrzymanej zawiesiny zawierającej azotan manganu doprowadza się następnie do około 4,0—5,5, ogrzewa zawiesinę do temperatury około 70—105°C i przesącza, po czym przesącz miesza się z dwutlenkiem manganu, otrzymując zawiesinę. Zawiesinę tę miesza się energicznie i ogrzewa regulując dopływ ciepła tak, aby powodować rozkład azotanu manganawego i powstawanie sypkich kryształów dwutlenku manganu o budowie piroluzytu. Procesowi temu towarzyszy powstawanie dwutlenku azotu i pary wodnej. Następnie oddziela się dwutlenek manganu od ogrzanej zawiesiny, a dwutlenek azotu i parę wodną zwraca do obiegu i rozpuszcza lub dysperguje w wodnym środowisku. Proces ten można prowadzić metodą periodyczną, ale korzystniej prowadzi się go metodą ciągłą.

W celu unaocznienia korzyści, jakie daje wynalazek z punktu widzenia procesów chemicznych, poniżej podano zestawienie reakcji chemicznych zachodzących w tym procesie.



Z reakcji tych wynika, że dla idealnego przebiegu procesu ługowania, zgodnie z reakcjami II i III, w celu całkowitego przeprowadzenia MnO_2 w $Mn(NO_3)_2$ na 1 mol MnO_2 trzeba 2 mole NO_2 . W praktyce ten stosunek jest jednak inny, gdyż zachodzą reakcje uboczne.

Przy omawianiu sposobu według wynalazku nie uważa się obecności NO za problem, ponieważ w

istocie NO w regulowanym stężeniu jest korzystnym składnikiem układu ługującego. Jednakże, aby proces przebiegał sprawnie, należy unikać wytwarzania się nadmiernych, nie kontrolowanych ilości NO. Należy podkreślić, że wszelkie zabiegi mające na celu utlenienie NO za pomocą powietrza mogą nie tylko naruszyć równowagę procesu, ale również spowodować straty czynnych związków azotu, które poza tym są szkodliwe dla otoczenia.

W procesie ługowania sposobem według wynalazku bierze się pod uwagę grupę reakcji określonych równaniem VII, gdyż reakcji tych nie można uniknąć, a w ich wyniku zużywa się określoną ilość kwasu azotowego.

Reakcja VI stanowi specjalny przypadek, który niżej rozważa się szczegółowo. W celu ogólnego określenia podstawowych zasad sposobu według wynalazku przyjmuje się, że kwas azotowy niezbędny w reakcji VI i VII doprowadza się z zewnętrznego źródła w ilościach wynikających z obliczeń stechiometrycznych. Również uważa się, że proces ługowania jest prowadzony w warunkach uniemożliwiających praktycznie biorąc dostęp powietrza. Przy tych założeniach, ługowanie MnO_2 zawartego w rudzie za pomocą NO_2 jest w całości ujęte reakcjami II, III i IV.

Czynnikiem chemicznym występującym we wszystkich reakcjach II, III i IV jest kwas azotowy i faktycznie chemizm tego kwasu w znacznej mierze decyduje o parametrach procesu ługowania. Z tych trzech reakcji IV decyduje w największym stopniu o warunkach procesu ługowania. Ponieważ zaś reakcja ta jest reakcją równowagową i jej stała równowagi K wynosi 20 w temperaturze $20^\circ C$, 40 w temperaturze $30^\circ C$, zaś wyekstrapolowane wartości K dla temperatur $40^\circ C$ i $50^\circ C$ wynoszą odpowiednio 80 i 160, należy oczekiwać, że ciśnienie cząstkowe NO w układzie ługującym zawierającym wodę zmienia się wraz ze zmianą temperatury, stężenia jonów H^+ , stężenia jonów NO_3^- i stężenia HNO_2 w sposób dający się przewidywać. Przy dużym stężeniu azotanu manganawego w roztworze można przewidywać z góry pewne przesunięcia stałej równowagi, nie mniej jednak utrzymuje się równowaga i występuje zależność prężności par NO, stopnia kwasowości, temperatury i stężenia HNO_2 . Z literatury wiadomo, że przy małej kwasowości i w niskich temperaturach równowaga przesunęta jest raczej powoli, natomiast w wyższych temperaturach i przy większych stężeniach kwasu zmiana ta jest szybka. Osobne cechy charakterystyczne reakcji IV różnią się dla układu wodnego zawierającego azotan manganawy, przy czym dwie z tych cech mają szczególne znaczenie dla procesu, toteż omawia się je szczegółowo. Mianowicie, prężność par NO w różnych warunkach i prędkość reakcji w przeciwnym kierunku, mierzona prędkością absorbowania NO. Dane uzyskane przy prowadzeniu prób na skale doświadczalnej umożliwiają wyprowadzenie następujących wniosków ogólnych.

Ciśnienie cząstkowe NO wzrasta w miarę wzrostu stężenia azotanu manganawego w roztworze,

jeżeli pozostałe czynniki, takie jak temperatura, stężenie jonów wodorowych i stężenie kwasu azotowego są doprowadzone do identycznych poziomów. Ciśnienie cząstkowe NO nad roztworem azotanu manganawego o stężeniu 30% jest więcej niż dwukrotnie wyższe niż nad czystą wodą.

Prędkość reakcji IV w kierunku odwrotnym jest w normalnych warunkach mniejsza niż w kierunku zasadniczym i w dużym stopniu zależy od stężenia kwasu. Tak na przykład prędkość absorpcji NO w przybliżeniu podwaja się, gdy wartość pH w granicach od 1,5 do zera maleje o 0,5 jednostki. Wpływ temperatury na reakcję w przeciwnym kierunku jest stosunkowo mały.

Pewne parametry robocze procesu stają się widoczne, gdy cechy charakterystyczne reakcji IV uwzględnia się w praktyce w procesie ługowania obejmującym tylko reakcje II, III i IV. Należy stwierdzić, że proces ługowania w praktyce zakłada, że reakcje I i II zachodzą z regulowaną i nominalną prędkością. Należy też podkreślić, że w prowadzonych tu rozważaniach uważa się, iż proces ługowania prowadzi się w układzie zamkniętym i dostęp powietrza i/lub straty gazowego NO i NO_2 są tak małe, że można je pominąć. Te parametry robocze są następujące:

Kwas azotawy wytworzony w reakcji II należy szybko zdyspergować aby uniknąć miejscowych wysokich stężeń. Jeżeli się tego nie uczyni, wówczas reakcja IV na skutek wysokiego stężenia miejscowego zachodzi zbyt szybko i NO powstaje szybciej niż może się ponownie rozpuścić w układzie i równowaga nie jest utrzymywana, a NO powstaje w sposób ciągły, niekontrolowany.

Wartość pH układu powinna być niższa niż około 4,0, aby prędkość reakcji IV w kierunku odwrotnym miała znaczenie dla utrzymania równowagi układu.

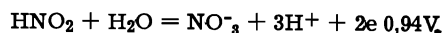
Zawartość MnO_2 w rudzie powinna być wyższa od wynikającej z obliczeń stechiometrycznych lub powierzchnia MnO_2 powinna być dostatecznie duża w stosunku do zawartości kwasu azotowego w roztworze ługującym, aby umożliwić przebieg reakcji III z taką prędkością, przy której stężenie kwasu azotowego będzie utrzymywane poniżej wartości krytycznej, związanej z najwyższym dopuszczalnym dla stanu równowagi ciśnieniem par NO.

