

A HAZAI KARBONÁTOS MANGÁNÉRCEK DUSITÁSA
SZULFATIZÁLÓ ÉS REDUKÁLÓ PÖRKÖLÉSSSEL

Doktori értekezés

Dr. Tóth Lászlóné Szita Klára

JATE Ásványtani, Geokémiai és Kőzettani Tanszék
Szeged, 1984.

1. 10. 1919

1. 10. 1919



B 2381

Tartalomjegyzék

Bevezetés	1
1. Irodalmi áttekintés	4
1.1. A hazai karbonátos mangánércek rövid jellemzése	4
1.2. A karbonátos mangánércek dusicítására irányuló eddigi kutatások	10
1.2.1. Az érc feldolgozása SO_2 tartalmu gázokkal	15
1.2.2. Az érc feldolgozása nitrózus gázokkal	20
1.2.3. Ércdusicítás hig savakkal történő kioldással	21
1.2.4. Ércdusicítás redukáló pörköléssel	27
1.2.5. Ércdusicítás pörkölés és kioldás egyidejű végzésével	31
2. A karbonátos mangánércek szulfatizáló pörkölése	34
2.1. A pirit hőbomlásának vizsgálata MnO_2 mellett	35
2.1.1. Az SO_2 mérése	41
2.1.2. A szilárd fázisok röntgen diffraktometriás vizsgálata	48
2.1.3. A kioldható mangántartalom meghatározása	53

2.2. A karbonátos mangánérc szulfatizáló pörkölése természetes MnO_2 jelenlé- tében	57
2.2.1. Az SO_2 mérése	62
2.2.2. A szilárd fázisok röntgen diffrak- tometriás vizsgálata	63
2.2.3. A kioldható mangántartalom meg- határozása	67
2.3. Az MnO_2 feltételezett oxidatív hatá- sának vizsgálata	75
3. A karbonátos mangánércek redukáló pörkö- léssel történő dusicítása CO_2 áramban	77
3.1. A hőmérséklet hatása az MnO dusicítá- sára és stabilitására	83
3.2. A pörkölési idő és a szemcseméret hatása az MnO stabilitására	94
3.3. A CO_2 áramban pörkölt minták kén- savas oldása	103
4. Az eredmények értelmezése, következte- tések	109
Összefoglalás	116
Irodalomjegyzék	118

Bevezetés

A mangán az ipar számos területén kerül felhasználásra. Széleskörűen alkalmazzák a kohászatban mint ötvözőanyagot, alapanyaga a szárazelem-gyártásnak, felhasználják a vegyiparban és a gyógyászatban. Ujabban jelentős a szerepe a mezőgazdaságban, de fokozódik felhasználása az elektroakusztikában is.

A természetben tiszta állapotban nem fordul elő, vegyületeiben II, III és IV értékű alakban jelenik meg. Jelentősebb érctelepei az üledékes geofázisban képződtek. Közülük is kiemelkednek azok az oxidos ércek, amelyekben az Mn tartalom 50 % felett van. Ilyen érc található a Szovjetunióban, Indiában, Braziliában stb. A szárazföldi oxidos ércek mellett azonban jelentős a karbonátos ~~érc~~ felgyülemelés is. A legjelentősebb karbonátos érctelepek a Szovjetunióban vannak, de számottevő hazánkban az Urkut és Eplény térségében feltárt készlet is, amellyel világviszonylatban a 6-7. helyet foglaljuk el.

A hazai oxidos érckészlet, amely dusicítás után ferromangán gyártására alkalmas, kb. 20 évre elegendő, de a készlet tulnyomó része már a karsztviz szintje alatt van, ezért kitermelhetősége a mai technológiai-műszaki színvonalon gazdaságtalan. Karbonátos

érckészletünk viszont több mint 30 millió tonna, és ez hosszú távon biztosítaná összes Mn szükségletünket, sőt még exportlehetőséget is biztosítana, ha a feldolgozáshoz megfelelő technológia állna rendelkezésre.

Ez a karbonátos érckészlet gyenge minőségű, átlagos Mn tartalma csak 20 % körül van. Duszításával már több évtizeddel ezelőtt foglalkoztak, de a kutatások eredménye a gyakorlatban nem valósult meg, vagy csak igen szűk körben alkalmazták. Ennek oka feltehetően az, hogy a laboratóriumi körülmények között kidolgozott technológia ipari méretekben sokkal körülményesebb, több gondot okoz. A problémák kiküszöbölése jelentős anyagi befektetéssel járna, ami már gazdaságtalanná tenné a feldolgozást.

< 18%

A gazdaságosság megítélését KAPOLYI /1981/ két paraméter, az un. költséghatár és a reálköltség összehasonlításával végzi.^{1/} A telepek vagy azok részei

1/ Költséghatár a világpiaci árból vezethető le. Importhelyettesítés esetén = világpiaci ár + szállítási és egyéb költségek. Export esetén = az általunk elérhető ár - a termelőhely és az értékesítési hely között felmerülő költség.
Reálköltség = a legkedvezőtlenebb forrás termelési költsége, amely magában foglalja az adott időszak műszaki színvonala által biztosított kitermelési költséget és a dusítás-feldolgozás költségét, beleértve a környezetvédelmi ráfordításokat is.

akkor tekinthetők kitermelésre érdemesnek, ha reálköltségük a költséghatár alatt marad.

Az utóbbi időben fokozott jelentőséget kapott környezetvédelem a reálköltséget növeli, hiszen a technológiát a környezetvédelmi szempontokat figyelembe véve kell kidolgozni oly módon, hogy a kibányászott anyag lehetőség szerint komplex módon kerüljön hasznosításra. A karbonátos ércek dusicálásával és feldolgozásával a legintenzívebben - a mangánérc-bányászat dinamikus fejlődése idején - a 60-as években foglalkoztak, de azóta is napirenden szerepel a kérdés, mint megoldásra váró feladat.

A dolgozat fő célkitűzése, hogy a hazai gyenge minőségű karbonátos érckészlet dusicálására irányuló eddigi kutatásokat összefoglalja, rendszerezze és kritikailag értékelje, illetve a korábbi kutatásokat részben reprodukálja, részben továbbfejlessze.

1. Irodalmi áttekintés

1.1. A hazai karbonátos mangánércek rövid jellemzése

Hazánkban az Urkut és Eplény térségében található gazdasági szempontból is jelentős mangánérc-előfordulások keletkezési ideje a felső liászra tehető. A terület földtani viszonyait és az érc keletkezésének körülményeit számos kutató tanulmányozta, így irodalma igen gazdag.

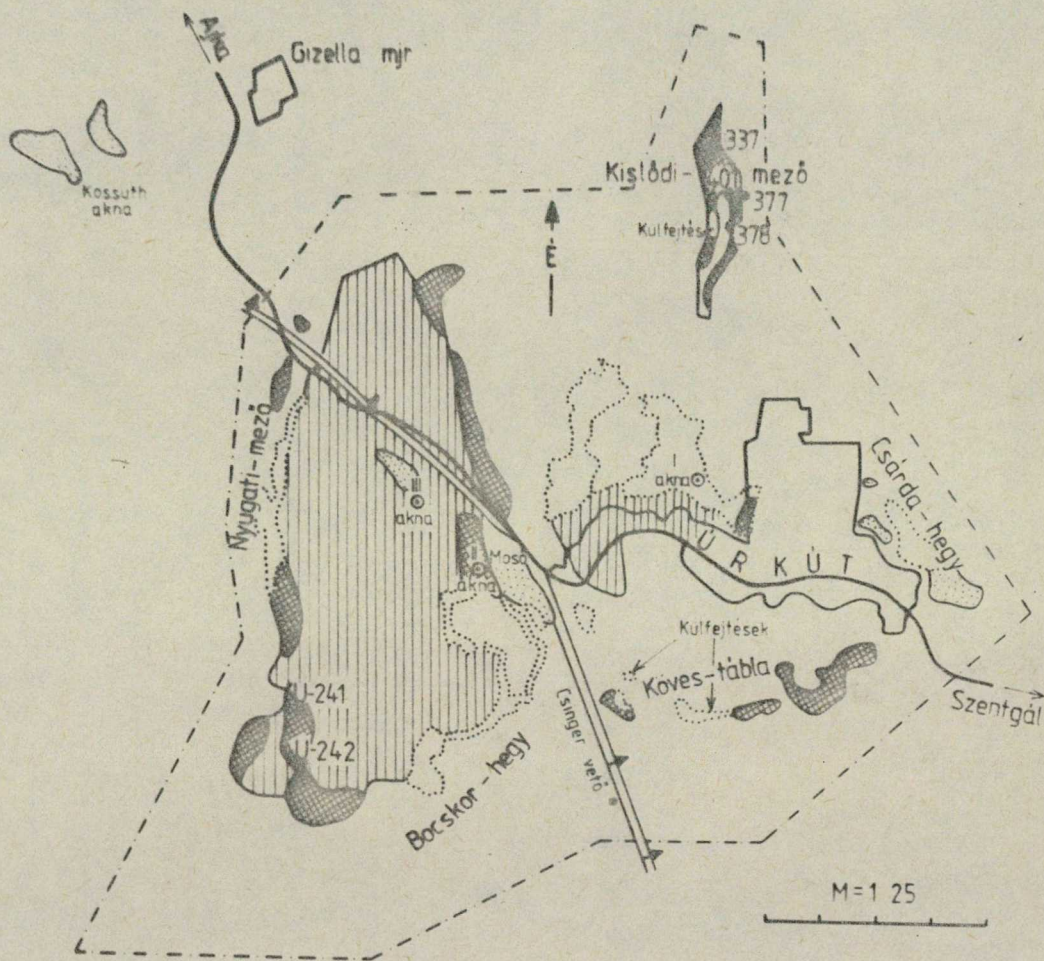
A mangánérc rétegtani helyzetére vonatkozóan meg-egyeznek a kutatási eredmények. Feküje középső liász kora zöldesszürke tüzköves mészmárga, brachiopodás alsó liász mészkő, illetve barna tüzkősávós agyag. Fedője táblás-palás, sötétszürke radioláriás agyagmár-ga. A pelites közegben rétegesen helyezkedik el a kar-bonátos mangánérc.

A mangánérc keletkezésére vonatkozóan megoszla-nak a vélemények, de többségében nyílt, nem túl mély tenger vegyi üledékének tartják. Az oxidos érc is ki-sebb részben hasonló eredetű, de nagyobb részben a karbonátos érc oxidációs terméke.







Az Urkuti medencében a mangán fő tömegében karbonátos formában halmozódott fel. Elsődleges oxidos érc csak alárendelten található. Az oxidos és karbonátos érc területileg eléggé elkülönült. A medence észak felé elkeskenyedik, dél felé legyezőszerűen kiszélesedik /1. ábra/. CSEH-NÉMETH /1958/ szerint három különböző földtani felépítésű terület határolható el: a nyugati karbonátos, a kelet- és délnyugati oxidos valamint a keleti peremen oxidos.

A karbonátos mangánérc-területen sötétszürke, pados radioláriás agyagmárga és különböző színű $MnCO_3$ -as kőzetek váltakoznak. Az érc mellett több-kevesebb agyagásvány és seladonit, valamint kalcit található. A rendkívül jól ülepedett $MnCO_3$ sávossága az urkuti III. akna karbonátos érctelepének 10 m-es szelvényén jól látható. CSEH-NÉMETH, KONDA, GRASSELLY és SZABÓ /1980/ szerint a 10 m-es szelvény vertikális felépítése felülről lefelé haladva a következő:

sötétszürke radioláriás agyagmárga
tisztá mangánkarbonát pirittel
zöld színű mangánkarbonát
zöld és barna durvasávós mangánkarbonát
zöld pirittartalmu mangánkarbonát
zöld-barna és szürke durvasávós mangánkarbonát
sötétbarnától világosbarnáig változó durvasávós
mangánkarbonát
szürke mangánkarbonát
barna-világosbarna finomsávós mangánkarbonát
fekete-világosbarna finomsávós mangánkarbonát
zöld és szürke finomsávós mangánkarbonát
sötétszürke finomsávós mangánkarbonát
zöldesszürke finomsávós mangánkarbonát



Jelmagyarázat

- | | | | |
|---|---|---|------------------|
|  | lefejtett területek |  | bányatelek határ |
|  | oxidos karbonátos } mangánérc készletek |  | országút |
|  | község |  | meddőhányó |

1. ábra Az urkúti medence mangánérc előfordulásai /CSEH-NÉMETH és szerzőtársai után, 1980/

A zöldesszürke $MnCO_3$ 15-16 %, a barna-világosbarna 16-18 %, a középső fekete és világosbarna 17-19 %, a barna durvasávós /0,3-0,4 m vastag/ 20-22 % mangánt tartalmaz. Látható tehát, hogy az Mn tartalom az egyes rétegződés mentén lépcsőzetesen változik. Szemcsemérete viszont egyenletes, 2-5 közé esik.

*hol van a murhe
pado
sic
centrose*

A különböző színű karbonátos ércek ásványi összetételét NEMECZ /1960/ vizsgálta röntgen diffrakto-metriás módszerrel. Az analízis eredményét az 1. táblázat tartalmazza.

