



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

57699

Patent dodatkowy
do patentu _____

Kl. 40 a, 5/02

Zgłoszono: 18.X.1965 (P 111 264)

Pierwszeństwo: _____

MKP C 22 b 5/02

Opublikowano: 30.VI.1969

UKD 669.094.1

Współtwórcy wynalazku: inż. Janusz Chrzanowski, inż. Marian Płonka,
mgr inż. Franciszek Piechaczek

Właściciel patentu: Przedsiębiorstwo Przemysłowo-Handlowe „Polskie
Odczynniki Chemiczne” Gliwice (Polska)

Sposób redukcji rudy manganowej w szczególności piroluzytu

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób redukcji rudy manganowej, w szczególności piroluzytu, zawierającego jako główny składnik dwutlenek manganu, pozwalający na otrzymanie w wyniku autotermicznej, samorzutnie zachodzącej reakcji, półproduktu, nadającego się do bezpośredniego roz-

twarzania w kwasach, w celu otrzymania rozpuszczalnych w wodzie soli manganu. Znane sposoby redukcji rudy manganowej do tlenku manganawego polegają na prażeniu zmielonej rudy manganowej, zawierającej jako główny składnik dwutlenek manganu, z węglem, koksiem, lub różnymi materiałami organicznymi, z zastosowaniem ogrzewania pośredniego w piecach typu mufłowego, lub bezpośredniego w piecach typu rurowego ogrzewanych od wewnątrz mieszaniną paliw stałych, gazowych lub paliw płynnych z powietrzem. Według znanej metody wszad składający się z 85—90% wagowych piroluzytu i 10—15% wagowych węgla kamiennego ogrzewa się do 600—800°C w piecach retorowych lub obrotowych osiągając stopień redukcji około 90%.

Jako reduktor zamiast węgla stosuje się także gaz generatorowy wprowadzając go do przestrzeni reakcyjnej pieca. Materiał wychodzący z pieca w celu uniknięcia utlenienia tlenem powietrza prowadzącego do odtworzenia MnO_2 lub mieszaniny MnO_2 , Mn_2O_3 i Mn_2O_4 pozostawia się do ochłodzenia w hermetycznie zamykanych bębnach. Stosowane sposoby wymagają dodatkowego nakładu energii

2

cieplnej niezależnie od wprowadzenia do mieszanki wsadowej substancji służącej jako reduktor. Wynika to z faktu, że ostatnim stadium redukcji dwutlenku manganu do tlenku manganawego jest redukcja hausmanitu (Mn_3O_4) za pomocą węgla pierwiastkowego będąca typową reakcją endotermiczną.

Znane jest rozwiązanie problemu dostarczenia energii cieplnej potrzebnej dla reakcji redukcji rud, przez ogrzewanie uprzednio sprasowanej mieszaniny sproszkowanej rudy i substancji węglodajnej, za pomocą chemicznie obojętnego płomienia do osiągnięcia w masie redukowanej temperatury, w której możliwy jest dalszy przebieg reakcji endotermicznej kosztem nagromadzonej energii cieplnej. Metoda ta charakteryzuje się użyciem czynnika redukcyjnego niezależnego od również stosowanego paliwa dającego ciepło wskutek spalania w powietrzu.

Do procesów redukcji rud manganu dla otrzymania tlenku manganawego do przerobu na sole manganu stosuje się także substancje roślinne jak trociny, słomę plewy. Nieznana jednak jest możliwość realizacji procesu jako jednoetapowego i samorzutnego tymi substancjami roślinnymi, nie wymagającego doprowadzenia z zewnątrz ani energii cieplnej ani też powietrza dla spalania paliwa.

Doprowadzanie energii cieplnej przy stosunkowo wysokiej temperaturze reakcji, lub spalanie pali-

3
wa wewnątrz urządzenia i konieczność jednoczesnego zabezpieczenia produktu przed wtórnym utlenieniem wymaga stosowania złożonych konstrukcji aparatowych i stwarza trudności w prowadzeniu i kontroli procesu. Sposób według wynalazku usuwa powyższe wady i wybitnie upraszcza proces, pozwalając na jego prowadzenie nawet w tak prostym urządzeniu jak bęben lub pojemnik z blachy stalowej.

Nieoczekiwanie okazało się, że mieszanina odpowiedniej ilości dokładnie wysuszonych trocin z dwutlenkiem manganu, w wyniku samorzutnie zachodzącej reakcji może przereagować z wytworzeniem tlenku i węglanu manganowego, w temperaturze znacznie niższej niż dotąd stosowana do redukcji rudy na technicznie czysty tlenek manganawy.

