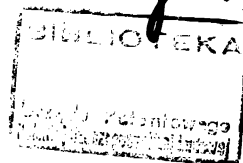
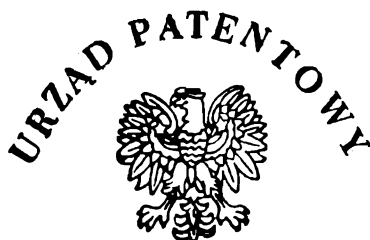


Opublikowano dnia 7 stycznia 1958 r.



POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 40474

Kl. ~~12n, 3~~

Instytut Przemysłu Drobego i Rzemiosła*)

Warszawa, Polska

12n, 45/06

Sposób otrzymywania chlorku manganawego wolnego od żelaza z odpadowego dwutlenku manganu

Patent trwa od dnia 25 maja 1957 r.

Odpadowy dwutlenek manganu, otrzymywany w stosunkowo znacznych ilościach w postaci tak zwanego szlamu manganowego przy różnych syntezach chemicznych, zawiera zwykle około 40—60% wody i zanieczyszczony bywa najrozmaitszymi związkami organicznymi zależnie od produkcji, z której pochodzi, oraz związkami żelaza i innych metali ciężkich, pochodzącymi z aparatury, w której zachodziła synteza. Poza tym zawiera on zwykle szereg zanieczyszczeń mechanicznych.

Proponowano już wiele sposobów użytkowania tego odpadowego dwutlenku manganu i otrzymywania z niego soli manganawych, żaden jednak z tych sposobów nie znalazł szerszego zastosowania w przemyśle, gdyż były one przeważnie kłopotliwe, kosztowne i wymagały specjalnej aparatury. Duże zwłaszcza trudności

sprawiało pozbycie się zanieczyszczeń żelazem, cynkiem i innymi metalami ciężkimi, których obecność w wytwarzanych solach manganawych dyskwalifikowała je do wielu celów, a których wyeliminowanie do granic dopuszczalnych wymagało kosztownych i żmudnych operacji.

Specjalnie duże trudności napotymano przy przeróbce szlamu manganowego na czysty chlorek manganawy, związek poszukiwany w przemyśle. Najprostszy pozornie sposób, polegający na wykorzystaniu znanej reakcji chemicznej działania kwasem solnym na dwutlenek manganu, okazał się w praktyce niedogodny i trudny w rozwiązaniu technologicznym, ponieważ z jednej strony, jak wiadomo, w procesie tym połowa kwasu solnego zostaje utleniona na chlor, co pociąga za sobą duże zużycie kwasu solnego i wymaga stosowania specjalnych środków zabezpieczających, a z drugiej strony w wytworzonym chlorku manganawym znajduje się cała ilość żelaza pierwotnie zawarta w użytym

*) Właściciel patentu oświadczył, że współtwórcami wynalazku są inż. mgr Michał Hryhorowicz i Janna Rabska.

dwutlenku manganu i usunięcie tego żelaza połączone jest, jak wspomniano wyżej, z dużymi trudnościami.

Sposób według wynalazku pozbawiony jest wspomnianych niedogodności i umożliwia stosunkowo łatwe wytworzenie z odpadowego dwutlenku manganu chlorku manganawego, zawierającego tylko bardzo niewielką, dopuszczalną ilość żelaza, cynku i miedzi.

Sposobem według wynalazku odpadowy dwutlenek manganu (szlam manganowy) po wysuszeniu na powietrzu, poddaje się najpierw częściowej redukcji przez ogrzewanie z domieszką organicznych substancji redukujących, unikając przy tym dopływu tlenu. Jako substancje redukujące służą częściowo zanieczyszczenia organiczne zawarte w szlamie. Jako dalszą substancję redukującą stosuje się najkorzystniej węgiel drzewny, którego jak ustalono, 5%-owa domieszka w stosunku do wagi surowca jest wystarczająca. Dwutlenek manganu zostaje częściowo zredukowany do tlenku manganawego, dzięki czemu w następnej reakcji z kwasem solnym zachodzi w znacznie mniejszym stopniu utlenianie kwasu solnego do chloru. Najkorzystniej byłoby oczywiście, gdyby cały dwutlenek został zredukowany do tlenku manganawego, okazało się jednak, że wymagałoby to ostrzejszych warunków redukcji i specjalnych aparatów, co znacznie zwiększyłoby koszty procesu, to też w sposobie według wynalazku celowo rezygnuje się z całkowitej redukcji i przeprowadza ją jedynie częściowo w sposób możliwie uproszczony, osiągając jednak przez to znaczne ułatwienie w następnym stadium przeróbki. Redukcję przeprowadza się ogrzewając mieszaninę wysuszonego szlamu ze środkiem redukującym w piecu muflowym do temperatury około 300°C. Dwugodzinne ogrzewanie w tej temperaturze wystarcza do zredukowania około połowy zawartego dwutlenku manganu na tlenek manganawy. Otrzymaną mieszaninę studzi się, chroniąc ją przed dopływem powietrza, tlenek manganawy bowiem łatwo utlenia się tlenem powietrza z powrotem do dwutlenku manganu.