1. táblázat

Az urkuti karbonátos mangánérc ásványi összetevői

Összetevők	1	2	3	4	5	6
	%					
manganit	-	-	-	6	-	4
rodokrozit	45	45	40	38	50	42
glaukonit	20	40	50	40	34	40
goethit	5	10	8	12	12	3
kalcit	20	-	2	4	-	6
dolomit	-	-	-	-	4	5
kvarc	-	5	-	-	-	-

- 1: szürke érc rodokrozittal III. akna
- 2: zöld-szürke érc III. akna
- 3: barna és világos érc III. akna
- 4: fekete-világosbarna érc
- 5: barna-világosbarna finomsávós érc
- 6: zöld-szürke finomsávós érc

*a glaukonit hely-
helyén is helybe
mikor beltről
keletre volt
hosszú*

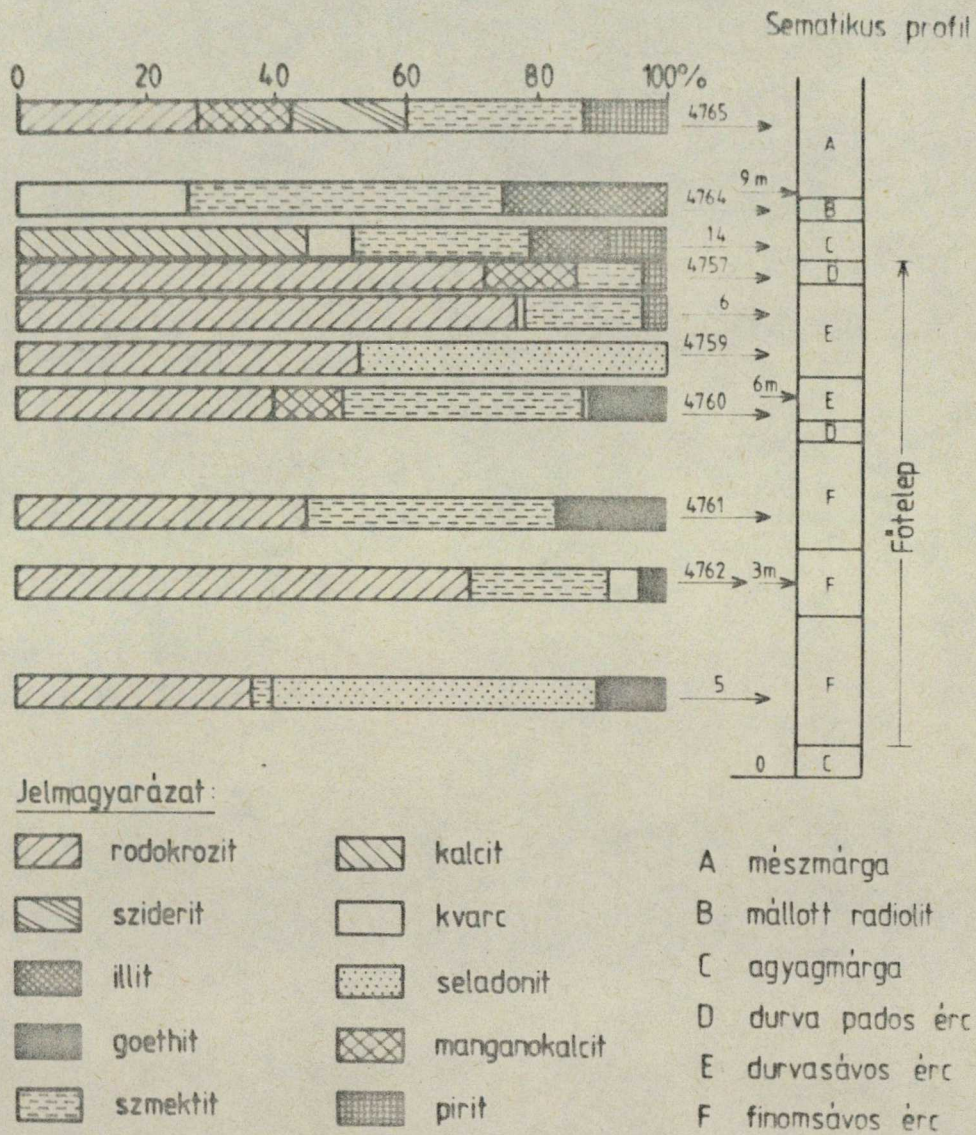
Néhány urkuti karbonátos ércet KEADING, BROCKAMP és HARDER /1983/ is vizsgált. Az általuk elemzett minták ásványi összetételét és réteghelyzetét a 2. ábra tartalmazza.

Ugyancsak NEMECZ /1960/ adta meg 230 minta elemi analizise alapján a következő adatokat: az ércek átlagos Fe tartalma 6-14 %, P tartalma 20-25 %, SiO_2 tartalma 6-8 és 10-12 % között változik.

A medence keleti és délnyugati részén elsődleges oxidos érc található, amely a középső liász végén kezdődő és a felső liászban uralkodó mangánérc-képződés elsőként kivált üledéke. Vegyi üledékként a karbonátos ércből utólag keletkezett oxidos érc az elterjedtebb.

A területrész a karbonátos érc keletkezése után kiemelkedett, a lepusztult karbonát oxidálódott, visszaoldódott és újrahalmozódott. Ez a terület erősen gyűrt, tektonizált és összetöredezett. A kőzetátalakulás a törésvonalak mentén volt a legerősebb. Feltételezés szerint ez az uj-kimmériai mozgások idején játszódott le. Ezek következtében leginkább kriptomelán, pszilomelán, piroluzit és manganozit található itt. ?

A keleti peremen található oxidos mangánérc a



2. ábra Urkuti ércminták ásványi összetétele
/KAEDING és szerzőtársai után, 1983/

mélyszini ércetől eltérő típusu. Ez áthalmozódott oxidos érc, amely a karbonátos érc oxidációja révén keletkezett, részben oldatból való újbóli kiválással, részben pedig törmelékként került új települési helyére. Itt vas-mangánérc található ezen kívül.

1.2. A karbonátos mangánérccek dusicítására irányuló eddigi kutatások

A karbonátos érccek dusicításával kapcsolatban számos kísérleti eljárást próbáltak ki, de ezek közül egyik sem vált általánosan elfogadottá.

A karbonátos érctelep kialakulásánál szerepet játszó tényezők heterogén, változatos megjelenésű, alacsony Mn tartalmu ércet eredményeztek, változó kémiai és ásványi összetétellel és rendkívül finom szemcsemérettel. Ebből adódik, hogy a karbonátos érc feldolgozása nem egyszerű feladat. A rendkívül finom szemcseméret, a magas agyagtartalom egyrészt lehetlenné teszi a mangánérc fizikai, mechanikai dusicítását, másrészt az így előkészített ércminták a magasabb minőségi követelményeket nem elégítik ki. Nem csökken például a P és a Cu tartalom, ami a kohászatban kifejezetten káros.

Az ötvenes évek elejétől - a hazai fémkohászat fejlődésétől kezdve - a kutatók elsősorban a fémkohászat illetve a szárazelem-gyártás követelményeinek megfelelő Mn dusicitási kísérletekkel foglalkoztak, esetenként számításba véve a karbonátos érckészletet és a dusicitási meddőt is. Ezen eljárások egy része a külföldi technológiák hazai viszonyokra alkalmazott változatainak tekinthető. Részben pirometallurgiai úton, részben hidrometallurgiai úton kísérelték meg az érc Mn tartalmának dusicitását, illetve magának az ércnek a kinyerését. A jobb kinyerési hatásfok érdekében a két eljárás kombinációját is alkalmazták. A kísérleti eljárások összefoglaló rendszerét a 3. ábra tartalmazza.

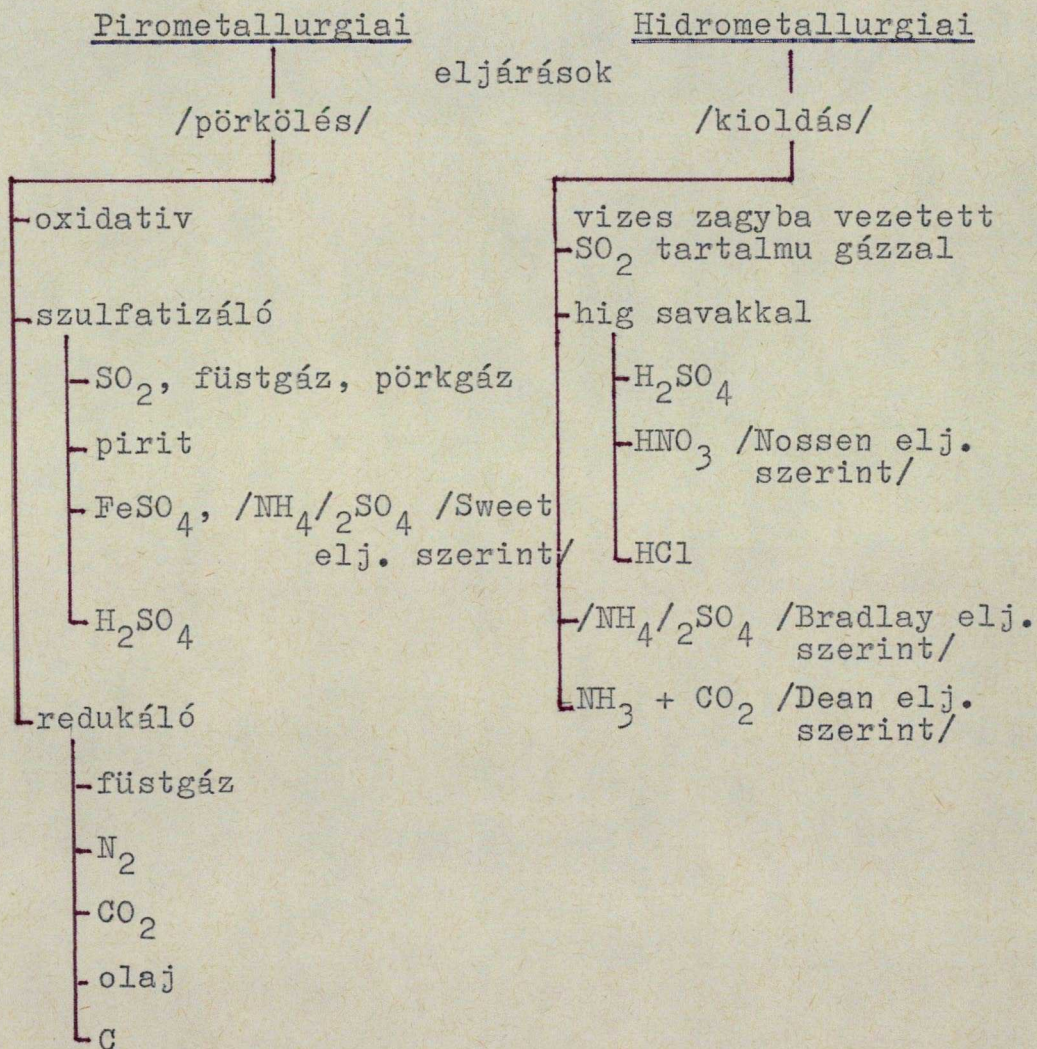
A pirometallurgiai eljárásoknak három fő csoportja van. Az oxidatív pörkölésnél a karbonátos érc Mn tartalmát MnO_2 -vé alakítják $500-700^\circ\text{C}$ közötti hőmérsékleten, majd az így kapott MnO_2 -t valamilyen hidrometallurgiai eljárással nyerik ki.

A szulfatizáló pörkölésnél a cél vizoldható szulfáttá történő átalakítás. Ennek az az előnye, hogy az MnSO_4 az egyik legkeresettebb mangánvegyület, mert számos további mangánvegyület kiindulási anyaga.

A dusicitás során a legtöbb kutató az érc Mn tartalmát úgy igyekezett vizoldható szulfáttá alakítani, hogy

3. ábra

Karbonátos mangánérc dusicítására irányuló hazai kísérletek összefoglalása



Megjegyzés: Elvileg hidrometallurgiai eljárásnak tekinthető a szulfatizáló pörkölést követő vizes mosás is, de az ábrában ez azért nem került feltüntetésre, mert eközben kémiai reakció nem játszódik le.

közvetlenül reagáltatta az őrölt ércet SO_2 tartalmu gázokkal, híg vagy tömény H_2SO_4 -gyel, pirittel vagy FeSO_4 -gyel. A reakciót szilárd-gáz fázisban magasabb hőmérsékleten folytatták le.

A redukáló pörkölés során a mangán könnyebb ki-nyerése érdekében MnO -t állítanak elő, amely híg sa-vekban viszonylag jó hatásfokkal oldódik.

A pirometallurgiai eljárásokkal dúsított mangán közvetlenül még nem használható fel, esetleg oxidatív pörkölés után nyert terméke alkalmazható a kohászat-ban, ezért a pörköket többnyire vizes vagy egyéb vegy-szeres kezelésnek vetik alá, majd szűrés, bepárlás és kristályosítás után hasznosítják a nyert mangán-vegyületet.

A pirometallurgiai eljárások magas energiaigényü-ek, emellett a hőbomlás során keletkező gázok emisszi-ója is gondot okoz. Ezzel szemben a kapott termék ki-oldása egy műveletben szelektive megoldható, viszony-lag kis vizigénnyel és jó szűrési hatásfokkal.

A hidrometallurgiai eljárásoknál a nyers ércet közvetlenül reagáltatják az oldószerrel, szűrés majd bepárlás, kristályosítás után nyerik a dúsított man-gánvegyületet. Az oldószer lehet vizes zagyba veze-tett gáz $/\text{SO}_2$, nitrózusgáz/ vagy híg sav. A jobb kioldási hatásfok miatt a kioldást sokszor pörkölés előzi

meg, ilyenkor beszélhetünk a kétféle eljárás mód kombinációjáról.

A hidrometallurgiai eljárásoknak az energián kívül a víz- és vegyszerigénye is magas, ezenkívül költséges, a szerkezeti anyagok korrózióvédelmét szükségessé tevő berendezést igényelnek, végezetül a kioldást követően a szűrés is nehezen oldható meg a karbonátos érc duzzadó agyagtartalma miatt.

Az elvégzett kísérletek azt mutatták, hogy a jó minőségű dusicított terméket - amelyből a mangán valamennyi felhasználási formája kinyerhető - nagyrészt a kétféle eljárás valamilyen kombinációjával lehet előállítani, bár a költségek így hatványozódnak. A továbbiakban - az ismétlések elkerülése érdekében - a karbonátos ércek dusicálására és feldolgozására irányuló kísérleteket a technológia során felhasznált "kioldó reagensek" alapján is célszerű csoportosítani. Eszerint a karbonátos ércek dusicithatók:

- SO_2 -vel ill. SO_2 tartalmu gázokkal piro- és hidrometallurgiai uton, pirittel pirometallurgiai uton;
- nitrózus gázokkal pirometallurgiai uton;
- nyers érc hig savakkal / H_2SO_4 , HNO_3 , HCl / történő kioldás révén;
- redukáló pörkölés utáni kioldással;
- pörkölés és kioldás egyidejű végzésével.

