

Корисна модель належить до галузей металургійної та хімічної промисловості, зокрема, до переробки піролюзитної манганової руди та відпрацьованих травильних розчинів хлориду заліза (II).

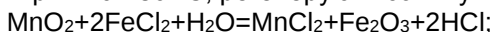
Відомий спосіб переробки манганової руди (Патент. 2.451.647. США. Process of treating intermediate manganese siliceous ores / John R/ Allen. - № 569.204; заявл. 21.12.1944; опубл. 19101948. - 5 с.), згідно з яким подрібнену манганову руду, що містить MnO та MnO_2 , вилуговують розчином сірчаної кислоти в присутності двоокису сірки при 25-50 °C. Після завершення вилугування, розчин нейтралізують до $pH=4,5\pm 5,2$ при 65-100 °C оксидом або гідроксидом кальцію. Очищений від домішок розчин сульфату мангану відділяють фільтрацією від осаду гіпсу з домішками полівалентних металів та піском. Недоліком способу є використання токсичного двоокису сірки, неможливість регенерації сірчаної кислоти через утворення фази гіпсу, значні об'єми відходу гіпсу, що забруднений піском та домішками полівалентних металів.

Відомий спосіб переробки манганових руд (Патент. UA 49962 U, МПК C22B 3/00; C01G 45/00; C22B 47/00. Спосіб переробки манганових руд / Є.М. Білокінь, П.Г. Дульнев, В.Г. Петроченков. - заявка № а200813941 від 03.12.2008; опубл. 25.05.2010, Бюл. № 10), де обробку руди здійснюють сумішшю закисного заліза та сірчаної кислоти, які є відходом металургійної промисловості або відходом титанового виробництва. До манганової руди додають розраховану кількість закисного заліза, сірчаної кислоти і води, проводять процес вилугування при постійному перемішуванні. Після завершення вилугування, нерозчинні речовини відфільтровують, розчин сульфату заліза (II) та сульфату мангану (II) випаровують, прожарюють при 500 °C. Одержаний після прожарювання плав, вилуговують водою, отримують розчин сульфату мангану (II) та порошок оксиду заліза (III). Недоліком методу є необхідність проведення прожарювання солей при високих температурах (близько 500 °C) для відокремлення розчинного в воді сульфату мангану (II) від нерозчинного оксиду заліза (III).

Найбільш близьким за технічною суттю є спосіб одержання розчинів хлориду мангану (II) (Патент. 3.578.394. США, МПК C01g45/06. Preparation of aqueous manganous chloride solutions / Jay W. Palmer, Crystal Lake. - № 882,558; заявл. 05.12.1969; опубл. 11.05.1971. - 9 с.), шляхом переробки манганової руди з використання розчинів хлориду заліза (II). Манганову руду обробляють відпрацьованим травильним розчином хлориду заліза (II) при температурі близько 105 °C протягом 3-7 годин; пульпу, одержану після вилугування, обробляють аміачною водою до pH 6,0-6,5, відокремлюють розчин хлориду мангану від осаду гідроксиду заліза (III) з піском. Недоліком цього методу є утворення значних об'ємів осадів гідроксиду феруму (III), що повільно фільтруються, затримують на собі значні кількості манганвмісних розчинів; відмивка таких осадів, для запобігання втрат мангану, призводить до утворення значних кількостей розбавлених по мангану промивних вод.

В основу корисної моделі поставлена задача переробки піролюзитної манганової руди з використанням відпрацьованих травильних розчинів хлориду заліза (II) з одержанням розчинів хлориду мангану (II), оксиду заліза (III) та соляної кислоти.

Поставлена задача вирішується тим, що в способі переробки піролюзитної манганової руди, що включає термообробку манганової руди з використанням відпрацьованих травильних розчинів хлориду заліза (II), згідно з корисною моделлю, процес переробки здійснюють в три основні стадії: на першій стадії піролюзитну манганову руду обробляють відпрацьованими травильними розчинами при мольному співвідношенні $MnO_2 : FeCl_2 = 1,0 : 2,0\div 2,2$, висушують пульпу при 100-105 °C, прожарюють солі при 170-250 °C, регенерують соляну кислоту:



на другій стадії проводять водне вилугування хлориду мангану (II); на третій стадії розчин хлориду мангану (II) відокремлюють від осаду оксиду заліза (III) та піску фільтрацією та відділяють оксид заліза (III) від піску магнітною сепарацією.

На фігурі представлена запропонована технологічна схема переробки піролюзитної манганової руди.