Górna granica temperatury około 80° jest wskazana z trzech względów, a mianowicie: wartość stałej równowagi K wzrasta szybko ze wzrostem temperatury, przy czym stężenie kwasu azotowego w stanie równowagi maleje, a równocześnie wzrasta wyraźnie ciśnienie cząstkowe NO; wzrost prędkości reakcji IV ze wzrostem temperatury umożliwia skracanie czasu od wytworzenia kwasu azotowego w wyniku reakcji II do momentu zdyspergowania tego kwasu i prężność pary wodnej wzrasta szybko ze wzrostem temperatury, co ogranicza dopuszczalne ciśnienie cząstkowe NO.

Należy zaznaczyć, że dopuszczalna zmiana jednego z parametrów jest uwarunkowana w pewnym stopniu granicznymi wartościami innych parametrów. Tak na przykład prędkość dyspergowania za-

leży od granicznej temperatury i najniższy nadmiar dwutlenku manganu zawartego w rudzie zależy od wartości pH i od temperatury. W celu umożliwienia określenia tych granicznych wartości można przyjąć jedno ograniczenie, a mianowicie, w celu uniknięcia stosowania układu ługowania pod ciśnieniem, suma ciśnienia pary wodnej nad układem ługującym i cząstkowe ciśnienia NO nie powinna być wyższa od ciśnienia atmosferycznego. To ograniczenie oraz wartość pH i temperatura są jedynymi parametrami, które można ustalać niezależnie, z dostateczną dokładnością. Temperatura nie powinna być wyższa niż 80°C i korzystnie wynosi około 40–50°C.

W tym miejscu należy przedyskutować wpływ, jaki wartość pH układu wywiera na przebieg reakcji III. Reakcja ta jest reakcją utleniania i redukcji, a ponieważ bierze w niej udział jon wodorowy, przeto na przebieg jej ma wpływ wartość pH. Środkiem utleniającym jest MnO_2 , a redukującym HNO_2 . Podstawowe dane termodynamiczne przedstawiają potencjały oksydacyjne obu reakcji następująco:



W typowych warunkach różnica potencjałów, decydująca o przebiegu reakcji utleniania i redukcji, wynosi 0,29V. Wartości potencjałów utleniania i redukcji w warunkach procesu można obliczyć w przybliżeniu z następujących równań:

$$V_{\text{HNO}_2} = 0,94 + \frac{0,059}{2} \log \frac{(\text{NO}_3^-)(\text{aH}^+)^3}{(\text{HNO}_2)}$$

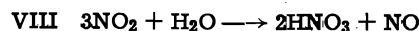
$$V_{\text{MnO}_2} = 1,23 + \frac{0,059}{2} \log \frac{(\text{aH}^+)^4}{(\text{Mn}^{+2})}$$

w których wartości (NO_3^-) i (Mn^{+2}) wynoszą w przybliżeniu 4,0 i 2,0 dla wodnego roztworu azotanu manganowego o stężeniu 30% wagowych, a wartość (aH^+) można odnieść do wartości pH. Wartość $[\text{HNO}_2]$ można obliczyć w przybliżeniu z warunków procesu w stanie stacjonarnym, jak to opisano niżej w przykładach. Dla skutecznie działającego układu ługującego, w którym NO gazowy nie powstaje, stężenie HNO_2 powinno być znacznie mniejsze niż 0,1 g/litr, a prawdopodobnie powinno wynosić około 0,02–0,05 g/litr. Do obliczeń można przyjmować, że stężenie molowe 0,001 m odpowiada stężeniu 0,05 g/litr. Stosując powyższe dane obliczono następujące wartości dla podanych wyżej równań:

pH	(aH^+)	V_{HNO_2}	V_{MnO_2}	ΔV Różnica poten- cjałów
0	1	1,05	1,22	0,17
1	0,1	0,96	1,10	0,14
2	0,01	0,87	0,98	0,11
3	0,001	0,78	0,86	0,08
4	0,0001	0,69	0,74	0,05
5	0,00001	0,60	0,62	0,02

Przybliżone dane jasno wykazują zależność krytycznej wartości potencjału od kwasowości. Różnica potencjałów, będąca siłą napędową procesu, przy wartości pH około 1,0 jest w przybliżeniu 2 razy większa niż przy wartości pH około 3,0 i około 3 razy większa niż przy wartości pH około 4,0. W rzeczywistości, jeżeli przyjmuje się stopniowo malejącą wartość stężenia HNO_2 , wówczas siła napędowa procesu ługowania maleje do zera przy wartości pH 5, zaś przy wartości pH 4 też jest niewielka, co świadczy o tym, że przy wyższych wartościach pH proces ługowania nie może zachodzić z dobrą wydajnością. Wynika stąd, że chemizm reakcji III wyraźnie dyktuje, iż najniższa wartość pH, przy której zachodzi ługowanie, wynosi około 3 do 4, zaś powyżej tej wartości proces praktycznie biorąc nie zachodzi.

Jak wyżej podano, ługowanie nie zachodzi skutecznie, jeżeli układ nie ma dostatecznej kwasowości. Poniżej podano dane, wskazujące na to, że dostatecznej na skalę przemysłową prędkość ługowania nie można osiągnąć przy wartości pH większej od około 2. Jeżeli do wodnej mieszaniny MnO_2 wprowadza się gazowy NO_2 bez regulowania wartości pH, wówczas zachodzą tylko reakcje II i IV, dając w wyniku ogólną reakcję:



W wyniku tej reakcji powstaje kwas azotowy i następuje strata NO. Gdy zaś wytworzy się nadmiar kwasu azotowego dostateczny do obniżenia wartości pH do około 2 lub mniejszej, wówczas rozpoczyna się reakcja III. W miarę ługowania rudy MnO i tlenki metali zawarte w rudzie reagują z nadmiarem kwasu azotowego (reakcje VI i VIII) i układ ponownie wraca do reakcji VIII, co powoduje ustalenie żądanego poziomu kwasu azotowego. Jest więc rzeczą oczywistą, że jeżeli nie dodaje się z zewnątrz kwasu azotowego, który ma reagować z tlenkami metali stanowiącymi zanieczyszczenia, to podczas ługowania powstaje nieodwracalnie NO. Jeżeli zawartość MnO_2 w reaktorze do ługowania ulegnie podczas procesu ługowania w przeciwnym kierunku do wartości mniejszej od nadmiaru niezbędnego do prowadzenia reakcji III w tempie dorównującym reakcji II, wówczas nagromadza się kwas azotowy i zgodnie z reakcją IV powstaje NO i kwas azotowy. Oznacza to, że reakcja VIII może stać się ważną, a nawet dominującą. W związku z tym, podczas gdy stosując znany proces ługowania w przeciwnym kierunku można zmniejszyć straty MnO_2 , to jednak równocześnie rosną poważnie straty azotu.

Trzecim źródłem powstawania NO może być samo urządzenie, w którym prowadzi się proces. Jeżeli bowiem do wprowadzenia pary wodnej i NO_2 do reaktorów ługujących stosuje się bełkotkę zanurzoną w zawieszynie, wówczas działa ona jak chłodnica o zimnych ścianach, na których wewnętrznej powierzchni skrapla się częściowo NO_2 i para wodna, powodując powstawanie ciekłej powłoki o bardzo dużej zawartości kwasu azotowego. W tej warstwie reakcja VIII zachodzi zasadniczo do koń-

ca. Każde z obu ostatnich wyżej wymienionych źródeł powstawania NO może powodować nadmierne powstawanie NO. Jeżeli stosuje się powietrze w celu utleniania NO do NO₂ zgodnie z reakcją V, wówczas z powietrzem wprowadza się azot jako gaz obojętny, który wnosi z układu NO i powoduje przesuwanie się reakcji IV w prawo, a równoczesne uniemożliwia ustalenie się równowagi, która zapobiega nieodwracalnemu powstawaniu NO.