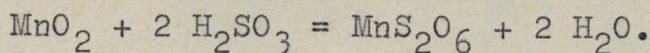
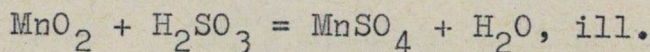


1.2.1. Az érc feldolgozása SO_2 tartalmu gázokkal

A karbonátos mangánércek dusicítását a NEVIKI-ben /1965/ a 60-as évek elején füstgázzal végezték el 160 ill. 300 °C-on. A kísérleteket nyugvó és fluid ágyban végezték, de sem az Mn átalakulás, sem az SO_2 megkötés nem volt megfelelő hatásfoku. Ezért az ilyen irányu kísérletek folytatását nem javasolták. Sikertelenségük a kísérleti körülményekből adódik, mivel az ilyen alacsony hőmérséklet nem vagy csak kismértékben indítja meg a karbonátos érc termikus disszociációját, de az SO_2 sem biztosítja oxidáló reagens nélkül az MnSO_4 -gyé alakulást.

Ugyancsak a NEVIKI kutatói foglalkoztak a 60-as években olyan külföldi pirometallurgiai kísérletek hazai alkalmazásának lehetőségével, amelyek SO_2 -t használtak fel dusicítás céljaira. Vizes zagyban 100 % SO_2 felesleg mellett a H_2SO_4 a mangán nagyrészét kioldotta, de egy része ditionát alakban volt jelen, ami a kinyerés szempontjából előnytelen.

Valamelyest javult a feltárás hatásfoka, ha a karbonátos ércet előzetesen 700 °C-on pörkölték. Ekkor a mangán egy része MnO_2 -vé alakult át, amely nagyobb sebességgel reagált az SO_2 -vel:

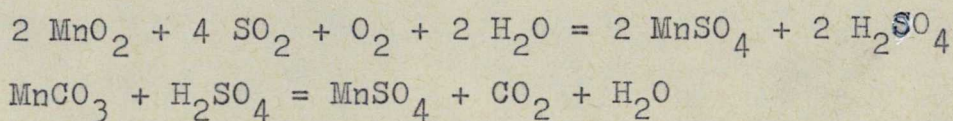


A karbonátos érc SO_2 -vel történő feltárására javasoltak egy olyan módszert is, hogy függőleges akna-kemencében - külső fűtés mellett - ellenáramu pörkgáz átfuvásával végezzék a dusicitást. A kemencében három zóna alakult ki, a legfelső a kalcináló, a középső a szulfatizáló, az alsó a lehülési zóna volt. Indulás előtt a kemencét 480°C -ra előmelegítették. Az érc Mn tartalmából két folyamatteredményeként képződött MnSO_4 . Egyrészt a pörköléskor képződött MnO_2 és a pörkgázban lévő SO_2 között lejátszódó reakció révén, másrészt a pörköléskor nem oxidálódott MnO és az érc Fe_2O_3 tartalmának katalitikus hatására SO_3 -má alakult gáz kölcsönhatásaként.

A feltárási hatásfok mangánra számítva /beleértve a vizes mosást is/ 80 %, az SO_2 felhasználási hatásfoka 100 % volt. Amíg a kiindulási anyagban a mangán aránya a vashoz 0,25 : 1, addig a termékben 25 : 1 arányt sikerült elérni. A termék foszfort nem tartalmazott, és az érintkezési idő is csak fél perc volt. Bár ezek az eredmények kedvezőknek tűnnek, a kísérlet félüzemi megvalósításáról, gazdaságosságáról nincse-

nek adataink annak ellenére, hogy a NEVIKI kutatói javasolták kipróbálását.

A 60-as évek elején az Urkuti Mangánércbánya szakemberei, FEKETE, HORVÁTH, SZABÓ és SEVER /1965/ az oxidos és karbonátos mangánércek, mangántartalmu meddőök ill. középtermékek feldolgozását hidrometallurgiai úton kívánták megvalósítani SO₂ felhasználásával. Céljuk nagy mangánoxid tartalmu koncentrátum előállítása volt. Eljárásuk lényege abban állt, hogy a kiindulási anyagokat 50-200 g/liter szilárdanyag tartalmu zagygyá őrölve, nagyfelületü érintkezést biztosító berendezésben legalább 0,2 % SO₂-t tartalmazó füstgázzal vagy egyéb SO₂ tartalmu gázzal reagáltatták, miközben MnSO₄ és H₂SO₄ tartalmu oldatot kaptak az alábbi reakcióegyenletek szerint:



A feltárásnál és oldásnál az Mn²⁺ ionok homogén katalitikus szerepe és az SO₂ erélyes redukáló hatása döntő fontosságú. A magasabb értékü mangánoxidok hatására a gázok SO₂ tartalma SO₃-má oxidálódott, és ugyanakkor oldatba ment az oxidos érc Mn tartalma is.

Ezután az MnSO₄-et és a H₂SO₄-et tartalmazó vizes oldatból mésztej hozzáadásával ellenáramu iszapolás

utján választották szét az $Mn(OH)_2$ -t és a gipszet. Az $Mn(OH)_2$ csapadékot tartalmazó oldatból levegő át-buborékoltatásával mangánhidroxidot nyertek. Ezt füst-gázzal fűtött rovátkás-, dob- vagy fluidizációs szá-ritóberendezésben megszárítva 60 % Mn tartalmu, ipari méreteken is tiszta, vas- és foszforszegény mangán-oxid koncentrátumot kaptak. Eljárásuk révén az ércek Mn tartalmának több mint 90 %-a egy művelettel kinyerhető, ha 100 μ m-es őrlési finomság, 5-10 % H_2SO_4 koncentráció és 50-60 °C hőmérséklet mellett folytatják a feltárást.

Az $MnSO_4$ tartalmu oldatból tisztítás után elektrolit mangán vagy nagy tisztaságu Mn tartalmu vegyszerek előállítása is lehetséges.

Az eljárás gazdaságosságára vonatkozóan FEKETE /1967/ tanulmányában találunk adatokat. A mangán akkori 100 \$/t világpiaci árát alapul véve a dollárkitermelési mutató 31 Ft/\$ volt, szemben az átlagos népgazdasági 60 Ft/\$ körüli dollárkitermeléssel. Műbarnakó vagy elektrolitikus barnakó előállításával - aránylag nem nagy többletfordítással - a gazdaságosság még fokozható lett volna. Ennek ellenére az üzemi megvalósítás nem következett be.

Ugyancsak az SO_2 gázzal való feldolgozáshoz sorolandó a pirittel történő pörkölés. A Dunai Vasmű Kuta-

tólaboratóriumban HORVÁTH /1967/ irányításával 19 kísérletet végeztek. A pirit-érc arány 35 : 65-től 1 : 1-ig változott, a pörkölési idő 1-5 órás volt. A rétegvastagság a 10-15 mm-t nem haladta meg.

A legjobb kihozatalt akkor érték el, ha a karbonátos ércet 65 % pirittel 500 °C-on pörkölték. Így az érc Mn tartalmának 75 %-a vizoldható MnSO_4 -gyé alakult. A termék az MnSO_4 -en kívül kevés Mg-t, elenyésző mennyiségű Ca-t és Fe-t tartalmazott, emellett P- és S-mentes volt. A bepárolt oldat összetétele: MnSO_4 70,60 %, MgSO_4 9,35 %, CaSO_4 1,15 %, FeSO_4 0,01 %, kristályviz 15,06 %.^{2/}

Lényegesen jobb kihozatalt érték el pirites pörkölési eljárással a JATE Ásványtani, Geokémiai és Kőzettani Tanszékén /1981/. Az általuk alkalmazott eljárással - laboratóriumi körülmények között - az érc Mn tartalmának 80 % feletti kihozatala is elérhető volt /1 : 1 arányu pirit - karbonátos érc 1 órás, 550 °C-on történő kezelése mellett/.

A kihozatal szempontjából gyakorlatilag közömbös volt a karbonátos érc minősége, ami döntő fontosságú

2/ Ezt a megoldást a NEVIKI kutatói a "kellemetlen pörkölés" és a gyenge kihozatal miatt elvetették, bár a visszamaradt pörk kohászati felhasználását lehetségesnek tartották. A "kellemetlen pörkölést" valószínűleg a pirit hőbomlásakor képződött és a szulfáttá alakításhoz csak részben felhasználódott SO_2 képződése jelentette számukra.

lehet az ipari méretekben történő alkalmazásnál. A pörkölési idő növelésével a kihozatal telítési görbe szerint változott.

Az elvégzett kísérletek biztatók voltak. Az optimális körülmények tisztázása céljából további kutatásokat javasoltak. A javaslatok azt célozták, hogy növelhető legyen az Mn kihozatal, és csökkenteni lehessen adott Mn kihozatal elérésének energiaigényét.

1.2.2. Az érc feldolgozása nitrózus gázokkal

A Vasipari Kutató Intézetben HOLLÓNÉ /1967/ végzett kísérleteket az urkuti karbonátos érc Mn tartalmának kinyerésére a péti salétromsav-gyártás nitrózus véggázainak hasznosításával. A sok műveletből álló eljárás 85,4 %-os kihozatalt eredményezett előzetesen pelletizált és oxidatívan pörkölt ércből. Az egyszerű pörkölés önmagában nem adott kielégítő határfokot, mert az érc Mn tartalmának csak egy része oxidálódott négyértékű mangánná. Legalább kétszer ismételt pörkölésre, adszorpcióra és vizes oldásra volt szükség. A kapott $Mn/NO_3/2$ -oldat igen hig volt, bepárlása sok energiát igényelt.

Az oldat bepárlása után 250 °C-on hevítve MnO_2

állitható elő és a HNO_3 visszanyerhető. De leválasztható az oldat Mn tartalma karbonátos formában vagy forró levegővel oxid formájában is.^{3/}

1.2.3. Ércdusítás hig savakkal történő kioldással

A karbonátos nyers érc extrakciója meleg ásványi savakkal a sav fajtájának megfelelően MnSO_4 , $\text{Mn/NO}_3/2$ vagy MnCl_2 oldatot ad. A különböző kutatóhelyeken végzett vizsgálatok zöme a kénsavas oldásra vonatkozik, tekintettel arra, hogy egyrészt ez a legolcsóbb, másrészt a szerkezeti anyagok szempontjából a legkevesebb gondot okozó sav, továbbá a termékként kapott MnSO_4 a mangánvegyületek előállítására leginkább felhasznált mangánsó. A hig savakkal történt oldási kísérletek egy része olyan körülményekre vonatkozik, amelyek ugyan üzemben nem alkalmazhatók, mégis több lényeges megfigyelésre adnak módot:

- az oldás mangánra annál szelektivebb, minél higabb az alkalmazott sav és minél hidegebben

3/ A NEVIKI kutatói ezt az eljárást mint ércdusítási formát nem zárták ki, de egyéb Mn vegyületek előállítása szempontjából az összetett és magas energiaigényű technológia miatt gyakorlati megvalósításra nem vették számításba.

történik az oldás. Az oldás szelektivitását KJ katalizátor az oldási sebesség növelésével együtt javítja;

- az oldás sebessége a hőmérséklet emelésével és keverés mellett nő;
- a meddőtől való elválasztás lassan végezhető művelet a könnyen duzzadó agyagos kolloidális meddő alkotórészek miatt. Az oldás szelektivitását rontja, de az oldási meddő ülepitését és szűrhetőségét lényegesen javítja a töményebb sav alkalmazása, ha a feldolgozást az érc pörkölésével kapcsolják össze.

A karbonátos érc hig kénsavas oldásakor oldódnak az érc MnCO_3 , $\text{Fe}/\text{OH}/_3$, Al_2O_3 , CaCO_3 és MgCO_3 összetevői. A CaCO_3 nagyobb része oldódás után közvetlenül CaSO_4 alakban válik ki.

Ha a sav az MnCO_3 , CaCO_3 és MgCO_3 oldásához szükséges mennyiségben van jelen, akkor az MnCO_3 az oldásakor képződött $\text{Al}_2/\text{SO}_4/3$ -mal és $\text{Fe}_2/\text{SO}_4/3$ -mal cserebomlásos reakcióba lép, melynek eredményeként a vas és az alumínium hidroxid alakban oldhatatlanul kiválik, míg az MnSO_4 oldatba megy át. A vas jó leválását elősegíti az oldat levegőztetése, amely biztosítja a vasnak háromértékűvé oxidálását.

A vas /II/ 6 pH-nál, a vas /III/ 4-5 pH-nál válik le. Savfelesleg esetén több vas megy oldatba, melynek

leválasztása időt rabló művelet, sőt a leválasztott vas mindig ragad magával mangánt is.

A Fémipari Kutató Intézetben FEKETE és BÓDI /1963-1964/ pörkölt urkuti karbonátos mangánérc kénsavas lugo-
zása után félüzemi kísérletet folytattak elektrolit mangán előállítására. A kísérleti tapasztalatok alap-
ján 1965 elején Besztercebányán üzemi kísérleteket is végeztek, melynek tapasztalata az volt, hogy a lugo-
zási technológiánál az urkuti érc összetételét jobban figyelembe kell venni ahhoz, hogy jó gazdasági ered-
ményt érjenek el.

A NEVIKI kutatási jelentésében /1965/ található, hogy a Budapesti Vegyiművekben is folytattak üzemi mé-
retű kísérleti gyártást kénsavas oldási módszerrel.
10 t $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ -t gyártottak le, de a finom porrá tört ércből kapott meddő szürése megoldhatatlan ne-
hézséget jelentett. Csupán a durván tört /10 mm-es szemcsenagyságig/ érc szürése folyt le elfogadható se-
bességgel. Az oldást hidegen végezték, miközben az oldat pH értéke mindig nagyobb volt 2-nél. A 24 óráig tartó oldás után pár órás levegőztetéssel 70-80 °C-on 6 pH mellett a vasat és alumíniumot leválasztották, közben a kolloidos részek is tömörödtek. A feltárási hatásfok 72 %, azonban a szürési hatásfok csak 93 % volt, tehát bepárlás és kristályosítás nélkül 67 % volt az Mn kihozatal.