Okazało się też, że w przypadku stechiometrycznych ilości trocin, biorąc za podstawę ich skład pierwiastkowy, lub w przypadku trocin zwykle stosowanych surowych nie można zrealizować autotermicznego przebiegu periodycznie realizowanego procesu i że w procesie samorzutnie zachodzącym biorą udział praktycznie wyłącznie lotne produkty suchej destylacji substancji roślinnej, czego dowodem jest węgiel roślinny pozostający w mieszaninie poreakcyjnej w ilościach odpowiadających powstającej przy suchej destylacji odpowiedniej ilości trocin.

Użycie trocin prawie suchych tak zwanych powietrzno-suchych w autotermicznym procesie okazało się możliwe przy ciągłym lub półciągłym systemie zasilania, przy którym gorące gazy wylotowe przechodzą przez niewysoką warstwę świeżej mieszanek dosuszając ją.

Podstawową cechą sposobu redukcji rudy manganowej, według wynalazku odróżniającą ją od sposobów znanych, jest wykorzystanie energii cieplnej utleniania przez rudę manganową produktów rozkładu suchej substancji roślinnej do zapoczątkowania rozkładu i utleniania w bezpośrednim otoczeniu strefy reakcji, przez co reakcja ma charakter reakcji łańcuchowej, przebiegającej samorzutnie, lecz w sposób niewybuchowy. Charakterystyczne jest to, że substancją redukującą jest tu część wprowadzonej substancji węglodajnej a mianowicie lotne produkty odgazowania, zachodzącego dopiero w czasie redukcji.

Uzyskany półprodukt stosuje się poprzez przetwarzanie w odpowiednim kwasie do otrzymywania rozpuszczalnych w wodzie soli manganawych

4
takich jak: siarczan, azotan, chlorek, octan, mrówczan, fosforan I zasadowy. Sposobem tym uzyskuje się roztwory soli manganu o stosunkowo wysokiej czystości, nadające się do przerobu na sole manganu w gatunku odczynników czystych do analiz. Obecność w półprodukcie znacznej domieszki węgla roślinnego ułatwia dalsze prowadzenie przerobu a w szczególności filtrację roztworów soli manganu.

10 Przykład. Proces redukcji prowadzi się przy użyciu mieszaniny rudy manganowej z trocinami lub innymi substancjami roślinnymi takimi jak słoma, plewy zbożowe w stosunku 4 części wagowe rudy na część suchej substancji roślinnej. Uprzednio dobrze wysuszoną mieszaninę zapala się przy pomocy palnika lub mieszanek zapłonowej, na przykład z węgla i saletry, zapoczątkowując reakcję egzotermiczną. Strefa redukcji przesuwa się w masie reakcyjnej z szybkością około jednego centymetra na minutę. Przebieg reakcji podtrzymuje się przez dosypywanie od góry dalszych porcji powietrzno-suchej mieszaniny, tak, aby strefa redukcji znajdowała się stale na głębokości 5—15 cm od powierzchni wsadu. Wydzielające się gazy i parę wodną odprowadza się do komina wentylacyjnego.

Po zakończeniu reakcji zredukowaną mieszaninę zabezpiecza się przed wtórnym utlenieniem przez hermetyczne zamknięcie pojemnika w którym przeprowadza się redukcję. Z czterech części wagowych rudy i jednej części wagowej substancji roślinnej otrzymuje się około 3,7 części wagowych mieszaniny poreakcyjnej. Stopień zredukowania rudy manganowej zależy głównie od rozdrobnienia rudy i w przypadku, gdy wielkość ziaren rudy nie przekracza 0,2 mm wynosi on około 95%.

Zastrzeżenie patentowe

40 Sposób redukcji rudy manganowej w szczególności piroluzytu, zawierających jako główny składnik dwutlenek manganu, przy pomocy organicznych reduktorów, zawierających pierwłastek węglowy, takich jak trociny, słoma, plewy, **znamienny tym**, że reduktory stosuje się w stanie suchym lub prawie suchym w ilości wagowo ponad 15% w stosunku do rudy redukowanej, najkorzystniej około 25%, dzięki czemu redukcję po punktowym zapoczątkowaniu prowadzi się w sposób autotermiczny, bez potrzeby wstępnego ogrzewania mieszaniny reduktora i rudy.