Jeżeli nie reguluje się temperatury w reaktorach do ługowania, wówczas może ona wzrosnąć aż do temperatury wrzenia roztworu. Jak podano wyżej, wysoka temperatura zwiększa prędkość reakcji IV i przesuwa równowagę daleko w prawo. W temperaturze bliskiej temperatury wrzenia lub w temperaturze wrzenia wysoka prężność pary wodnej, wraz z towarzyszącym temu wzrostowi ciśnienia cząsteczkowego NO, może powodować nadmierne porywanie NO z układu, naruszając jego stan równowagi.

W celu utrzymania równowagi całego procesu należy każdą jednostkę wagową azotanu manganawego rozłożonego na MnO₂ i NO₂ zregenerować działając NO₂ w reakcji ługowania. Wszystkie azotany metali utworzone z kwasu azotowego powstałego w wyniku kombinacji reakcji IV i V stanowią stratę NO₂ z układu, gdyż związków azotu nie odzyskuje się przez rozkład azotanu metalu alkalicznego. Należy przeto doprowadzić NO₂ do układu z zewnętrznego źródła, aby utrzymać w całości równowagę w procesach ługowania i rozkładu. Dodawanie NO₂ nie byłoby w praktyce korzystne, toteż właściwym rozwiązaniem podanym wyżej jest dodawanie kwasu azotowego tak, aby reakcja VII nie spowodowała układu jego stechiometrycznej koniecznej zawartości NO₂.

Przed określeniem najkorzystniejszych, wyżej podanych parametrów procesu według wynalazku wskazane jest przedyskutować szczególny przypadek, jakim jest reakcja tlenku manganawego z kwasem azotowym, to jest reakcja VI. W odróżnieniu od reakcji VII, w której dwutlenek azotu praktycznie biorąc nie może być regenerowany z azotanów metali alkalicznych, azot zawarty w kwasie azotowym niezbędnym w reakcji VI odzyskuje się następnie w postaci NO₂. Oznacza to, że kwas azotowy niezbędny dla reakcji VI może być faktycznie wytwarzany przez kombinację reakcji II, IV i V, nie powodując naruszenia ogólnej równowagi procesu. W rzeczywistości nawet, doprowadzanie kwasu azotowego z zewnątrz w celu prowadzenia reakcji VI, jak to przyjmowano poprzednio w celu przejrzystego określenia podstawowych parametrów procesu, prowadzi do teoretycznego naruszenia równowagi procesu, gdyż powoduje powstawanie nadmiaru roztworu azotanu manganawego, zwykle wynoszącego około 5%, przy czym faktycznie wartość ta zależy od stopnia utleniania rudy. Utlenianie NO zgodnie z reakcją V nie może być skutecznie prowadzone za pomocą powietrza, gdyż azot zawarty w powietrzu unosi z układu NO, naruszając stan równowagi reakcji IV. Jednakże utlenianie to można prowadzić korzystnie za pomocą czystego tlenu.

Stosowanie tlenu w omawianym procesie prowadzonym na skalę przemysłową zależy od dwóch ogólnych czynników, a mianowicie od procentowej zawartości manganu o niższej wartościowości w rudzie i od wielkości strat roztworu azotanu manganawego w pozostałych fazach procesu. Jeżeli ruda zawiera znaczną ilość manganu o niższej wartościowości, to stosowanie czystego tlenu jest wskazane. Odnosnie drugiego warunku należy stwierdzić, że w każdym procesie zwykle występują pewne straty składników reakcji, zaś w procesie prowadzonym sposobem według wynalazku straty te występują prawie wyłącznie jako straty roztworu azotanu manganawego. Są to straty spowodowane przez rozlewanie oraz straty powstałe przy usuwaniu azotanów metali alkalicznych z układu. Jest rzeczą oczywistą, że konieczność wyrównania strat azotanu manganawego w zależności od jakości rudy i od czynników ekonomicznych decyduje o tym, czy ewentualnie reakcja VI tlenku manganawego z kwasem azotowym powinna być prowadzona częściowo przy użyciu kwasu azotowego wytworzonego przez wprowadzenie do procesu ługowania czystego tlenu.

W oparciu o wyżej omówione parametry, proces ługowania prowadzony sposobem według wynalazku obejmuje następujące zabiegi.

NO₂ i parę wodną z dowolnego źródła lub z procesu rozkładu roztworu azotanu manganawego wprowadza się do wodnego układu ługującego, korzystnie zawierającego azotan manganawy, w taki sposób, aby powstający kwas azotawy szybko ulegał rozproszeniu w całym ciekłym środowisku, w celu uniknięcia powstawania miejsc o wysokim stężeniu tego kwasu.

Rudę zawierającą MnO₂ poddaje się niezwłocznie działaniu roztworu ługującego, przy czym należy utrzymywać nadmiar rudy (dostatecznie rozwiniętą powierzchnię zetknięcia rudy z roztworem) dostateczny do utrzymania niezbędnie niskiego stężenia kwasu azotowego tak, aby ciśnienie cząstkowe NO w stanie równowagi można było utrzymywać w granicach 20—200 mm Hg i łączne ciśnienie cząstkowe NO i pary wodnej ponad zawiesinę, w której zachodzi ługowanie, było niższe od ciśnienia atmosferycznego.

Temperaturę zawiesiny, w której następuje ługowanie, reguluje się tak, aby była niższa od około 80°C, a korzystnie wynosiła 30—55°C i aby wartość pH zawiesiny była korzystnie niższa od około 3,0 a zwłaszcza wynosiła około 0,5—1,5.

Stężenie azotanu manganawego w wodnym środowisku ługującym reguluje się tak, aby ogólnie biorąc było mniejsze niż 50% wagowych i korzystnie wynosiło około 25—35% wagowych.

Atmosfera ponad powierzchnią ciekłego środowiska ługującego powinna uniemożliwiać dostęp powietrza i/lub straty NO i NO₂. Z praktycznego punktu widzenia układ nie powinien być szczelnie oddzielony od otaczającej atmosfery, aczkolwiek teoretycznie biorąc można stosować taki układ szczelny, przy czym wówczas należałoby zrewidować podane wyżej warunki, zgodnie z którymi suma ciśnienia cząstkowego NO i pary wodnej powinna być niższa od ciśnienia atmosferycz-

nego. Mianowicie w takim przypadku suma ta mogłaby być odpowiednio wyższa.

Podane wyżej zabiegi regulacji można prowadzić znanymi sposobami, mianowicie temperaturę reguluje się za pomocą węzownic chłodzących lub wymienników ciepła, a w celu utrzymania żądanej wartości pH można stosować pehametr sprzężony z pompą do podawania kwasu. Można też stosować inne znane sposoby regulacji.