A kénsavas oldás továbbfejlesztett változata az a pirometallurgiai eljárás, amelyet PUCK, HORVÁTH és BENYÓ /1969/ dolgozott ki, az ózdi LENIN KOHÁSZATI MŰVEK hulladék pácoldatának felhasználásával. Ismert tény, hogy a vasmaratásnál nagymennyiségű H_2SO_4 képződik, ami a természetbe kerülve kifejezetten környezetkárosító hatású. Ha az érc oldására ezt a hulladék pácoldatot használják, akkor ennek dúsítása mellett a környezeti károk is kiküszöbölhetők, ill. megelőzhetők. Az eljárás révén a páclé vastartalma is kinyerhető.

Az eljárás szerint a karbonátos ércet őrlés előtti pörköléssel oxidos ércévé kell alakítani. Ezt vízzel meg kell őrölni, majd a páclével úgy összekeverni, hogy az szivattyúval szállítható legyen. Keverés után a zagyot először célszerű levegőn szárítani, majd 700-710 °C-on egy órán át tartó pörköléssel az $MnSO_4$ előállítható. Az adott hőmérséklet az $MnSO_4$ vizes mosása szempontjából fontos. A páclé 80-90 g/l vasat tartalmaz és 30-31 °C-os. A környezetkimérlést szem előtt tartva lehetséges olyan eljárás is, hogy a pácléből először kristályos $FeSO_4$ -et állítanak elő. Az ezzel történő pörkölés a fentivel azonos eredményt ad, de annál lényegesen gazdaságtalanabb.

A hig savas kioldásos eljárásokhoz sorolandó az

a hidrometallurgiai eljárás, amit a Vasipari Kutató Intézetben PÉNTEK és kutatócsoportja /1981/ kísérletezett ki. Ők a gyenge minőségű, főleg karbonátos mangánércék fémtartalmának dusicítását többkomponensű műtrágya gyártásával kapcsolták össze azért, hogy gazdaságossá tegyék eljárásukat. A feltáráshoz H₂SO₄-et, HNO₃-t vagy ezek elegyét használták fel.

Bár a korábbi kutatások is eljutottak addig, hogy savas kioldással a mangánt oldatba vigyék, de üzemi méretekben nem tudták megvalósítani az MnSO₄ meddőttől való elválasztását, mert a megduzzadt agyagásványok percek alatt eltömtek a szűrőket. Első lépésként sikerült a szűrési nehézségeket flokkulálószerekkel és egy különleges csigás centrifugával áthidalniuk.

Kutatásaik a nyert termékek további feldolgozására is adtak módszereket, megoldva ezzel a karbonátos mangánérc komplex hasznosítását. Egyrészt az MnSO₄ oldatból közvetlenül állítottak elő többféle mangánvegyületet, másrészt a technológiához használt lecsapószerekből szűrés után levéltrágyát készítettek, az agyagásványt pedig hordozóanyagként szuszpenziós műtrágyában alkalmazták. Rendkívül kedvező, hogy a többi eljárással szemben ez teljesen hulladékmentes.

A kidolgozott technológia ipari méretű megvalósítása is folyamatban van. A borsodsziráki termelőszövetkezet vállalkozott erre, amely beruházási hitelt is

kapott az üzem kialakítására. Számításaik szerint gyorsan megtérülő beruházásról van szó, és 1 t "értéktelen" ércből 30 ezer Ft értékű terméket lesznek képesek előállítani.

A komplex hasznosítás során alkalmazott eljárások közbeeső fázisokon keresztül többféle végterméket eredményezhetnek. Ezekről FORBÁTH /1983/ számol be.

Az egyik eljárás szerint az oldatot tulhevitve és a nyomást hirtelen csökkentve kristályos $MnSO_4$ állítható elő, amely közvetlenül alkalmazható takarmánykiegészítő anyagként.

A második eljárásorozat során az $MnSO_4 \cdot NH_3$ és CO_2 hozzáadásával $MnCO_3$ -má alakítható át, amely a hirteladástechikai ipar nélkülözhetetlen segédanyaga, további feldolgozással pedig hidrohauszmannitot és MnO_2 -t állíthatnak elő belőle. Az $MnCO_3$ -ból ugyancsak a Vasipari Kutató Intézetben kidolgozott aluminofermiás eljárással fém-mangán is nyerhető.

A harmadik eljárásorozat szerint a mangán kicsapására az alkálihidroxid és ammóniumhidroxid változó koncentrációjú oldatát alkalmazták, de a kalcium- és káliumhidroxid 1 : 1 arányú oldatát is kipróbálták. Az utóbbi esetben kevés Ca- és Mg-vegyülettel szennyezett $Mn(OH)_2$ csapadék keletkezett, amelyet $700^\circ C$ -on izzítva 58-64 % Mn tartalmu oxidkeveréket nyertek. Az $MnCO_3$ és $Mn(OH)_2$ előállításakor visszamaradó oldat tartalmaz

még kevés Mn-t, emellett nyomokban Fe-t, Co-t és Mg-t is. Ezt további nyomelemekkel /B, Cu, Zn, Mo/ dúsítva kitűnő levéltrágyát nyertek, amit VOLIGOP néven már forgalmaznak is. A VOLIGOP nemcsak termésnövekedést eredményez, hanem javítja a vele kezelt zöldség és gyümölcs minőségét is /4. ábra/.

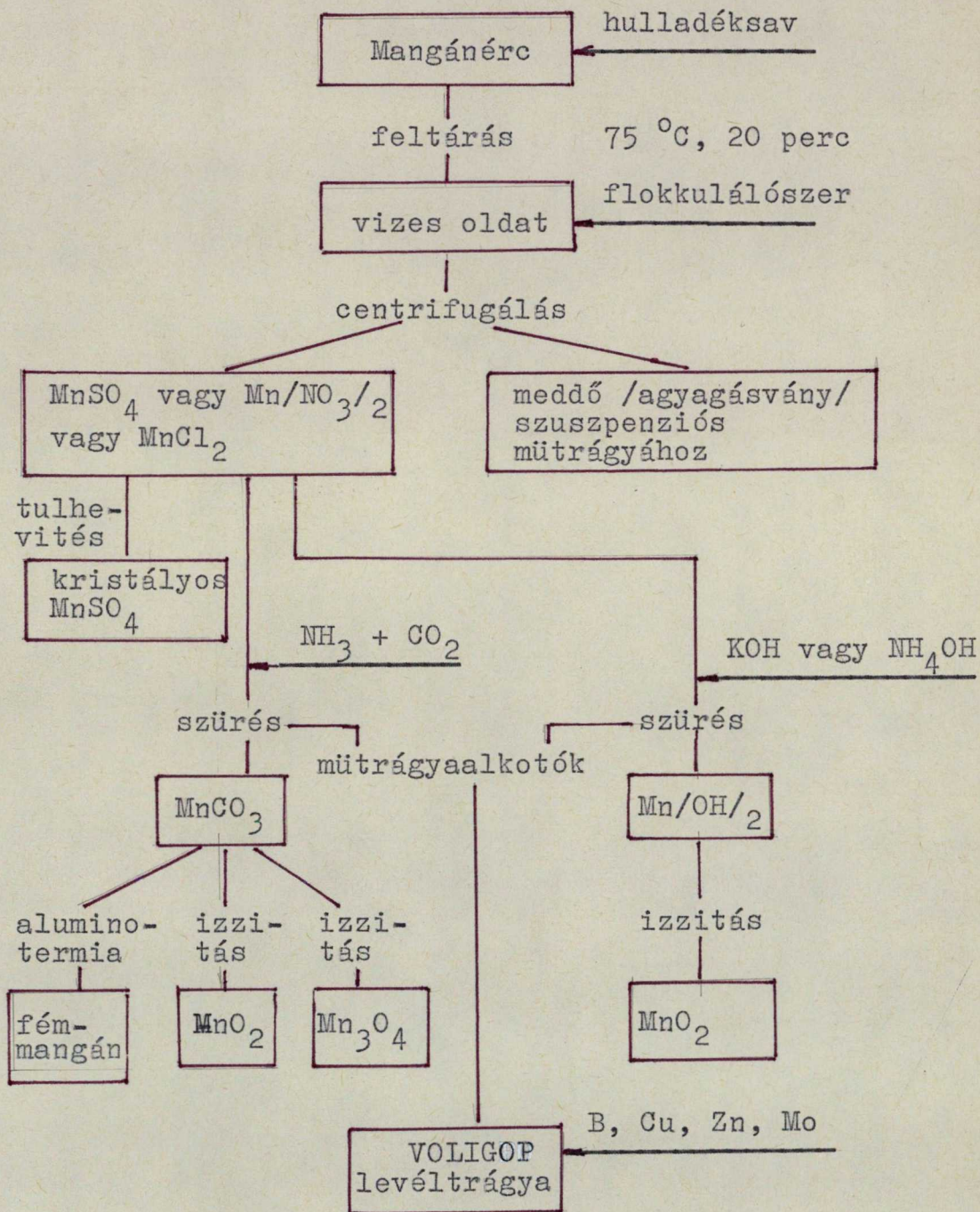
Ugy tűnik, hogy a többiekkel szemben ennek a dúsítási eljárásnak több előnye van, azonban a gazdaságosság kérdésében ma még nem lehet egyértelműen állást foglalni. Ezt ugyanis befolyásolja az érc kitermelésének és szállításának költsége, valamint az, hogy a nagyüzemi gyártás megindulásáig jelentősen változhat a világpiacon az ár.

1.2.4. Ércdúsítás redukáló pörköléssel

Ha a karbonátos ércet redukáló szer jelenlétében vagy levegő kizárásával pörkölik, nő a mangán oldhatósága /Az MnCO_3 levegőn hevítve részben Mn^{4+} -vá oxidálódik, ami híg savakban nem oldódik./ és javul a szűrés határfok is. A redukáló pörkölés célja, hogy a mangán minél nagyobb hányada MnO -vá alakuljon optimális reakcióidő és hőmérséklet mellett. A redukáló pörkölés a közvetett fűtés miatt drága, ezért nagyüzemi alkalmazását eddig nem javasolták.

4. ábra

A mangánfeldolgozás folyamatábrája a Vasipari Kutató
Intézetben kidolgozott módszerrel



A NEVIKI /1965/ vizsgálati adatai szerint 10-30 % C-vel vagy koksszal végzett pörkölés 650-700 °C-on sem biztosított elegendő redukciós hatásfokot, ezzel szemben generátorgázzal 850 °C-on teljes volt a redukció. Ezen kívül megállapították, hogy a redukciós pörkölésnél a 10-20 mm-es szemcsenagyság a legkedvezőbb, mert ekkor a legjobb az átöblítés hatásfoka.

Ha a redukció során tulsulyban van a redukáló közeg, túl hosszú a kezelési idő vagy helytelen a hőmérséklet beállítása, a redukció tulmegy a kívánt mértéken és nem Fe_3O_4 képződik, hanem FeO , ami növeli a mangán szennyezettségét.

A redukáló pörköléssel nyert MnO kioldására szintén többféle eljárást kísérleteztek ki. Ezek közül a NEVIKI-ben a kioldást a híg savas dúsításnál leírtak szerint végezték H_2SO_4 , HNO_3 és HCl felhasználásával. Azt állapították meg, hogy a H_2SO_4 elhanyagolhatóan kevés, a HNO_3 több, a HCl pedig meg nem engedhető mértékű vasat old ki.

A redukáló pörköléssel kezelt karbonátos érc mangántartalma $\text{NH}_4/2\text{SO}_4$ -gyel történő kioldással is kinyerhető /Bradley eljárás/. A Fémipari Kutató Intézetben FEKETE és BÓDI /1962/ végzett ilyen kísérleteket. A redukáló pörkölést generátorgázzal 450-500 °C-on 8 kg/óra teljesítményű forgódobos folyamatos üzemi kemencében 1 órán keresztül folytatták, majd 90 °C-on két-

lépcsős ellenáramu kilugozást végeztek 30 percen át. A lugozási maradványt friss $\text{NH}_4/2\text{SO}_4$ oldattal mosták ki, a redukciós pörköt 10 % $\text{NH}_4/2\text{SO}_4$ -et és 4 % MnSO_4 -et tartalmazó oldattal extrahálták /Az oldatot a lugozási maradványnak a friss $\text{NH}_4/2\text{SO}_4$ oldattal végzett extrakciójával kapták./. Az eljárás a szulfatizáló pörköléssel operáló Sweet eljárással szemben higabb MnSO_4 -et ad, előzetes redukáló pörkölést igényel és a terméket utólagos hevítéssel kell $\text{NH}_4/2\text{SO}_4$ -mentesíteni, ezért drágább annál.

Az érc redukciós pörkölésekor kapott MnO -nak a Dunai Vasmű és a Fémipari Kutató Intézet véleménye szerint jó oldószere a 15 mol/l NH_3 -t és 3 mol/l CO_2 -t tartalmazó ammonkarbamát oldat. /Dean eljárás/ Az oldást hidegen végezve a mangánt komplex só alakjában tartalmazó oldatot 55-65 °C-ra melegítve az NH_3 tartalom csökkenésével az MnCO_3 csaknem teljesen leválik. Ezzel az eljárással a Dunai Vasműben 80 %, a Fémipari Kutató Intézetben pedig 70 % volt az összes Mn kihozatal. A Fémipari Kutató Intézet nagylaboratóriumi kísérletei alapján a karbamátos kioldás hatásfokát erősen befolyásolja az, hogy a redukáló pörkölést C-vel vagy generátorgázzal végzik. A generátorgázzal 550 °C-on végzett pörkölés 30 %-kal jobb Mn kihozatalt eredményezett /NEVIKI, 1965/.

Az eljárásnak azonban több hátránya van, amelyek szintén rontják a gazdaságosságot /az NH_3 -t ki kell üzni; a hideg oldás, az NH_3 és a CO_2 elnyeletése csak hűtéssel oldható meg; a redukció optimális lefolytatása nehéz, gyakori veszély a vas tulredukálódása, ami megnöveli az ammonkarbamát-fogyasztást./.