Піролюзитну манганову руду подають в обертову трубчасту піч, куди також періодично дозують необхідну для повного проходження процесу кількість відпрацьованого травильного розчину хлориду феруму (II). Процес проводять при 100-105 °C протягом 2-3 годин. Після випаровування всієї кількості води, яка присутня у відпрацьованому травильному розчині, суміш солей $MnCl_2$, $FeCl_3$ та SiO_2 прожарюють при температурах 170-250 °C протягом 2-3 годин. В процесі прожарювання одночасно відбувається регенерація хлороводню, який поглинають у скрубери, що зрошується водою, та знаходиться під санітарним вакуумом та розкладання $FeCl_3$ до Fe_2O_3 . Одержану після прожарювання масу, що містить $MnCl_2$, Fe_2O_3 та SiO_2 , охолоджують та вилуговують водою при температурі оточуючого середовища протягом 1-3 годин. Очищений розчин хлориду мангану (II) може бути використаний для одержання солі хлориду мангану (II), карбонату мангану (II) або оксиду мангану (IV). Осад оксиду заліза (III) та піску відмивають від залишкової кількості мангану до концентрацій, що не перевищують ГДК (1500 мг/кг) та відокремлюють Fe_2O_3 від SiO_2 магнітною сепарацією.

Суть корисної моделі пояснюється наступними прикладами.

Приклад 1: В трубчасту обертову піч завантажують 100 кг піролюзитної манганової руди (вміст MnO_2 45 %) і при 105 °C протягом 3 годин періодично подають відпрацьований травильний розчин

хлориду заліза (II). Мольне співвідношення $\text{MnO}_2 : \text{FeCl}_2 = 1:2$. Загальна кількість відпрацьованого травильного розчину 579 кг (концентрація Fe(II) 10 %). Після випаровування всієї води з відпрацьованого травильного розчину, температуру печі підіймають до 200 °C та проводять прожарювання FeCl_3 та відгонку HCl проводять протягом 2 годин. Після завершення відгонки хлороводню, одержують суміш 194 кг соляної кислоти з концентрацією HCl 19,5 %, та тверду суміш, що містить хлорид мангану (II) у вигляді безводної солі, Fe_2O_3 , SiO_2 . Суміш MnCl_2 , Fe_2O_3 , SiO_2 охолоджують до 20 °C, вилуговують хлорид мангану (II) 90 кг води протягом 3 годин. 155 кг розчину хлориду мангану (концентрація MnCl_2 41,9 %) відокремлюють фільтрацією від осаду, що містить Fe_2O_3 та SiO_2 . Розчин хлориду мангану направляють на упарювання і кристалізацію солі $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Осад промивають водою, відокремлюють оксид феруму (III) (82 кг) від піску (55 кг) магнітною сепарацією.

Приклад 2: Переробку піролюзитної манганової руди здійснюють за прикладом 1 з тією відмінністю, що обробку руди здійснюють відпрацьованими травильними розчинами хлориду заліза (II) з концентрацією Fe(II) 12 %. Загальна кількість відпрацьованого травильного розчину 483 кг. Вилуговування MnCl_2 , після регенерації хлороводню, здійснюють 250 кг води при 20 °C протягом 1 години. Одержують 315 кг розчину хлориду мангану (II) з концентрацією MnCl_2 20,6 %. Розчин хлориду мангану (II) використовують для осадження карбонату мангану (II) дією карбаміду.

Приклад 3: Переробку піролюзитної манганової руди здійснюють за прикладом 2 з тією відмінністю, що обробку руди здійснюють при мольному співвідношенні $\text{MnO}_2:\text{FeCl}_2 = 1:2,2$. Загальна кількість відпрацьованого травильного розчину 531 кг. Прожарювання FeCl_3 та відгонку хлороводню проводять при 230 °C. Кількість 19,5 % соляної кислоти, що утворюється в результаті розкладання FeCl_3 складає 232 кг, кількість Fe_2O_3 91 кг.

Склад одержаної продукції:

Хлорид мангану (II) тетрагідрат ($\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)

Mn - 27 %; Fe $\leq$ 0,01 %; Cl $\leq$ 0,01 %, масова частка важких металів (Pb) $\leq$ 0,001 %.

Карбонат мангану (II) (MnCO_3)

Mn - 43,5 %; Fe $\leq$ 0,01 %; Cl $\leq$ 0,01 %, масова частка важких металів (Pb) $\leq$ 0,001 %.

Оксид заліза (III) (Fe_2O_3)

Масова частка основної речовини - 95,3 %; Cl $\leq$ 0,01 %; $\text{SiO}_2 \leq$ 0,05 %.

Соляна кислота (HCl).

Масова частка основної речовини - 19,5 %; Fe $\leq$ 0,0003 %.

Таким чином, в результаті послідовної термообробки піролюзитної манганової руди відпрацьованими травильними розчинами хлориду заліза (II) вдається одержати ряд товарної манганвмісної продукції, товарний оксид феруму (III) та розчин соляної кислоти за рахунок регенерації хлороводню в процесі розкладання FeCl_3 при 170-250 °C.

Корисна модель забезпечує одержання очищених розчинів хлориду мангану (II), що можуть бути використані у виробництві карбонату мангану (II) або оксиду мангану (IV) та одержання оксиду заліза (III).