Środki mechaniczne, niezbędne do prowadzenia zabiegów podanych wyżej wymagają jednak omówienia. W celu zapewnienia niezwłocznego dyspergowania NO_2 w wodnym środowisku ługującym można by oczywiście stosować mieszadła. Jeżeli jednak stosuje się zbiornik z mieszadłem, wówczas powstaje problem wprowadzania NO_2 i pary wodnej do zawiesiny mieszanej w zbiorniku, przy czym należy podkreślić, że każda powierzchnia urządzenia doprowadzającego te gazy stanowi zimną powierzchnię chłodnicy i powoduje nadmierne wytwarzanie NO . Jeżeli więc stosuje się układ bełkotek, to powinny one być cieplnie izolowane, albo też bełkotka nie izolowana powinna przechodzić przez boczną ścianę zbiornika. W obu tych przypadkach, w celu wprowadzenia gazów pod powierzchnię cieczy gazy te powinny być wdmuchiwane pod zwiększonym ciśnieniem, równocześnie występuje problem zasysania zawiesiny na skutek spadku ciśnienia NO_2 i pary wodnej. W związku z tym takie rozwiązania nie są korzystne i znacznie lepszym rozwiązaniem jest stosowanie skraplacza bezprzeponowego jako urządzenia do doprowadzania gazów do ciekłego środka ługującego. Jeżeli środki te zawraca się przez skraplacz bezprzeponowy z dużą prędkością, wówczas można utrzymywać w skraplaczu bardzo niskie gradienty stężenia i temperatury i jeżeli ciecz ze skraplacza odprowadza się bezpośrednio do zbiornika z mieszadłem to czas potrzebny na całkowite zdyspergowanie kropli w mieszanej zawartości zbiornika jest znikomo mały. Przy stosowaniu skraplacza bezprzeponowego unika się problemu zimnych powierzchni i problemów związanych ze stosowaniem zwiększonego ciśnienia gazów. Przewody rurowe do doprowadzania NO_2 i pary wodnej powinny być cieplnie izolowane, aby zapobiec skraplaniu się na ich powierzchniach. Drugą zaletą skraplacza bezprzeponowego jest to, że przy jego zastosowaniu wymiennik ciepła do regulacji temperatury układu ługującego może być włączony do układu do zawracania przez ten skraplacz.

Z punktu widzenia konstrukcji urządzenia i ogólnej technologii procesu, warunki niezbędne do prowadzenia reakcji III i warunki, w których uzyskuje się stan równowagi zgodnie z reakcją IV, można osiągnąć ogólnie biorąc równocześnie. Momentem, który należy przy tym uwzględnić, a który nie był omówiony wyżej przy omówianiu chemicznego regulowania procesu, jest to, że roztwór zawarty w układzie ługującym, zawierający zregenerowany azotan manganawy, powinien być odprowadzany lub kierowany do dalszych faz procesu bez istotnych strat, rudy, która została wylugowana. Rozwiązanie tego zagadnienia zależy

od rodzaju i kosztu surowej rudy, poddawanej przeróbce.

Najprostszym rozwiązaniem, odpowiednim przy przerobie taniej rudy, występującej w stanie silnie rozdrobnionym, jest ługowanie w dużym zbiorniku wyposażonym w mieszadło do mieszania zawiesiny i sprzężonym z jednym lub z większą liczbą bezprzeponowych skraplaczy z których mieszaninę odprowadza się w całości do zbiornika. Ługuje się korzystnie systemem ciągłym. Jeżeli pojemność zbiornika jest dostatecznie duża, wówczas może on pomieścić nadmiar rudy dostateczny do utrzymania odpowiedniej prędkości reakcji przy stosunkowo małej zawartości nie przereagowanej rudy na jednostkę objętości, dzięki czemu straty są bardzo małe. Tak na przykład jeżeli w zbiorniku do ługowania o pojemności 9500 litrów ługuje się rudę zawierającą 72% MnO_2 i mającą rozdrobnienie 200 mesh, przy ługowaniu 2.270 kg MnO_2 na dobę, to jest 0,24 kg/litr zawiesiny, zawartość nie przereagowanej rudy odpowiada zawartości 0,02 kg MnO_2 w 1 litrze zawiesiny. Ponieważ stężenie azotanu manganawego w zawieszynie podczas ługowania wynosi 30% wagowych, co odpowiada 0,19 kg otrzymanego MnO_2 na 1 litr, przeto tylko 10,4% rudy traci się jako nie przereagowaną pozostałość ze zbiornika do ługowania. Strata ta nie jest duża. Podczas opisanej wyżej próby temperatura wynosiła 45°C, a wartość pH około 1,0 do 1,3. Wydajność procesu ługowania w przeliczeniu na NO_2 wynosiła ponad 99,8% wydajności teoretycznej.

W przypadku, gdy surowa ruda jest w stanie naturalnym silnie rozdrobniona, ale koszt jej jest taki, że strata 10–12% jest zbyt wysoka, wówczas stosuje się korzystnie odmienny sposób ługowania. Mianowicie, stosuje się układ ługujący obejmujący 2 lub 3 mieszalniki, z których każdy jest wyposażony w opisany wyżej skraplacz bezprzeponowy. Procesu nie prowadzi się w przeciwną stronę, lecz okresowo kolejno w poszczególnych mieszalnikach. Strumień gazów powstających w procesie rozkładu dzieli się i główną jego część kieruje do tego mieszalnika, w którym przerabia się świeżą rudę. Do następnych mieszalników wprowadza się kolejno coraz mniejszą część strumienia gazów, tak, aby uzyskać odpowiednią zawartość pozostałego MnO_2 . Przy takim sposobie pracy uzyskuje się wydajność procesu wynoszącą co najmniej 97% wydajności teoretycznej.

Jeżeli surowa ruda nie jest w stanie naturalnym silnie rozdrobniona, to daleko idące rozdrabnianie byłoby zbyt kosztowne. Z drugiej zaś strony, rozdrabnianie do około 10–12 mesh jest stosunkowo niekosztowne. Z tych też względów stosuje się układ ługujący przystosowany do przerobu rudy o takim właśnie rozdrobnieniu, przy czym umożliwia on należyte regulowanie przebiegu reakcji chemicznych. Urządzenie do tego celu, jak w pierwszym z wyżej opisanych przypadków, składa się z jednego mieszalnika, wyposażonego w jedną lub większą liczbę bezprzeponowych skraplaczy i proces ługowania prowadzi się metodą ciągłą. Budowa zbiornika i mieszadła różni się jednak od budowy znanych urządzeń, ponieważ należy uwzględnić dwa problemy. Jednym z nich jest to,

że cząstki rudy o rozdrobnieniu 10–12 mesh działają silnie ścierająco i powodują nadmierne zużywanie się wymiennika ciepła lub węzownic chłodzących. Drugi problem stanowi zbyt mały stosunek powierzchni grubych cząstek do ich masy. Wielkość nadmiaru rudy niezbędnego do należytego przebiegu reakcji III jest raczej funkcją powierzchni rudy, a nie jej masy i jeżeli cząstki rudy są grubsze, to ilość rudy w naczyniu do ługowania, konieczna do utrzymania pewnych prędkości reakcji powinna być wielokrotnie większa niż w przypadku rudy silnie rozdrobnionej. Poza tym ze względu na małą powierzchnię właściwą, największe cząstki wprowadzanej rudy mają tendencję do gromadzenia się w naczyniu do ługowania tak, że cząstki rudy stanowiącej nadmiar jej w tym naczyniu są większe niż średnie rozdrobnienie rudy wprowadzanej. W związku z tym stosuje się naczynie do ługowania mające strefę lub skrzynię osadową, z której strumień przepływa napowrót do obiegu, do wymiennika ciepła i do skraplacza bezprzeponowego. Roztwór ługujący usuwa się również z tej strefy i kieruje do dalszych stadiów procesu. Przy takim rozwiązaniu, cząstki nie przereagowane rudy, działające silnie ścierająco, pozostają w mieszanej części układu ługującego. Oprócz strefy osadzania, kształt zbiornika i mieszadło projektuje się tak, aby silne mieszanie zachodziło w pobliżu dna zbiornika, a w górnej części utrzymywana była strefa stosunkowo spokojna. W urządzeniu takim należy też przewidzieć przewód rurowy, przez który zawartość skraplacza bezprzeponowego może być kierowana bezpośrednio do strefy intensywnego mieszania.