1.2.5. Ércdusítás pörkölés és kioldás egyidejű végzésével

A Fémipari Kutató Intézetben módosított Sweet eljárással kiküszöbölhető az előzetes redukáló pörkölés úgy, hogy az ércet $\text{NH}_4/2\text{SO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_4$ tartalmu kaprolaktám végluggal összekeverve poritják majd pörkölik /FEKETE, BÓDI 1962/. A pörkölést olyan hőmérsékleten végzik, amelyen az $\text{NH}_4/2\text{SO}_4$ SO_3 -ra és NH_3 -ra bomlik. Az SO_3 feltárja az érc Mn tartalmát, az NH_3 a vízzel kilugozott mangán kiejtésére szolgál. Ha az $\text{MnSO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_4$ tartalmu oldatból a mangánt szódával MnCO_3 alakban választják le, a szüredékből erős hűtés mellett jó hatásfokkal kikristályosodik az $\text{NaSO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$. A kísérletek során viszont az Mn kinyerés csak 67 % volt.

A Dunai Vasműben végzett kísérletek során a pörkölést 70 %-os H_2SO_4 adagolása mellett végezték /NE-

VIKI 1965/. Helyes H_2SO_4 adagolás mellett kb. 6 pH-nál az Mn 80-95 %-a kioldódott és az oldat P, Al és Fe mentes volt. Elfogadhatónak bizonyult az oldat szűrése is. Az eljárás gazdaságosságára vonatkozóan nem találtam utalást.

Az ismertetett eljárások többségében csak a karbonátos érc Mn tartalmának kioldására törekedtek. A továbbfeldolgozás technológiájának kidolgozásáig csak a Vasipari Kutató Intézet jutott el úgy, hogy a több évtizedes kutatómunka tapasztalatait, eredményeit hasznosítva számos új vegyület előállításának technológiai lépéseit voltak képesek kidolgozni.

Az egyéb ismertetett eljárásoknak több olyan kritikus pontja van, amelyek kétségessé teszik ipari megvalósításukat. De még ha ezek kiküszöbölhetőek is, egyáltalán nem biztos, hogy megfelelnek a gazdaságosság szempontjainak. Kétségtelen, hogy a gazdaságosság a lehető legegyszerűbb technológiák kidolgozásával fokozható. Ezek kutatása a továbbiakban is szükséges. A munka azonban mindig az alapvető kémiai folyamatok tisztázásával kezdődhet. A dolgozat további részében ezért két pirometallurgiai eljárás erre irányuló vizsgálatával foglalkozom, amelyeket korábban ismertettem.

A JATE Ásványtani, Geokémiai és Kőzettani Tanszékén 1981-ben elkezdett kísérletek alapján vizsgáltam a pirit hőbomlását, mint az egész szulfatizáló pörkö-

lés meghatározóját, továbbá azt, hogy MnO_2 jelenlétében hogyan alakul a karbonátos érc Mn kihozatalának hatásfoka.

A lehetséges redukáló pörköléses eljárások közül a karbonátos mangánércek CO_2 áramban történő hőkezelésével pedig arra kerestem választ, hogy a redukció során nyert pörkben hogyan dúsul fel és mennyire stabil a keletkezett MnO .

2. A karbonátos mangánércék szulfatizáló pörkölése

Az előző fejezetben említett pirites pörkölésen alapuló dusicitási kutatásokban az érc : pirit arány közel azonos volt. A Dunai Vasmű Kutató Laboratóriumában HORVÁTH és munkatársai /1967/ több órás, 500 °C-on történő pörkölést alkalmaztak, míg a JATE-n /1981/ ugyanezen a hőfokon 40 és 60 perces pörkölést végeztek. Ez utóbbi mégis jobb eredményre vezetett. Az eltérések okainak tisztázására a reakció körülményeit pontosabban meg kell határozni. Ehhez mindenképp a kiindulási anyagok termikus sajátosságait kell tanulmányozni.

A karbonátos mangánérc szulfatizáló pörkölését a JATE-n folytatott kutatások eredményeire támaszkodva végeztem el. SEBŐK /1981/ valamint a JATE kutatási jelentése /1981/ azt vizsgálta, hogy a pirit és a karbonátos mangánérc milyen arányu keverékével lehet a legjobb kihozataalt elérni a kioldható Mn szempontjából. Emellett azt is meghatározták, hogy milyen hőmérsékleten mennyi ideig célszerű a pörkölést folytatni. Kísérleteik során 550 °C-on és 1:1 pirit : karbonátos érc arány mellett 40-60 perces kezelés biztosí-

totta a legmagasabb Mn kihozataalt.

Felmerült azonban a kérdés, ha a karbonátos ércet magasabb értékű mangánoxiddal keverve pörkölik, az MnO_2 befolyásolja-e a kéndioxid \rightarrow kéntrioxid konverziót, és ha igen, akkor csökkenthető-e a kezelési idő vagy a pörkölési hőmérséklet. Ezt azonban kísérletileg nem ellenőrizték. A kérdés megválaszolásához először a pirit és a pirit + MnO_2 pörkölését tanulmányoztam, ezt követhette a pirit - karbonátos mangánérc-keverék MnO_2 melletti pörkölésének vizsgálata.

2.1. A pirit hőbomlásának vizsgálata MnO_2 mellett

A pirit hőbomlása rendkívül bonyolult és nehezen követhető folyamat, mert a kísérleti körülményektől függően többféle reakció és ezek kombinációi mehetnek végbe. PAULIK F.-PAULIK J. /1963/ szerint hő hatására a pirit egyensúlyi reakcióban ~~vasszulfidra~~ és kénre bomlik /350-700 °C/. A kéngőz oxigén jelenlétében azonnal kéndioxiddá ég el részben a minta belsejében, részben annak felületén. A kéndioxid további oxidációja lassu, szintén egyensúlyra vezető folyamat. A hőmérséklet növelésével a kéndioxiddá történő konverzió sebessége növekszik, de fokozódik a kéntrioxid bomlása is.

A vasszulfid a levegő oxigénkének hatására /600-800 °C/ közvetlenül vas/III/oxiddá alakulhat, vagy először vas/II/- ill. vas/III/szulfát keletkezik /350-600 °C/, ami ugyancsak vas/III/oxidra bomlik /600-800 °C/. A szulfátosodás rendszerint csak a szemcsék felületén megy végbe. Mélyebb rétegben csak akkor keletkezik vasszulfát, ha elegendő oxigén áll rendelkezésre.

A pirit disszociációs reakciója endoterm, a kén-dioxid, a vasszulfát és a vasoxid / $\text{FeS} \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3$ / keletkezése erősen exoterm folyamat. A disszociáció és oxidáció során végbemenő részreakciókat a szilárd fázisok és a minta belsejében kialakuló gáz atmoszféra valamint a gáz alkotórészek / O_2 , S, SO_2 , SO_3 / között fennálló részegyensúlyok határozzák meg. Az átalakulásokat az aktiv anyag összetétele, higitása, szemcsemérete, tömörítettsége és a mintatartó alakja stb. erősen befolyásolja. Ezért a mangándioxid hatását csak úgy lehet lemérni, ha azonos körülmények között kezelt tiszta pirit hőbomlásához viszonyítjuk.

A kísérletekhez recski ércport és természetes kaukázusi barnakövet használtam. A kiindulási anyagok azonosítását klasszikus kémiai analitikai eljárásokkal, röntgen diffraktometria és derivatográfia alkalmazásával végeztem. A további kísérletek során is dön-

tően ezeket a módszereket alkalmaztam.

A pirit kémiai analízisére két különböző szemcse-
méretű frakcióban került sor. A vizsgált anyag kémiai
összetétele a fő elemekre vonatkoztatva az alábbi volt:

2. táblázat

A vizsgálathoz felhasznált pirit kémiai összetétele

Alkotórész %	1	2
Fe	40,82	41,87
S ²⁻	46,78	48,08
SO ₃	5,85	2,17
Cu	2,26	2,20
H ₂ O ⁺	0,21	0,21
oldhatatlan maradék	3,97	5,52
összesen	99,89	99,95
FeS ₂	87,60	89,95

1: $\emptyset < 0,06$ mm

2: $\emptyset = 0,06-0,10$ mm

Megjegyzés: Az Fe teljes egészében szulfid alakban van jelen, az S²⁻ nem tartalmazza a savban oldható szulfátot. Az összes S tartalom megegyezik az S²⁻+SO₃ tartalommal.

A természetes kaukázusi barnakő kémiai összetételét /JATE 1968 szerint/ a 3. táblázat tartalmazza.

A kémiai összetétel meghatározását a minták röntgen diffraktometriás vizsgálata követte. Ennek eredményei a 4. és az 5. táblázatban találhatók.

3. táblázat

A természetes kaukázusi barnakő kémiai összetétele

Összetevő	%	Összetevő	%	Összetevő	%
MnO	60,99	SiO ₂	3,13	MgO	0,46
O	12,77	H ₂ O ⁻	2,38	P ₂ O ₅	0,36
Fe ₂ O ₃	6,86	K ₂ O	2,00	BaO	0,31
CaO	4,64	CO ₂	1,53	Na ₂ O	0,20
H ₂ O ⁺	3,22	Al ₂ O ₃	0,49	TiO ₂	0,20

4. táblázat

A piritpor diffraktogramjainak adatai

1		2	
d/Å/	rel. int.	d/Å/	rel. int.
3,13	22	3,10	19
2,71	30	2,70	38
2,42	19	2,41	27
2,21	31	2,20	11
1,91	9	1,91	18
1,63	32	1,625	30
1,56	3	1,56	6
1,50	11	1,50	11
1,44	15	1,44	12

1: $\varnothing < 0,06$ mm

2: $\varnothing = 0,06-0,10$ mm

A felvétel adatai: Érzékenység 100 imp/sec

Azonosítva Michejev katalógus 124. táblázat alapján



5. táblázat

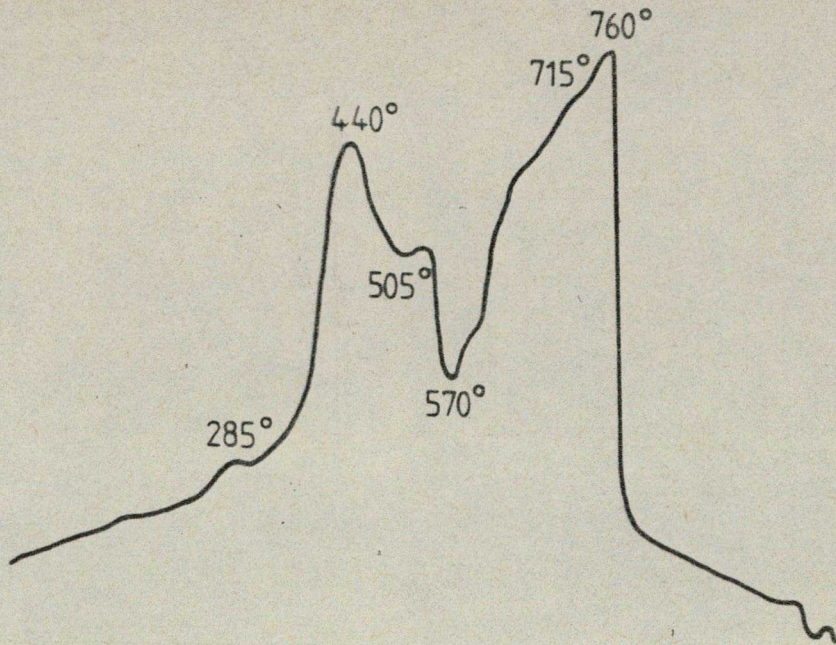
A természetes kaukázusi barnakő diffraktogramjának
adatai

$\frac{d}{\text{Å}}$	rel. int.
3,43	3
3,13	20
2,41	13
2,12	6
1,97	2
1,62	14

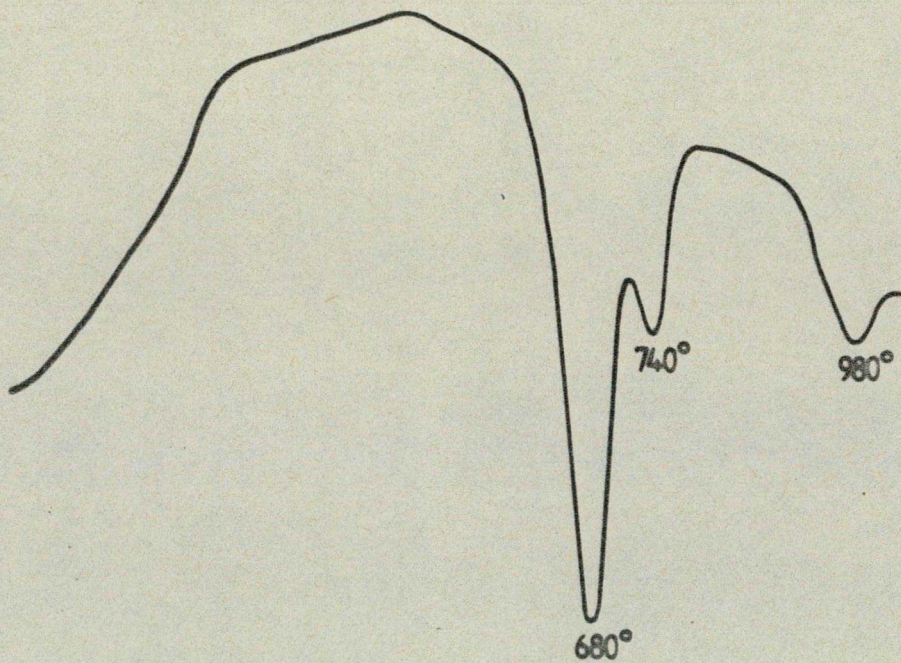
$\varnothing < 0,10$ mm

A felvétel adatai: Érzékenység 100 imp/sec
Azonosítva piroluzit ASTM 12-716 kártya alapján

A pirit bomlásának derivatográfiás vizsgálatát SEBŐK /1981/ elvégezte, eredményei felhasználhatók /5. ábra/. Ezért derivatográfiásan csak a természetes barnakövet vizsgáltam. A kapott DTA görbén /6. ábra/ jól látható a mintában jelenlévő MnO_2 fázisok lebomlása. A 680 és 740 °C-on fellépő endoterm csucs az $\text{MnO}_2 \longrightarrow \text{Mn}_2\text{O}_3$ -má történő átalakulásával értelmezhető. A legintenzívebb, 680 °C-nál fellépő csucs az MnO_2 -nek megfelelő piroluzit, a 740 °C-nál jelentkező kisebb endoterm csucs kriptomelán ill. pszilomelán jelenlétére utal. Az 1000 °C előtti endoterm öblösödés pedig a különböző MnO_2 módosulatokból keletkezett $\text{Mn}_2\text{O}_3 \longrightarrow \text{Mn}_3\text{O}_4$ -be történő átalakulását mutatja.