Następnie otrzymaną mieszaninę poddaje się reakcji z rozcieńczonym kwasem solnym, przy czym reakcję tę sposobem według wynalazku przeprowadza się w dwóch etapach, stosując w pierwszym etapie tylko około 2/3 ilości kwasu, potrzebnej do przereagowania całego manganu zawartego w mieszaninie. Okazało się nieoczekiwanie, że dzięki takiemu postępowaniu uzyskuje się w pierwszym etapie roztwór chlorku

manganawego prawie zupełnie wolny od żelaza i innych chlorków metali ciężkich, które pozostają w nieprzereagowanej części mieszaniny.

Roztwór odsąca się od tej nieprzereagowanej części, stęży i poddaje krystalizacji lub odparowuje do sucha. Otrzymuje się przy tym krystaliczny lub kalcynowany chlorek manganawy praktycznie wolny od żelaza. Odsączoną nieprzereagowaną część mieszaniny poddaje się ponownie ogrzewaniu z resztą kwasu solnego potrzebnego teoretycznie do reakcji, przy czym otrzymuje się tym razem chlorek manganawy zanieczyszczony żelazem, który jednakże do niektórych celów może być użyty.

Sposób według wynalazku wyjaśnia bliżej podany w dalszym ciągu przykład.

Przykład: Szlam manganowy, wysuszony na powietrzu, rozdrabnia się i miesza dokładnie z mialko zmielonym węglem drzewnym, wziętym w ilości około 5% w stosunku do wagi szlamu. Mieszaninę poddaje się ogrzewaniu w piecu muflowym do temperatury około 300°C, starając się możliwie unikać przy tym dopływu tlenu z powietrza. Po upływie około 2 godzin mieszaninę ochładza się i, chroniąc ją przed dostępem powietrza, umieszcza możliwie szybko w naczyniu kwasoodpornym, w którym zadaje się ją porcjami kwasu solnego, rozcieńczonego wodą w stosunku około 1:3. Kwasu dodaje się tyle, aby w sumie na każde 100 części wagowych użytej mieszaniny wypadało około 200 części wagowych kwasu solnego stężonego. Początkowo mieszanina pod wpływem dodawanego kwasu burzy się gwałtownie, przy czym wydziela się pewna ilość chloru, który odprowadza się i absorbuje w środkach zasadowych. Z chwilą ustania burzenia się mieszaninę reakcyjną podgrzewa się stopniowo w ciągu 3—5 godzin, aż do zaniku zapachu kwasu solnego. W miarę wyparowywania wody, uzupełnia się ją do początkowej objętości. Po oziębieniu otrzymany roztwór odsąca się od nieprzereagowanej mieszaniny, którą umieszcza się z powrotem w naczyniu reakcyjnym i wygotowuje ponownie z nową porcją rozcieńczonego kwasu solnego, zawierającą ilość stężonego kwasu mniej więcej wagowo równą ilości użytej na początku mieszaniny. Po zniknięciu zapachu kwasu solnego odsąca się otrzymany roztwór, podobnie jak za pierwszym razem, od niewielkiej ilości osadu, który dodaje się do następnej porcji przerabianego szlamu. Zarówno pierwszy jak i drugi przesącz stanowią roztwory chlorku manganawego, z tym, że pierwszy z nich jest prawie całkiem wolny od żelaza,

a drugi zawiera jego domieszkę. Roztwory te stężeją się i poddaje krystalizacji albo też odparowuje do sucha. Otrzymuje się przy tym krystaliczny lub kalcynowany chlorek manganawy; z pierwszego roztworu, w którym zawarta jest przeważająca ilość manganu ze szlamu, chlorek manganawy czysty, wolny od żelaza, a z drugiego chlorek manganawy zanieczyszczony żelazem, jednakże odpowiadający wymaganiom stawianym produktowi technicznemu.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób otrzymywania chlorku manganawego wolnego od żelaza z odpadkowego dwutlenku manganu, znamienny tym, że

wysuszony na powietrzu odpadkowy dwutlenek manganu redukuje się częściowo przez ogrzewanie go z domieszką organicznych substancji redukujących, najkorzystniej węgla drzewnego, w odpowiednim piecu do temperatury około 300°C, po czym otrzymaną mieszaninę tlenków manganu poddaje się reakcji z rozcieńczonym kwasem solnym, stosując tylko około 2/3 teoretycznie potrzebnej ilości kwasu, odsącza otrzymany roztwór chlorku manganawego od nieprzereagowanej części mieszaniny, stężeją go i krystalizuje lub odparowuje do sucha.

Instytut
Przemysłu Drobego i Rzemiosła