Proces ługowania w takim urządzeniu prowadzi się w ten sposób, że rozdrobnioną rudę, o rozdrobnieniu cząstek około 10 mesh lub mniejszych, wprowadza się do mieszalnika do ługowania, przy czym cząstki grubsze opadają ze spokojniejszej strefy u góry naczynia, ale pozostają w zawiesinie i są mieszane w dolnej jego części. W pobliżu dna mieszalnika, utrzymuje się stale dość duży nadmiar rudy w ruchu na skutek mieszania, toteż gdy strumień kierowany ze skraplacza bezprzeponowego styka się z rudą, stężenie HNO_3 maleje szybko, zbliżając się do poziomu równowagi. Drobne cząstki rudy mają tendencję pozostawiania w zawiesinie, w górnych częściach zbiornika, ale ponieważ mają dużą powierzchnię właściwą, przeto szybko reagują z HNO_3 z pozostałym po głównej reakcji, która zachodzi u dna zbiornika. Dzięki temu, w górnej części zbiornika nie ma zasadniczo cząstek rudy zawierających MnO_2 , natomiast w części tej znajduje się cała ilość skały płonnej w postaci zawiesiny, gdyż stałe cząstki tej skały są bardzo drobne.

Strumienie kierowane do wymiennika ciepła i do bezprzeponowego skraplacza odprowadza się z górnej części zbiornika, toteż nie ma trudności wywoływanych procesem ścierania czy zatykania przewodów substancjami stałymi. Zregenerowany roztwór $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ odprowadza się również z górnej części zbiornika do ługowania, korzystnie przez zwykły przelew, przy czym roztwór ten nie zawie-

ra praktycznie biorąc wcale cząstek nie przereagowanego MnO_2 .

Oprócz wyżej opisanych układów, do prowadzenia procesu sposobem według wynalazku można stosować inne odmiany urządzenia do ługowania. Na przykład, zbiornik wyposażony w mieszadło, skraplacz bezprzeponowy i wymiennik ciepła, może być stosowany w połączeniu z kolumnami rudy o grubych cząstkach. Mieszany roztwór ługujący można wtedy zawracać ze zbiornika przez kolumny z rudą. Niezależnie jednak od rodzaju stosowanego urządzenia, w celu utrzymania procesu ługowania w warunkach umożliwiających dostateczną wydajność trzeba stosować opisane wyżej środki do regulowania reakcji chemicznych.

W celu umożliwienia dokładnego określenia przebiegu procesu ługowania w praktyce, wskazane jest ewentualnie stosować mały, wspierający obwód ługowania, który odgrywa rolę układu do płukania gazu. Korzystnie jest utrzymywać w głównym obwodzie ługowania ciśnienie nieco niższe od atmosferycznego, na przykład niższe o około 2,5 cm słupa wody, co zapobiega przedostawaniu się tlenków azotu przez ewentualne nieuszczelnności dookoła wału mieszadła lub inne do otoczenia. W razie występowania takich nieuszczelnności, do układu jest zasysana niewielka ilość powietrza. Poza tym powietrze jest wprowadzane do układu z rudą, gdyż jeżeli nawet rudę wprowadza się przez wysp z zabezpieczeniem cieczą, to i w takim przypadku pewną ilość powietrza zawartego w rudzie przedostaje się do układu. Powietrze przedostające się do układu powoduje porywanie małych ilości NO z układu ługującego, przy czym te ilości NO można skutecznie usuwać z gazu obojętnego za pomocą specjalnego obwodu ługującego. Aby jednak obwód ten mógł pracować skutecznie, powinien on pracować przy parametrach chemicznych innych niż parametry głównego układu ługującego. Mianowicie, ciecz powinna stykać się z gazem na dużej powierzchni, na przykład w płuczce wieżowej, trzeba stosować duży nadmiar silnie rozdrobnionego dwutlenku manganu i silne mieszanie, wartość pH powinna być niższa niż około 0,5, stężenie azotanu manganawego powinno być stosunkowo niskie, a temperatura około 25–35°C. W tych warunkach stężenie kwasu azotawego wynosi stale praktycznie biorąc zero i NO jest łatwo absorbowany. Proces chemiczny zachodzący w tej płuczce można przedstawić równaniem:



Roztwór azotan manganawego odprowadzany z tej płuczki można oczywiście zawracać do głównego układu ługującego, w celu uniknięcia strat manganu i azotu.

Stwierdzono, że aby móc z roztworu azotan manganawego otrzymanego przez ługowanie rudy wytwarzać wysoce czysty, krystaliczny dwutlenek manganu o określonej strukturze, trzeba usuwać pewne zanieczyszczenia rozpuszczalne w kwasie, które mogą wpływać na wzrost kryształów MnO_2 . Glin jest jednym z zanieczyszczeń występujących zwykle w rudzie manganu, które przedostaje się

do roztworu podczas ługowania i jeżeli nie jest usunięty, to wpływa ujemnie na powstawanie dobrze uformowanych kryształów dwutlenku manganu podczas prowadzonego następnie rozkładania roztworu azotanu manganawego. Wpływ, jaki zanieczyszczenia glinem mają w mieszanym układzie w procesie rozkładu można ująć następująco:

	Właściwie traktowany roztwór poddawany przeróbce	Niewłaściwie traktowany roztwór poddawany przeróbce
Temperatura procesu rozkładania	139—146°C, zależnie od prędkości procesu rozkładu, stałe warunki procesu prowadzonego równomiernie, w sposób ciągły	145—158°C, warunki zmienne, rozkład zaczyna się w wysokiej temperaturze, która następnie maleje, a gdy zbliża się do dolnej granicy, wówczas proces ustaje i trzeba rozpocząć cykl na nowo.
Produkt	Dobrze uformowane kryształy podobne do kryształów cukru, rozdrobnienie około 80% + 200 mesz, bardzo łatwe do oddzielenia od ługu macierzystego o dużym stężeniu	Bardzo drobne kryształy, niski stopień krystaliczności, powyżej 95% kryształów jest mniejsze niż 300 mesz, kryształy są bardzo trudne do oddzielenia od ługu macierzystego.
Przydatność na skalę techniczną	Należyta	Niedostateczna.

Najwyższa dopuszczalna zawartość glinu w roztworze azotanu manganawego jest około 600 części na milion, a w praktyce powinna wynosić mniej niż 220 części na milion. Stwierdzono, że wartość pH w zregenerowanym roztworze azotanu manganawego należy doprowadzić do około 4,0—5,5, aby umożliwić skuteczną regulację ilości rozpuszczonego glinu. Korzystnie, w celu praktycznie biorąc całkowitego usunięcia zanieczyszczeń glinowych, wartość tę doprowadza się do około 4,5—5,0. Ponieważ zanieczyszczenia glinowe i inne usuwa się z roztworu azotanu manganawego przez odsączanie ciał stałych, przeto należy dbać o to, aby osady typu koloidalnego, takie jak wodorotlenek glinowy i wodorotlenek żelazowy miały odpowiednią postać fizyczną. Stwierdzono, że w celu odpowiedniego przygotowania zawiesiny do procesu filtrowania jest rzeczą istotną, aby miała ona odpowiednią temperaturę i wartość pH. Ogrzewanie ma na celu nadanie koloidalnym osadom postaci kłacek, przy czym odpowiednia jest temperatura 70—105°C, zwłaszcza 90—100°C, przy równoczesnym utrzymaniu wartości pH w wyżej podanych granicach.