5. ábra Pirit + Al_2O_3 /1 : 3/ DTA görbéje
/SEBŐK után, 1981/



6. ábra A természetes kaukázusi barnakő DTA görbéje

A hőbomlásra vonatkozó kísérleteket Heraeus gyártmányu fekvő, felnyitható köpenyű csőkemencében végeztem. A hőmérsékletet programszabályozó tartotta ± 10 °C/ konstans értéken. A hőmérséklet-intervallum 300-600 °C, a pörkölési idő 20, 40 és 60 perc volt. A kísérletekhez használt keverékekben a természetes MnO_2 0 - 2,5 - 5 - 7,5 - 10 - 15 % volt. Egy-egy vizsgálat-hoz /a rétegvastagság hatásának vizsgálatát kivéve/ 4 g mintát használtam fel, amit porcelán csónakban helyeztem el a kívánt hőfokra felfűtött égetőcső közepébe, s egyben 147,105 Pa /15 H_2O mm/ nyomásu levegőt áramoltattam át a rendszeren.

Annak megállapítására, hogy az MnO_2 segíti-e az $SO_2 \longrightarrow SO_3$ konverziót, mértem a rendszerből eltávozó kénoxidok mennyiségét.

Röntgen diffraktometriás mérésekkel vizsgáltam a pörkökben lévő fázisokat abból a célból, hogy végbe-ment-e a szulfát-képződés.

Az $MnO_2 + SO_2 \longrightarrow MnSO_4$ reakció lejátszódását a pörkök vizes oldatából történt Mn meghatározással ellenőriztem.

2.1.1. Az SO_2 mérése

A hőbomlás hőmérséklettől való függésének megál-

lapítására 300-600 °C tartományban - 25 °C-onként változtatva a hőmérsékletet - azonos kísérleti körülmények között 20 percig végeztem a pörköléseket és mértem az eltávozó SO₂-t. Ennél magasabb hőmérsékleten azért nem vizsgáltam a hőbomlást, mert korábban, a már említett dusicitási kísérletek során már 550 °C-on történő kezeléssel is jó hatásfokkal ment végbe a mangán szulfatizálódása.

Az SO₂ mérésnél az eltávozó reakciótermék felfogására 50 ml H₂O₂-s elnyelető és egyben oxidáló oldatot használtam.^{4/} Az elnyelt SO₂ ill. SO₃ mennyiséget 0,05 n NaOH-val való titrálás révén határoztam meg és a továbbiakban egyszerűsítve csak SO₂-ben ill. a pirit szulfid tartalmának %-ában adom meg az eltávozóként. /6. táblázat/

A pirit hőbomlása PAULIK F.-PAULIK J. /1963/ megállapításával szemben már 300 °C-on megindult, de az eltávozó kénoxidok mennyisége még 475 °C-on is minimális. Az eltávozó kén a pirit S²⁻ tartalmának mindössze 5,17 %-át teszi ki. A hőmérséklet emelésével az SO₂ mennyisége 500 ill. 525 °C-on csökkent, 550 °C-

4/ Az elnyelető folyadék összetétele: 15 ml 30 %-os H₂O₂ 500 ml oldatban + 0,6 g K₂SO₄ + 1 csepp 1 : 20 hígítású H₂SO₄. A mérés megkezdése előtt 0,05 n NaOH-val metilvörös mellett semlegesítve /GRASSELLY, 1953/.

on nőtt. Ez már megfelel a fenti szerzők vizsgálati eredményének, ugyanis a pirit általuk közölt DTG görbéje szerint 480, 530 és 600 °C-on súlycsökkenéssel, 450, 500, 560 és 640 °C-on súlynövekedéssel járó reakció megy végbe /7. ábra/.

6. táblázat

A pirit hőbomlása során mért SO₂-ben lévő S a pirit S²⁻ tartalmának %-ában

Hőmérséklet °C	Minták					
	1a	1b	1c	1d	1e	1f
300	0,26	0,19	0,15	0,16	0,11	0,08
325	0,38	0,31	0,25	0,24	0,20	0,16
350	0,66	0,55	0,49	0,44	0,35	0,33
375	1,83	1,25	1,15	1,24	1,19	1,71
400	3,61	3,30	3,10	3,14	3,12	3,18
425	3,88	3,72	4,38	4,11	3,66	3,13
450	4,44	4,35	4,24	3,41	3,88	4,11
475	5,17	3,98	4,20	3,76	4,21	4,84
500	3,61	3,52	4,42	4,13	4,46	4,37
525	3,81	3,65	3,91	3,45	3,83	4,08
550	4,15					5,98
575	4,28					5,51
600	4,55					5,13

1: $\varnothing < 0,06$ mm

a,b,c,d,e,f: 0, 2,5, 5,0, 7,5, 10,0 és 15,0 % MnO₂

500-600°C között tiszta pirit esetén S kiválást

is tapasztaltam, ami a hőbomlás erőteljesebb voltára, valamint arra utal, hogy a rendszerben kevés volt az oxigén.

Az egyes hőmérsékleti értékeknél a pörkölési idő növelésével fokozódott a disszociáció /7. táblázat/.

7. táblázat

Az eltávozó SO₂-ben lévő S a pirit S²⁻ tartalmának %-ában a pörkölési idő függvényében

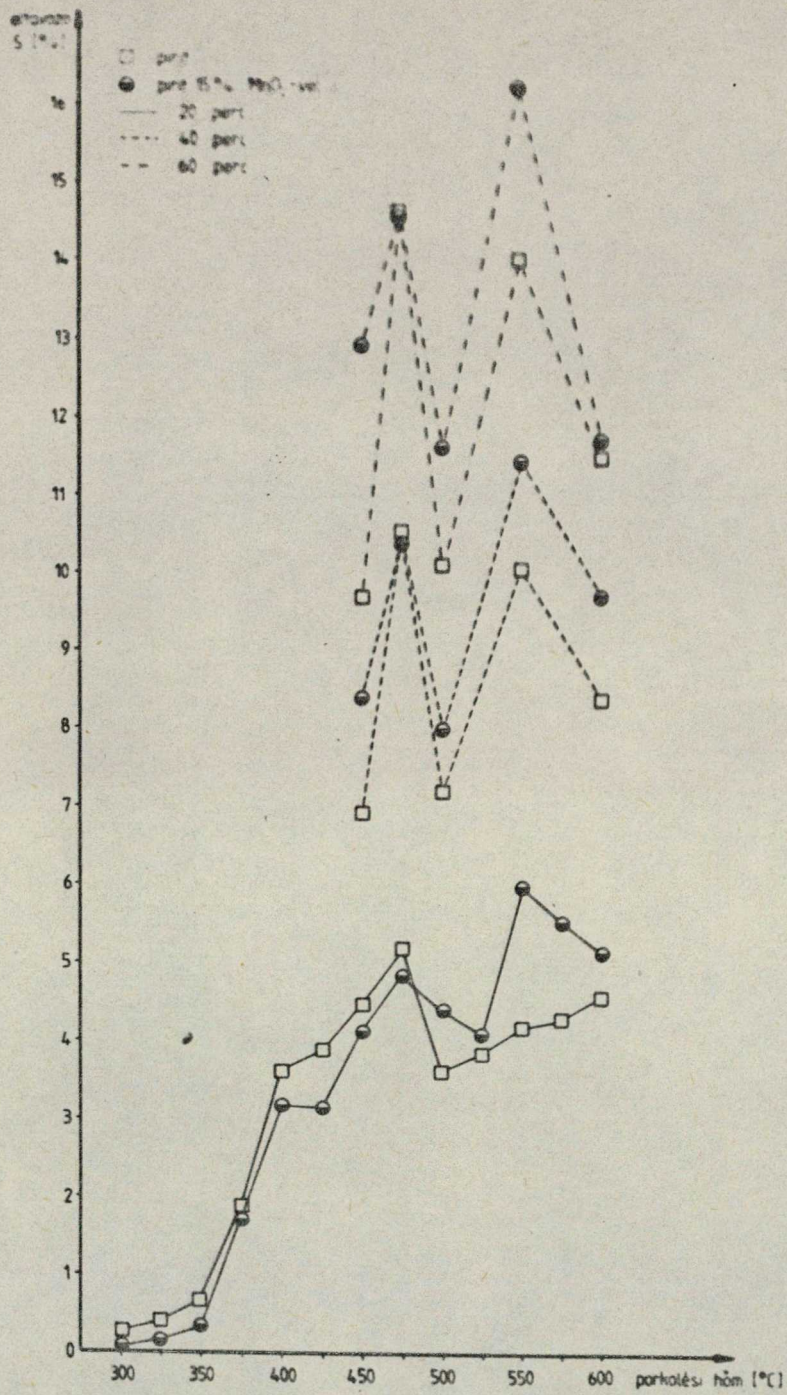
Hőmérséklet °C	Pörkölési idő /perc/					
	20		40		60	
	1a	1f	1a	1f	1a	1f
450	4,44	4,11	6,90	8,38	9,67	12,91
475	5,17	4,84	10,50	10,36	14,55	14,55
500	3,61	4,37	7,17	7,98	10,09	11,59
550	4,15	5,98	10,02	11,40	13,99	16,20
600	4,55	5,13	8,35 ^x	9,68	11,44 ^x	11,68

x: kénkiválás is észlelhető volt

1a: $\emptyset < 0,06$ mm szemcseméret, 0 % MnO₂

1f: $\emptyset < 0,06$ mm szemcseméret, 15,0 % MnO₂

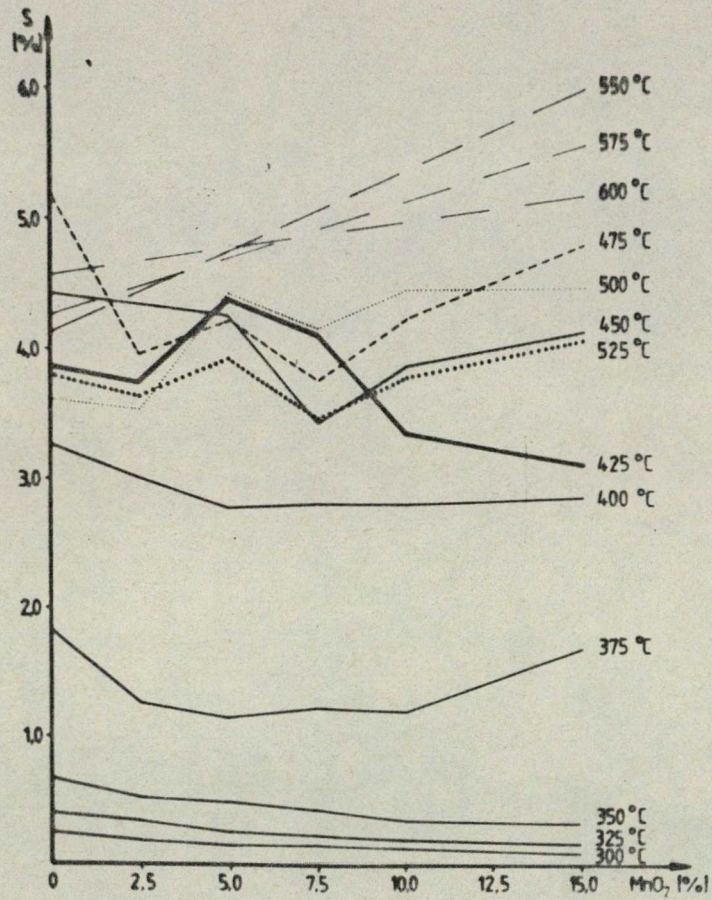
A 20 - 40 - 60 perces pörkölés során az eltávozó SO₂ lineárisan változott, és a 60 perces pörkölés után a minta nagyrészt átalakult. A mért SO₂ /az S²⁻ %-ában kifejezve/ és a hőmérséklet közötti összefüggés mindhárom pörkölési idő esetén megegyezett /lásd 7. ábra/.



7. ábra Az eltávozó S % és a pörkölési hőmérséklet közötti összefüggés a pirit hőbomlásakor

Az MnO_2 hőbomlást ill. $\text{SO}_2 \longrightarrow \text{SO}_3$ konverziót befolyásoló szerepe az SO_2 mérés alapján a hőmérséklet függvényében változó. 400 °C-ig az MnO_2 -t tartalmazó mintákból minden esetben kevesebb SO_2 távozott el, mint a tiszta piritből. 400-500 °C között nem tapasztaltam ilyen értelmű összefüggést. 500 °C fölött az 5 % MnO_2 tartalmu mintából több S távozott el kénoxid formájában, mint tiszta pirit esetén, és a hosszabb ideig pörkölt mintáknál már nem volt S kiválás sem. A mangándioxid tehát elősegíti a kén oxidációját. Az eltávozó SO_2 méréséből arra következtettem, hogy a pörköléseket 500-550 °C-on célszerű végezni 5-15 % MnO_2 tartalom mellett./8. ábra/

A pirit hőbomlására a rétegvastagság is hatással van. Ennek vizsgálatához azonos felületen 1, 2 és 3 mm-es vastagságu réteg mellett 550 °C-on 7,5 % MnO_2 -t tartalmazó mintákat 20 percig pörkölttem. Megállapítottam, hogy a rétegvastagság csökkentésével az eltávozó SO_2 /ill. a benne eltávozó S/ mennyisége a pirit szulfid tartalmára vonatkoztatva nőtt. Ekkor a pirit és a levegő érintkezése egyre tökéletesebb volt, így a szilárd fázisban lévő gázok az oxigén diffúzióját kevésbé gátolták /8. táblázat/.