Proces rozkładania roztworu azotanu manganawego sposobem według wynalazku reguluje się tak, że:

otrzymany MnO_2 składa się z sypkich kryszta-

łów czystego piroluzytu o jakości jak do celów analitycznych, mających rozdrobnienie około 300 do około 600 mesz, przy czym około 80% kryształów ma stopień rozdrobnienia 200÷80 mesz,

nie powstaje osad kamienny kotłowego, płatki lub grudki produktu rozkładu,

rozpuszczalne zanieczyszczenia z rudy usuwa się korzystnie z odprowadzonym ługiem macierzystym, gazy powstające podczas rozkładu odprowadza się bezpiecznie, nie zanieczyszczając nimi powietrza,

proces rozkładania prowadzi się systemem ciągłym, z wysoką wydajnością produktu i bez strat ciepła, a

urządzenie do stosowania sposobu jest proste, typu znanego i łatwe do utrzymania w ruchu.

Warunki, w jakich zgodnie z wynalazkiem prowadzi się proces rozkładu azotanu manganawego są oparte na prostej i logicznej zasadzie, a mianowicie, że reakcję rozkładu należy prowadzić w warunkach możliwie zbliżonych do tych, jakie są w stanie równowagi. Ogólne warunki sprzyjające istnieniu stanu równowagi w układzie dwufazowym tego typu są znane i można je ująć następująco:

dobrze mieszanie, w celu zapobiegania miejscowemu zbyt wysokiemu stężeniu i gradientom termicznym,

duża powierzchnia stykania się fazy stałej z cieczą,

regulowana, równomierna wymiana ciepła, ze względu na ciągłość procesu, doprowadzanie składników reakcji i odprowadzanie produktu powinno odbywać się ze stałą, równomierną prędkością.

Dokładne badania wykazały, że charakterystyka procesu rozkładu roztworu azotanu manganawego ma pewne podobieństwo do charakterystyki znanego procesu krystalizacji. Cechą szczególnie ważną w tym przypadku jest zjawisko podobne do zjawiska przesycania. W urządzeniach do krystalizacji na skalę przemysłową wykorzystuje się zjawisko przesycenia o tyle, że można w kontrolowanym stopniu powodować przesycenie w dużej objętości roztworu, poddając go krótko trwającej wymianie powierzchniowej ciepła, nie powodując przy tym bezpośredniej krystalizacji na powierzchni wymiennika ciepła. Przesycony roztwór osiąga następnie powoli stan równowagi w krystalizatorze, na skutek powstawania kryształów w warunkach zbliżonych do stanu równowagi.

W przeciwieństwie do wysokich temperatur rozkładu podanych w literaturze, rozkład w stanie równowagi następuje w temperaturze około 137°C i korzystną w praktyce prędkość rozkładu można osiągnąć w temperaturze 138—142°C, to znaczy przy nieznacznym przegrzaniu. W braku równowagowej fazy stałej, składającej się z sypkich kryształów piroluzytu o aktywnej, czystej powierzchni, może się zdarzyć, że rozkład nie rozpocznie się aż do chwili osiągnięcia temperatury 158—160°C. Jeżeli jednak rozkład już nastąpił i w układzie powstała stała faza dwutlenku manganu, wówczas układ może szybko dostosowywać się do normalnej, to jest niższej temperatury rozkładu.

Jest rzeczą oczywistą, że z operacyjnego punktu widzenia przegrzewanie roztworu azotanu manganawego w stanie zbliżonym do stanu równowagi procesu rozkładu jest podobne do przegrzewania w znanym układzie krystalizacyjnym i w celu prowadzenia rozkładu w warunkach zbliżonych do stanu równowagi wymaga stosowania podobnych zabiegów. Tak na przykład, dużą objętość roztworu azotanu manganawego można wystawiać w ciągu krótkiego okresu czasu na powierzchniowe działania ciepła, nie powodując przy tym niezwłocznego rozkładu na powierzchni wymiennika ciepła, zaś rozkład ten następuje dopiero później, w układzie mieszanym i warunkach zbliżonych do stanu równowagi. W celu utworzenia takiego układu należy: w roztworze azotanu manganawego poddawany rozkładowi utrzymywać zawieszinę kryształów dwutlenku manganu, utrzymywać dużą prędkość przepływu zawiesziny po powierzchniach wymiennika ciepła i regulować dopływ ciepła tak, aby stopień przegrzania był utrzymywany w granicach meta-stałej temperatury około 138–160°C.

Niezależnie od powyższych, trzeba też spełniać dwa dodatkowe warunki, wynikające ze specjalnej charakterystyki układu zawierającego azotan manganawy i dwutlenek manganu. Jednym z tych ważnych warunków jest to, aby powierzchnie wymiany ciepła były stale pod poziomem cieczy, gdyż jeżeli wystają one ponad ten poziom, wówczas osadza się na nich tuż nad poziomem cieczy kamień. Drugim warunkiem jest odpowiednia zawartość stałego dwutlenku manganu w zawieszinie poddawanej rozkładowi. Stwierdzono, że duża zawartość substancji stałych powoduje wytwarzanie nadmiernej ilości bardzo drobnych kryształów, a to na skutek wzajemnego rozcierania się cząstek. Korzystnie jest, aby zawartość substancji stałych była mniejsza niż około 25%.

Urządzenie do stosowania procesu rozkładu według wynalazku składa się ze zwykłego zbiornika z mieszadłem, wyposażonego w płaszcz grzejny lub węzownicę grzejną. Zbiornik ten powinien być oczywiście zaopatrzony w pokrywę, aby uniknąć ulatywania NO_2 , a powierzchnia grzejna powinna znajdować się poniżej normalnego poziomu cieczy w zbiorniku. Zbiornik powinien być wyposażony w urządzenie do doprowadzania świeżego roztworu azotanu manganawego i przewody do odprowadzania produktu oraz gazów, które kieruje się do układu ługowania. Ogrzewanie za pomocą płaszcza grzejnego jest korzystniejsze od ogrzewania za pomocą węzownicy, gdyż umożliwia równomierniejsze i szybsze przepływanie zawiesziny po powierzchniach wymiany ciepła.

Regulowanie zawartości zanieczyszczeń w ramach procesu rozkładania wymaga wyjaśnienia odnośnie ogólnego procesu ulepszania surowej rudy. Jak podano wyżej, zanieczyszczenia zawarte w surowej rudzie usuwa się po procesie ługowania na drodze regulowania wartości pH i filtrowania. Wprawdzie zabieg ten umożliwia usunięcie głównej ilości zanieczyszczeń z rudy, takich jak krzemionka, tlenek glinowy, fosfor, ciężkie metale, żelazo itp., to jednak tlenki metali alkalicznych lub tlenki metali ziem alkalicznych zawarte w ru-

dzie pozostają jako rozpuszczalne azotany w roztworze azotanu manganawego. W dostępnych obecnie w dużych ilościach rudach o niskiej jakości (35–45% Mn) zawartość zanieczyszczeń rozpuszczalnych jest stosunkowo mała i stanowią one prawie wyłącznie tlenek potasu. Stosunek wagowy zawartości jonów potasowych do jonów manganu w tych rudach wynosi najwyżej około 1:20. Stwierdzono, że azotan potasowy nawet w dość dużych ilościach nie wpływa ujemnie na rozkład azotanu manganawego ani na czystość otrzymanego dwutlenku manganu. Stosunek wagowy jonów potasu do jonów manganu w fazie ciekłej podczas procesu rozkładu może wynosić nawet około 1:1, nie powodując nadmiernego wzrostu lepkości roztworu, która by wpływała ujemnie na proces wydzielania się NO_2 i pary wodnej. W normalnym toku pracy utrzymuje się stosunek wynoszący I część wagową potasu na 1–3 części manganu, przy czym osiąga się to odprowadzając część fazy ciekłej zawiesziny, która ma być poddana rozkładowi. W ten sposób usuwa się około 10% manganu zawartego w surowej rudzie, przy czym odprowadzony roztwór można przerabiać dalej znanymi sposobami, a może on być również stosowany bezpośrednio jako sztuczny nawóz.