8. ábra Az eltávozó S % és az MnO₂ koncentráció közötti összefüggés a pirit hőbomlásakor

8. táblázat

A rétegvastagság szerepe a pirit hőbomlásában

Réteg- vastagság mm	Bemérés mg	Mért SO ₂ mg ²	Az SO ₂ -ben el- távozó S az S ₂ - %-ában
1	603,7	280,64	55,63
2	1716,7	385,17	25,93
3	2478,5	403,19	18,80

ld minta, 550 °C, 20 perc pörkölési idő

2.1.2. A szilárd fázisok röntgen diffraktometriás vizsgálata

A röntgen diffraktometriás fázisanalízis során a kiindulási minták és a pörkök diffraktogramjait hasonlítottam össze.^{5/}

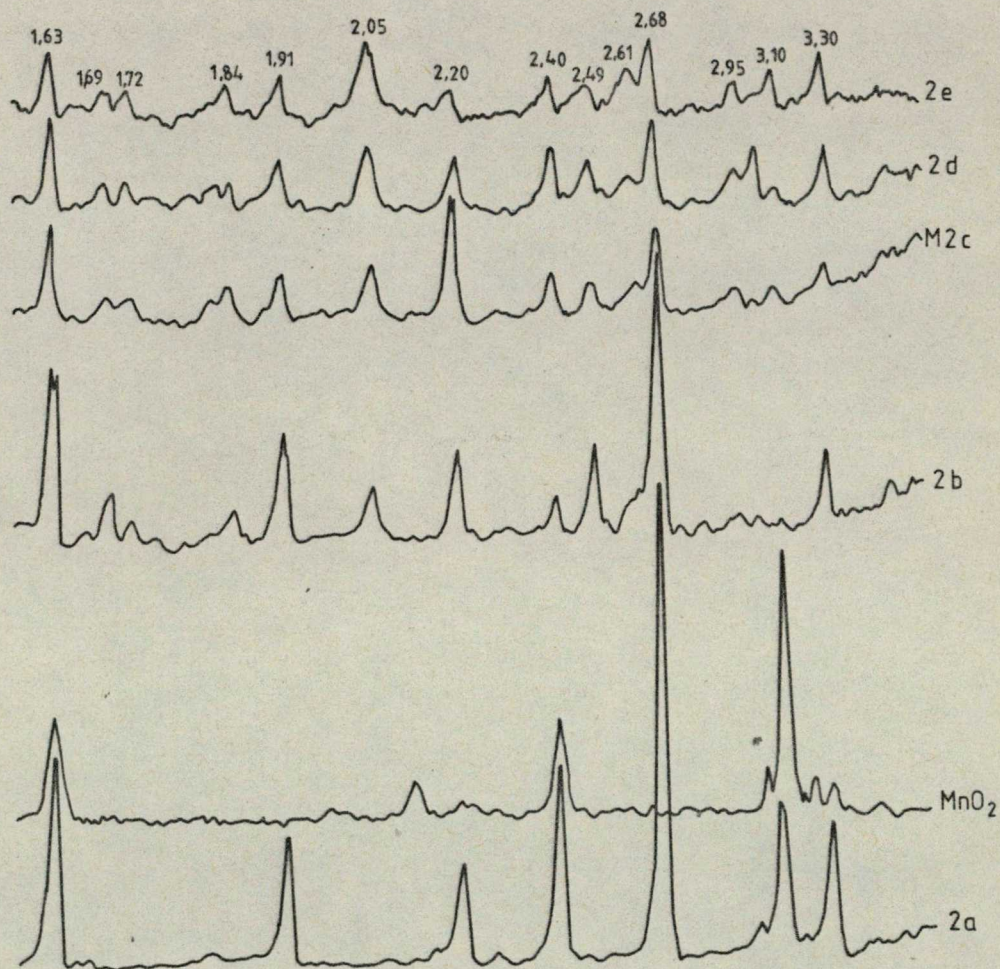
A különböző hőmérsékleteken pörkölt mintákban a pirit mellett több fázis is jelen volt. 500 °C-on az α -Fe₂O₃, 550 °C-on FeSO₄ · 7 H₂O, 600 °C-on az FeS jelenléte volt valószínűbb, mint a többi fázisé. 20 perc alatt a pirit még 600 °C-on sem bomlott el.

^{5/} Az összehasonlítás a Michejev katalógus és az ASTM kártyák alapján végezhető el. A nehezen azonosítható, átmenetinek tekinthető fázisokat a későbbiekben a táblázatokban x-szel jelölöm.

Adott hőmérsékleten a pörkölési idő növelésével a pörkölt minták pirit tartalma csökkent. 600 °C-on a pörk fő alkotórésze $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ volt, de mellette vas /III/, /III/szulfát jelenléte is valószínűsíthető, mert 600 °C-on az eltávozott SO_2 csökkent.

A mangándioxidot is tartalmazó pörkök röntgen felvételein a 2,63 d/Å/-nál $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ és a 2,06 d/Å/-nál FeS , $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ jelentkező csucok intenzitása nőtt, a 2,50 d/Å/-nál $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ viszont csökkent az MnO_2 koncentráció növelésével. Az MnO_2 átalakulása /az MnSO_4 képződés/ nem követhető jól, mert csucsait részben a pirit fedi, az MnSO_4 csucsát pedig az $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ takarja. Ezért a röntgen nem alkalmas az összetétel egyértelmű meghatározására. A vizes kioldás után készült felvételek megegyeznek a pörkök diffraktogramjaival, csak a 2,69 és 3,61 d/Å/-nál lévő csucok intenzitása csökkent /9. ábra/.

A rétegvastagság meghatározó szerepét a pirit hőbomlására a röntgen diffraktometriás vizsgálat is alátámasztotta. A legvékonyabb réteg esetén 21 csucs jelent meg 3,62 és 1,445 d/Å/ között. Bár a csucok jelentkezési helye nem esett pontosan egybe az irodalmi értékekkel - ami átmeneti fázisok jelenlétére utal - az azonosítást jó közelítéssel el lehetett végezni /9. táblázat és 10. ábra/.



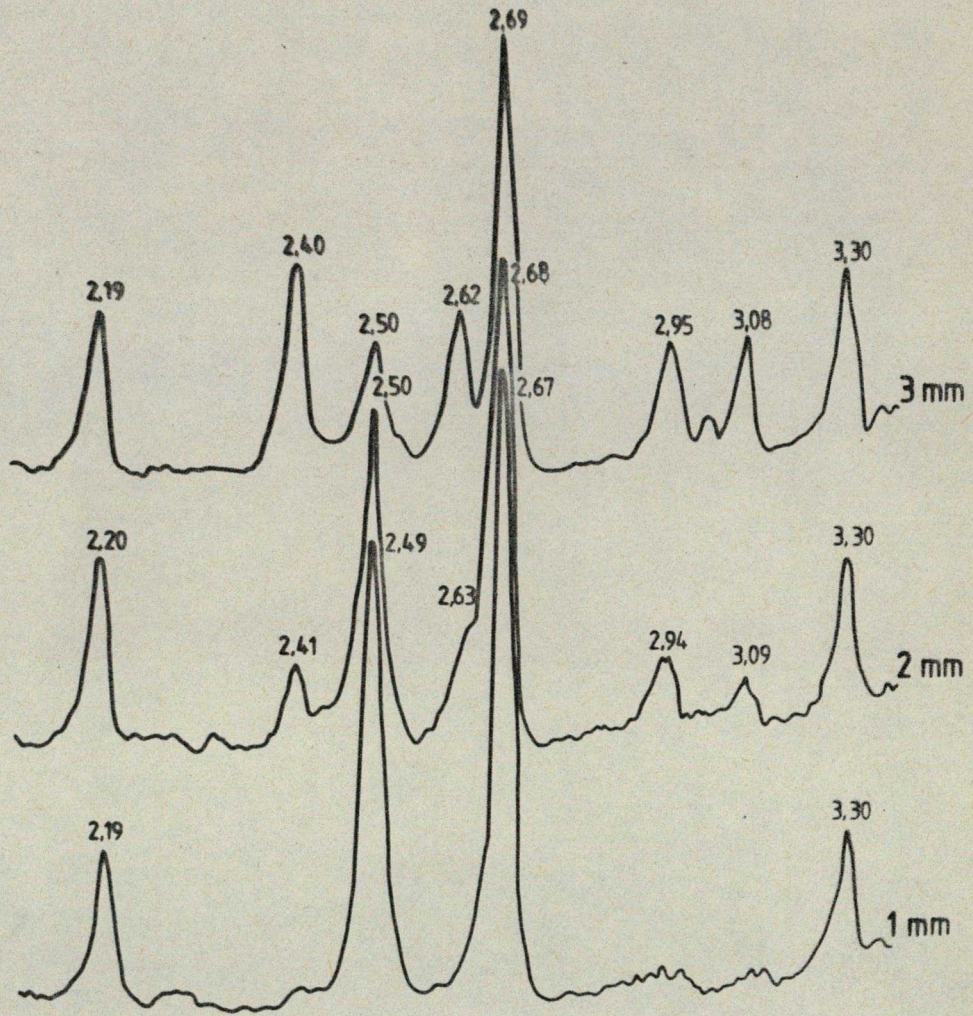
9. ábra 550 °C-on 20 percig pörkölt különböző MnO₂ tartalmu piritminták diffraktogramjai

10. táblázat

A különböző rétegvastagságu minták röntgen diffrakto-
gramjainak adatai /mosott, szárított minták/

1 mm		2 mm		3 mm		Fázis
$\frac{d}{A}$	rel.int.	$\frac{d}{A}$	rel.int.	$\frac{d}{A}$	rel.int.	
3,62	11	3,62	6	3,62	2	Fe ₂ O ₃
3,30	8	3,30	10	3,30	12	FeSO ₄ ·H ₂ O
		3,09	3	3,08	8	FeSO ₄ ·H ₂ O+MnO ₂
		2,94	4	2,95	7	γ Fe ₂ O ₃
2,67	43	2,68	33	2,69	29	α Fe ₂ O ₃
		2,63	8	2,62	9	FeSO ₄ ·7H ₂ O
2,49	33	2,50	22	2,50	7	α Fe ₂ O ₃
		2,41	4	2,40	13	MnO ₂ +FeS ₂
2,19	10	2,20	13	2,19	11	α Fe ₂ O ₃
		2,05	8	2,04	19	FeSO ₄ ·H ₂ O+ Fe ₂ O ₃
				1,97	2	FeSO ₄ ·7H ₂ O
		1,91	4	1,90	16	FeSO ₄ ·H ₂ O
1,83	16	1,83	17	1,83	2	α Fe ₂ O ₃
		1,72	2	1,71	5	γ Fe ₂ O ₃
1,685	26	1,69	9	1,68	3	α Fe ₂ O ₃
		1,63	8	1,63	34	MnO ₂
1,59	5	1,60	4	1,60	2	γ Fe ₂ O ₃ +FeSO ₄ ·H ₂ O
				1,55	15	x
				1,50	2	γ Fe ₂ O ₃
1,483	16	1,485	6	1,48	3	α Fe ₂ O ₃
1,448	14	1,45	6	1,445	11	α Fe ₂ O ₃

Azonositva FeSO₄·H₂O ASTM 12-226 kártya alapján
 FeSO₄·7H₂O ASTM 1-0255 " "
 α Fe₂O₃ ASTM 13-534 " "
 γ Fe₂O₃ ASTM 15-615 " "



10. ábra 7,5 % MnO₂-t tartalmazó különböző réteg-
vastagságu piritminták diffraktogramjai

2.1.3. A kioldható mangántartalom meghatározása

A röntgen diffraktogramokból ugyan nem állapítható meg egyértelműen, hogy MnSO₄ képződött-e, de a pörk vizes oldatából meghatározott Mn/II/ ezt igazolta. Az egyes pörköket 50 ml desztillált vízben oldotam többszöri rázogató mellett, majd 1 óra múlva leszűrtem. Volhard-Wolff szerint meghatároztam az Mn/II/ tartalmát. A hőmérséklet növelésével a kioldható Mn tartalom egyértelműen nőtt. Ugyanezt eredményezte a pörkölési idő növelése is. A hőmérséklet és az MnO₂ % változásának függvényében kioldható Mn tartalom alakulását a 10. táblázatban tüntettem fel.

A táblázatból jól látszik, hogy a mangándioxid tartalom növekedésével a kioldható Mn tartalom csökkent. Legjobb kihozatalt a 2,5 % MnO₂ tartalmu minták eredményezték /pirit Ø < 0,06 mm, 11. ábra/. A pirit másik frakciójában /Ø = 0,06-0,10 mm/ is ugyanez érvényesült néhány eset kivételével, bár összességében itt rosszabb volt az Mn kihozatal %-a /12. ábra/.