Jak wyżej wspomniano, sposobem według wynalazku można wytwarzać produkt o czystości odczynników do celów analitycznych. Wyniki analizy produktu podano w przykładzie III. Wysoka jakość produktu jest niewątpliwie wynikiem tego, że proces prowadzi się w warunkach zbliżonych do odpowiadających stanowi równowagi. Otrzymane kryształy dwutlenku manganu są dobrze ukształtowane, sypkie, nie zawierają obcych wtrąceń i mają strukturę piroluzytu, a przy tym ich właściwości fizyczne umożliwiają łatwe odsączanie od ługu macierzystego.

Przykład I. W celu ustalenia parametrów procesu ługowania prowadzono proces sposobem ciągłym w urządzeniu próbnym w ciągu kilku miesięcy, wytwarzając w ciągu doby około 2270 kg MnO_2 . Przerabiano nie zredukowaną rudę manganową o niskiej jakości, o rozdrobnieniu —200 mesh, stosując zamknięty zbiornik o pojemności 10770 litrów, wyposażony w mieszadło z łopatkami turbinowymi umieszczonymi w pobliżu dna zbiornika i wałem przechodzącym przez dławicę uszczelniającą w pokrywie zbiornika. Rudę wprowadzono ze zmienną prędkością przez otwory w pokrywie, wyposażone w zamknięcia cieczą, a przez wlot w pokrywie wprowadzano wodny roztwór azotanu manganawego, zawierający rozpuszczony i zdyspergowany dwutlenek azotu i wodę. Roztwór ten wprowadzano do zawiesziny rudy w strefie najintensywniejszego mieszania z taką prędkością, aby po rozłożeniu azotanu manganawego otrzymanego przez ługowanie rudy otrzymywać w ciągu doby 2270 kg dwutlenku manganu. Roztwór azotanu doprowadzano z bezprzeponowego skraplacza, wyposażonego w tarczę i komorę, przez którą zawraca się roztwór azotanu manganawego i do której wprowadza się dwutlenek azotu i parę wodną, otrzymane przez rozkład roztworu azotanu manganawego. W roztworze azotanu manganawego otrzy-

manym przez dynamiczne stykanie się silnie rozdrobnionej rudy z wodnym roztworem azotanu zawierającym dwutlenek azotu utrzymuje się stężenie $Mn(NO_3)_2$ wynoszące około 30% wagowych, dodając wodę i odprowadzając roztwór ze zbiornika. Roztwór azotanu otrzymany przez ługowanie odprowadza się z przelewem komory odstawiania znajdującej się wewnątrz zbiornika, w jego górnej części. To przelewanie się cieczy jest wynikiem wprowadzania do zbiornika świeżej rudy i wodnego roztworu azotanu, zawierającego NO_2 . W ciągu 1 minuty odprowadza się przelewem około 755 litrów roztworu i kieruje go do komory skraplacza, w której następuje skraplanie się gorącego dwutlenku azotu i pary wodnej, pochodzących z rozkładu azotanu manganawego. Resztę odpływającego przez przelew roztworu kieruje się do zbiornika roboczego, w celu usunięcia zanieczyszczeń i poddaje procesowi rozkładania.

Kwas azotowy niezbędny do rozpuszczenia zanieczyszczeń w postaci tlenków metalicznych zawartych w rudzie i do utrzymania stanu równowagi reakcji, dodaje się do strumienia odpływającego przelewem i kierowanego do skraplacza. Skraplacz ma przewód odpowietrzający, połączony z wylotem poprzez płuczkę, przy czym układ ten jest tak zaprojektowany, aby ciśnienie w zbiorniku, w którym prowadzi się proces ługowania, było niższe od atmosferycznego o około 2,5 cm słupa wody i aby w ciągu 1 minuty przez nieszczelne miejsca zasysane było do układu powietrze w ilości około $0,85 m^3$.

Dwutlenek azotu i parę wodną, otrzymane w wyniku rozkładu roztworu azotanu manganawego otrzymanego w poprzedzającym procesie ługowania rudy, wprowadza się ze stałą prędkością tak, aby w ciągu doby otrzymać około 2270 kg dwutlenku manganu jako ostatecznego produktu. W zbiorniku do ługowania otrzymuje się stężenie roztworu azotanu manganawego wynoszącego około 30% wagowych.

Podane wyżej parametry utrzymywano stale, natomiast zmieniano temperaturę, wartość pH i wielkość nadmiaru rudy w stosunku do zawartości kwasu azotawego w zawiesinie, w celu określenia w praktyce odpowiednich parametrów procesu ługowania. Niewłaściwy przebieg procesu ługowania był sygnalizowany przez straty dwutlenku azotu ulatującego z układu odpowietrzającego skraplacza. Ciśnienie cząstkowe tlenu azotu i pary wodnej w przestrzeni nad powierzchnią zawiesiny w zbiorniku do ługowania regulowano na podstawie wyników analizy próbek gazów pobieranych ze zbiornika.

Podczas procesu ługowania utrzymywano w układzie następujące wielkości parametrów:

stechiometryczny nad— 35–50 g/litr zawiesiny malar rudy w stosunku rudy o rozdrobnieniu do do zawartości kwasu 200 mesz, równomiernie azotawego w zawiesinie rozmieszanej; można stosować nadmiar większy, ale nie jest to ekonomicznie uzasadnione,

wartość pH = 0,8 do 1,2
temperatura = $40^\circ C$ do $50^\circ C$

Badano parametry procesu utrzymując dwa z nich stale i zamieniając trzeci w wyżej podanych granicach. Utratę stanu równowagi poznawano po tym, że przez wylot urządzenia odpowietrzającego skraplacz ulatywał dwutlenek azotu. Następowoło to przy niżej podanych wartościach parametrów:

stechiometryczny nad— mniejszy niż 10 g/litr malar rudy w stosunku zawiesiny rudy o rozdo zawartości kwasu drobnieniu do 200 mesz, azotawego w zawiesinie

wartość pH = 3,0 lub wyższa,
temperatura = $80^\circ C$ lub wyższa

Ciśnienie cząstkowe tlenu azotu i pary wodnej wynosiło od około 50 do około 150 mm słupa rtęci, gdy wszystkie parametry utrzymywano w wyżej podanych granicach. Gdy w procesie następowały zakłócenia, nie można było ustalić dokładnych wartości ciśnienia cząstkowego, ale obserwowano je do 300 mm Hg.

Przykład II. Zbiornik o pojemności 3780 litrów wyposażony w płaszcz grzejny i mieszadło, napełniono surowym azotanem manganawym otrzymanym w przykładzie I. Zawiesinę ogrzewano do temperatury około $90^\circ C$ i dodając powoli tlenek manganawy, otrzymany ze zredukowanej rudy zawierającej dwutlenek manganu, doprowadzano wartość pH zawiesiny do około 4,8–5,0. Zawiesinę mieszano stale i po upływie 1 godziny przesączono przez filtr bębnowy, stosując pomocniczą warstwę filtracyjną i osad przemyto. Te zabiegi prowadzono periodycznie, ale można też prowadzić je systemem ciągłym, stosując szereg zbiorników.

Roztwór azotanu manganawego stężono następnie do zawartości około 55% wagowych azotanu manganu, gdyż stężony roztwór korzystniej ulega rozkładowi. Przeciętne wyniki analizy przesączonego roztworu azotanu manganu były w tym okresie następujące:

Mn —	130,0 g/litr
K —	5,5 g/litr
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 III. Podane w tym przykładzie dane uzyskano przy pracy sposobem ciągłym, rozkładając azotan manganu w ciągu 6 tygodni, podczas trwającego kilka miesięcy procesu rozkładania w urządzeniu próbnym. W chwili rozpoczynania procesu, do zbiornika o średnicy 393 cm i wysokości 243 cm, wyposażonego w płaszcz do ogrzewania parą o wysokim ciśnieniu, wprowadzano stężony roztwór azotanu manganu otrzymany w sposób opisany w przykładzie II. Wysokość płaszcza grzejnego od dna zbiornika wynosiła 152 cm, a po-

wierzchnia grzejna wynosiła około 9,2 m². Zbiornik był zamknięty pokrywą, mającą jedynie otwór na wał mieszadła, przewód doprowadzający roztwór, przewód do odprowadzania gazów i przewód do odprowadzania dwutlenku manganu. Podwójne mieszadło turbinowe napędzane było silnikiem o mocy 10 KM. Do roztworu dodawano stały dwutlenek manganu, w celu otrzymania 6425 litrów zawiesiny zawierającej około 5% wagowych stałego dwutlenku manganu. Proces rozkładu prowadzono w sposób ciągły, doprowadzając roztwór azotanu manganu z taką prędkością, aby otrzymać zawiesinę w ilości 6425 ± 755 litrów, zawierającą w czasie trwania rozkładu 5—20% wagowych stałego dwutlenku manganu. Ciągły proces prowadzono tak, aby otrzymywać na dobę 1600—2500 kg dwutlenku manganu. Temperatura rozkładu wynosiła 140—146°C, otrzymany dwutlenek manganu odprowadzano w sposób ciągły z dolnej części zbiornika i zasadniczo wszystkie ług macierzysty zawracano bez rozcieńczania go do zbiornika, w którym prowadzono rozkład. W roztworze doprowadzanym stosunek wagowy jonów potasu do jonów manganu był 1:28, natomiast stosunek ten w ługu macierzystym utrzymywano od 1:2 do 1:3, odprowadzając część ługu macierzystego. Powstającą od czasu do czasu pianę likwidowano za pomocą środka silikonowego przeciwdziałającego pianie. Gazowy NO₂ i parę wodną powstającą w górnej części zbiornika wprowadzono do bezprzeponowego skraplacza wyposażonego w tarczę i komorę kontrolną i niezwłocznie skroplono, rozpuszczając i dyspergując gaz i parę wodną w roztworze azotanu manganu wprowadzanym do skraplacza z komory odstawiania układu ługowania opisanego w przykładzie I. Otrzymany dwutlenek manganu odprowadzano ze zbiornika i suszono przez ogrzewanie do temperatury 110—150°C. Produkt ten stanowił wysoce czysty, sypki, jednolity, dwutlenek manganu o kryształach struktury piroluzytu, nie zawierających wtrąceń.

Poniżej podano analizę otrzymanego produktu oraz w celach porównawczych analizę rudy, w procentach wagowych, w przeliczeniu na suchą masę.

Srednie wyniki analizy produktu

Mn	— 63,0 (to jest 99,5% MnO ₂)
Fe	— 0,03
Al	— 0,007
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
A ₃	— nie wykryto
P	— 0,004

Średnie wyniki analizy rudy poddawanej przeróbce

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 uzyskiwania manganu z niskoprocen-towych rud zawierających nie zredukowany man-gan, **znamienny tym**, że dwutlenek azotu i parę wodną rozpuszcza się i dysperguje w środowisku wodnym i otrzymanym roztworem niezwłocznie ługuje się zredukowaną rudę zawierającą stechio-metryczny nadmiar dwutlenku manganu w sto-sunku do kwasu azotawego zawartego w roztworze ługującym, przy czym proces ługowania prowadzi się w temperaturze niższej od około 80°C, przy wartości pH mniejszej od około 4,0 i przy równo-wagowym ciśnieniu cząstkowym kombinacji tlenku i pary wodnej niższym od ciśnienia atmosferycz-nego, otrzymując zawiesinę zawierającą azotan manganu.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że dwutlenek azotu i parę wodną rozpuszcza się i dy-sperguje w wodnym roztworze azotanu manganu.
3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że ługowanie prowadzi się przy wartości pH od oko-ło 0,5 do około 3,0.
4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że ługowanie prowadzi się w temperaturze od około 40°C do około 50°C.
5. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że wartość pH zawiesiny zawierającej azotan man-ganu doprowadza się do około 4,0—5,5, ogrzewa zawiesinę do temperatury około 70—105°C i prze-sącza.
6. Sposób według zastrz. 5, **znamienny tym**, że przesącz po przesączeniu zawiesiny miesza się z dwutlenkiem manganu, ogrzewa otrzymaną zawie-sinę silnie mieszając, powodując rozkład azotanu manganu z wytworzeniem sypkich kryształów dwu-tlenku manganu o budowie piroluzytowej, dwu-tlenku azotu i pary wodnej.
7. Sposób według zastrz. 6, **znamienny tym**, że z roztworem azotanu manganu miesza się dwutle-nek manganu w takiej ilości, aby otrzymana za-wiesina zawierała około 5—25% wagowych sub-stancji stałej.
8. Sposób według zastrz. 6, **znamienny tym**, że przed procesem rozkładania przesączony roztwór stęży się do zawartości około 50% wagowych azo-tanu manganu.

9. Sposób według zastrz. 6, **znamienny tym**, że prędkość procesu rozkładania roztworu azotanu manganu reguluje się tak, aby w ciągu doby na 1 litr zawiesiny otrzymywać około 1,2 kg dwutlenku manganu.

10. Sposób według zastrz. 6, **znamienny tym**, że prędkość procesu rozkładania reguluje się tak, aby w ciągu doby na 1 litr zawiesiny otrzymywać około 0,6 kg dwutlenku manganu.

11. Sposób uzyskiwania manganu z niskoprocen-
towych rud zawierających nie zredukowany man-
gan, **znamienny tym**, że dwutlenek azotu i parę
wodną rozpuszcza się i dysperguje w wodnym
środowisku, otrzymanym roztworem niezwłocznie
ługuje nie zredukowaną rudę zawierającą stehio-
metryczny nadmiar dwutlenku manganu w stosun-
ku do zawartości kwasu azotawego w roztworze
ługującym, przy czym proces ługowania prowadzi

się w temperaturze poniżej około 80°C, przy war-
tości pH poniżej około 4,0, pod równowagowym
ciśnieniem cząstkowym kombinacji tlenku azotu
i pary wodnej mniejszym od ciśnienia atmosferycznego, otrzymując zawiesinę zawierającą azotan
manganu, po czym zawiesinę tę doprowadza się
do wartości pH około 4,0—5,5 i ogrzewa do tem-
peratury około 70—105°C i przesącza, do przesącza
dodaje dwutlenek manganu otrzymując zawiesinę,
którą następnie silnie mieszając ogrzewa się regu-
lując tak doprowadzone ciepło, aby rozkładać azo-
tan manganu, wytwarzając dwutlenek manganu w
postaci sypkich kryształów o strukturze piroluzytu
oraz dwutlenek manganu i parę wodną i gaz oraz
parę wodną wprowadza się do wodnego środowi-
ska i rozpuszcza w nim i dysperguje, otrzymując
roztwór wodny, który stosuje się do ługowania
rudy.