10. táblázat

Az Mn kihozatal %-os alakulása az egyes pörkölések után

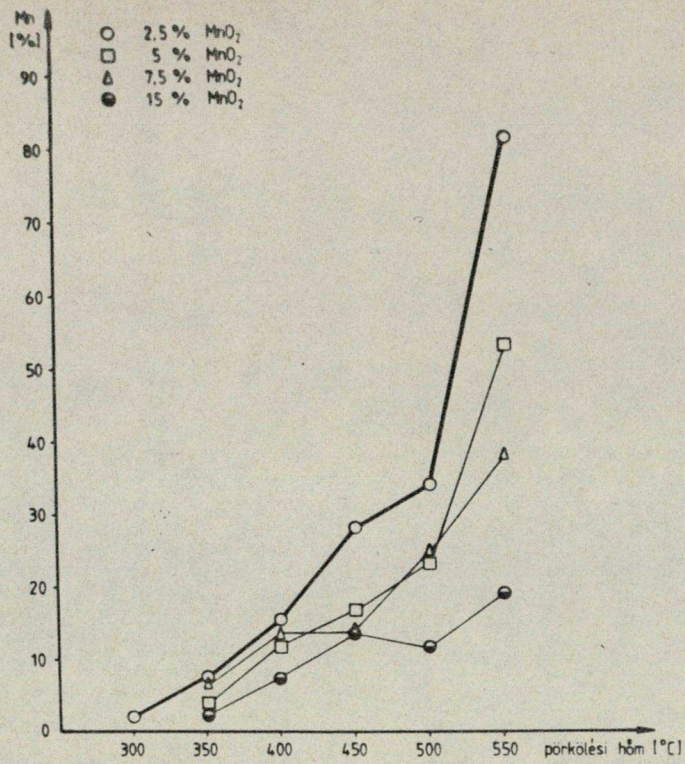
Minta	Pörkölési hőmérséklet °C					
	300	350	400	450	500	550
	Mn %					
1a	-	-	-	-	-	-
1b	1,85	7,50	15,30	28,39	33,41	81,33
1c		3,83	10,20	16,92	28,55	53,27
1d		6,75	13,70	13,77	24,96	38,33
1e		5,32	12,11	14,11	13,82	31,32
1f	1,13	2,12	7,50	12,37	11,98	19,23
2a	-	-	-	-	-	-
2b	1,36	7,30	6,42	20,94	28,39	49,50
2c		4,15	7,26	24,58	16,92	36,20
2d		3,58	30,06	27,74	13,77	28,30
2e		1,95	23,95	23,61	14,11	25,10
2f	1,25	1,62	27,51	14,81	12,37	22,35

1: $\emptyset < 0,06$ mm szemcseméret

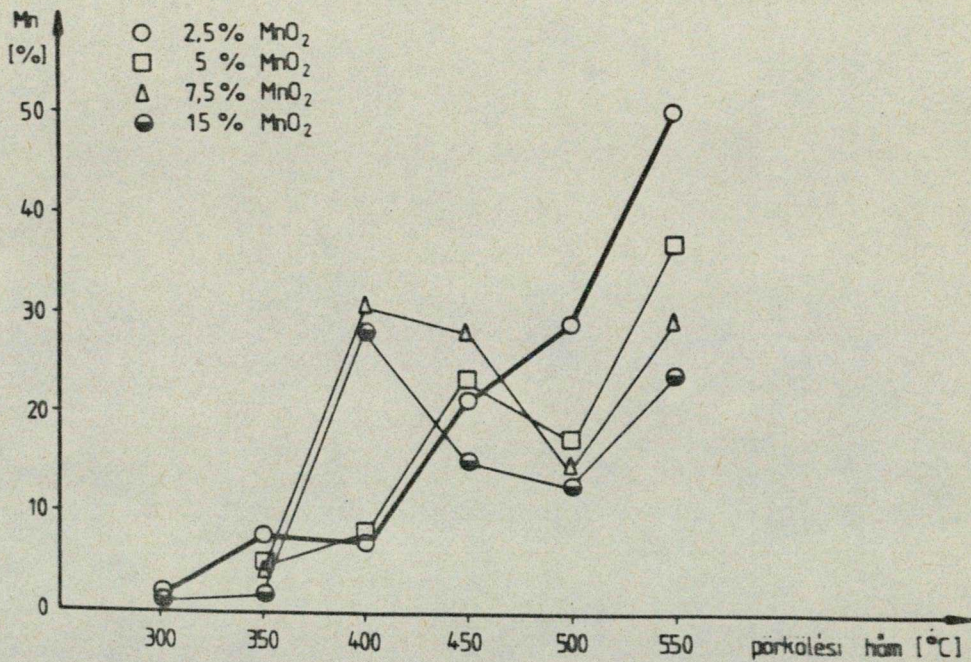
2: $\emptyset = 0,06-0,10$ mm szemcseméret

a,b,c,d,e,f: 0, 2,5, 5,0, 7,5, 10,0, 15,0 % MnO₂

A rétegvastagságnak nemcsak a pirit hőbomlásában és oxidációjában van szerepe, de az MnO₂ + SO₂ → MnSO₄ reakciót is befolyásolja. Ezt bizonyítja az, hogy 1 mm-es réteg esetén közel ötszörös Mn kihozatalt értem el, mint 6 mm-es rétegvastagság mellett.



11. ábra Az Mn kihozatal és a pörkölési hőmérséklet összefüggése, pirit $\varnothing < 0,06 \text{ mm}$



12. ábra Az Mn kihozatal és a pörkölési hőmérséklet összefüggése, pirit $\varnothing = 0,06-0,10 \text{ mm}$



11. táblázat

A rétegvastagság szerepe a kioldható Mn és Fe %-os alakulásában

Rétegvastagság mm	A kioldható	
	Mn	Fe
	az eredeti minta Mn ill. Fe %-ában	
1	82,87	-
2	41,87	4,50
3	29,19	6,30
6	17,26	8,52

pörkölési hőmérséklet 550 °C, pörkölési idő 20 perc

Az elvégzett kísérletek alapján megállapítható, hogy a pirit hőbomlása a hőmérséklet, a kezelési idő és a rétegvastagság függvényében alakul. Az MnO₂ a pirit hőbomlását nem befolyásolja, de a hőbomlás során keletkező S oxidációját elősegíti. Az oldatvizsgálat azt mutatta, hogy a kioldható Mn tartalom a pörkölési hőmérséklettől és időtől függ. Az MnO₂ koncentráció növelése a kioldható MnSO₄-gyel fordítottan arányos. Pozitív eredménynek tekinthető, hogy a rétegvastagság csökkentése az Mn kihozatal növekedését eredményezi /1mm-es rétegvastagság esetén már 20 perces pörkölés után 80 % felett ki tudtam oldani az 550 °C-on pörkölt minta Mn tartalmát/. Ezt a későbbi kísérletek során is figyelembe kell venni.

2.2. A karbonátos mangánérc szulfatizáló pörkö-
lése természetes MnO₂ jelenlétében

A kapott eredmények figyelembe vételével - az e-
redeti célkitűzésnek megfelelően - a következőkben
magnéztem, hogy a karbonátos mangánérc és a pirit 1:1
arányu keverékének MnO₂-vel történő pörkölésekor csök-
kenthető-e a pörkölési hőmérséklet vagy a pörkölési
idő, valamint hogy számottevően változik-e a mangán-
kihozatal magasabb értékű mangánoxidok jelenlétében.

A kísérletekhez a korábbi vizsgálatokban jobb
Mn kihozatalt biztosító $\varnothing < 0,06$ mm szemcseméretű pi-
ritpor és természetes kaukázusi barnakő mellett urku-
ti karbonátos mangánérceket használtam. Ezek

- zöld-szürke sávós /továbbiakban I. jelü/,
- barna-fekete /továbbiakban II. jelü/ és
- barna-fekete sávós /továbbiakban III. jelü/
ércek voltak.

12. táblázat

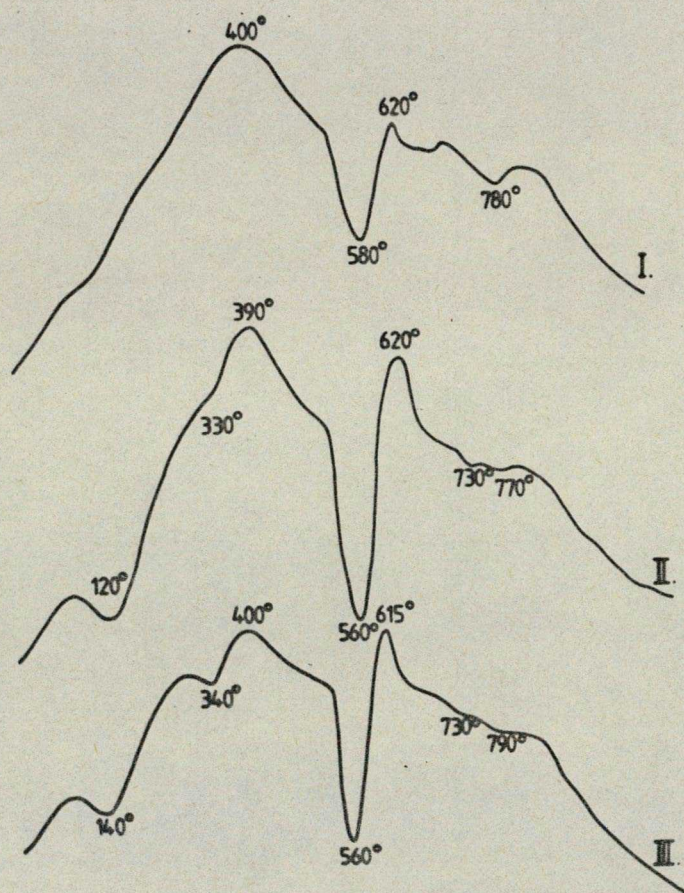
A karbonátos ércek MnCO₃ tartalma

Minta	MnO	CO ₂	oldhatatlan maradék
		%	
I.	16,46	11,60	45,45
II.	24,61	15,50	27,12
III.	21,87	13,12	39,43

Az ércek mangántartalmát kémiai analizissel határoztam meg, a CO_2 tartalmat pedig a TG görbe alapján számítottam ki.

A derivatográfiai vizsgálatokból az állapítható meg, hogy a barna-fekete és a barna-fekete sávos érc alacsonyabb hőmérsékleten bomlik, mint a zöld-szürke.

/13. ábra/



13. ábra A karbonátos mangánércek DTA görbéi

A zöld-szürke érc DTA görbéje 400 °C körül exo-term öblösödést mutat, amely valószínűleg a mintában

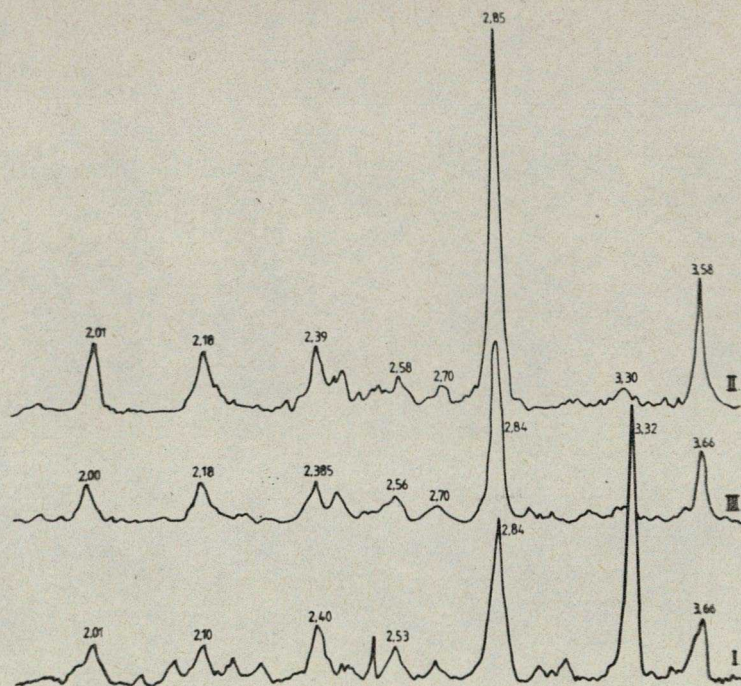
lévő pirit disszociációjából ered. Az MnCO_3 bomlása 580°C -on következik be. A 720°C -on kis endoterm jellegű változás kevés agyagásvány bomlására utal, a 780°C -nál lévő endoterm csucs pedig kalcit bomlására enged következtetni. A barna-fekete érc DTA görbéjén 120 és 330°C -on a felületi nedvesség és a szerkezeti víz eltávozását tükröző endoterm reakcióra utaló csúcsok vannak. Az ezeket 390°C -on követő exoterm folyamat itt is pirit jelenlétére utal. Az 560°C hőmérsékleten jelentkező erőteljes endoterm csucs az $\text{MnCO}_3 \longrightarrow \text{MnO} + \text{CO}_2$ bomlását jelzi /Ez a minta tartalmazza a legtöbb MnCO_3 -t./. Ezt követően a képződött MnO azonnal oxidálódik, majd lebomlik a jelenlévő agyagásvány. 800°C után az Mn_2O_3 oxigénvesztéssel Mn_3O_4 -gyé alakul. A barna-fekete sávos érc DTA görbéjéből pedig az állapítható meg, hogy a legtöbb szerkezeti vizet ez a minta tartalmazza. A sávosság egyébként is erőteljesebb agyagásvány tartalmat sejtetett.

13. táblázat

A karbonátos mangánérccek diffraktogramjainak adatai

I.		II.		III.		Fázis
$\frac{d}{A}$	rel.int.	$\frac{d}{A}$	rel.int.	$\frac{d}{A}$	rel.int.	
3,66	7	3,58	48	3,66	9	rodokrozit
3,32	35					kvarc
2,84	21	2,84	48	2,84	23	rodokrozit
		2,70	3	2,70	2	pirit
2,52	9					
		2,58	2	2,56	3	glaukonit?
				2,45	4	
2,40	8	2,39	6	2,385	5	pirit és rodokrozit
2,18	4	2,18	9	2,18	5	rodokrozit
2,01	5	2,01	9	2,00	5	rodokrozit
1,82	5	1,83	4			rodokrozit
1,76	10	1,77	11	1,76	16	rodokrozit
1,54	3	1,54	4			kvarc
1,51	3					pirit

Azonositva rodokrozit ASTM 7-268 kártya alapján
 kvarc ASTM 5-0490 " "
 glaukonit ASTM 9-439 " "
 pirit Michejev katalógus 124. táblázat alapján



14. ábra A karbonátos mangánércék röntgen diffraktogramjai

A pörköléseket a pirit hőbomlásánál leirtakkal megegyező módon végeztem. A hőmérséklet-intervallum 450-600 °C, a pörkölési idő 20, 40 és 60 perc volt.^{6/} A pirit - karbonátos érc arány minden esetben 1 : 1 volt, a kaukázusi barnakő tartalom 0-7,5 %-ig változott.^{7/} Az egyes kísérletekhez 4 g mintát használtam, egyenletes vékony rétegben terítve. A karbonátos érc szemcsemérete $\varnothing < 0,06$ mm volt. A kemencén 147,105 Pa nyomású levegőt áramoltattam át.

^{6/} Szélesebb hőmérsékleti tartományban azért nem volt szükség a vizsgálatra, mert a pirit hőbomlásakor már megállapítottam, hogy itt a legintenzívebb a disszociáció.

^{7/} A pirit-karbonátos érc 1:1 arányú keveréke esetén a hozzáadott 7,5 % MnO_2 közelítőleg a korábbi kísérletek 15 %-os arányának felel meg.

2.2.1. Az SO₂ mérése

A képződött SO₂-t itt is elnyelettem, de nem mértem minden esetben. E vizsgálatokkal csupán tájékozódni kívántam arról, hogy a rendszerből eltávozó SO₂ most hogyan alakul. A 14. táblázatból látható, hogy az eltávozó SO₂ és az MnO₂ tartalom között nincs egyértelmű összefüggés. Az eltávozó SO₂ aránya nőtt a korábbiakhoz képest, pedig az SO₂ az MnCO₃ MnSO₄-gyé alakítását is segíti.

14. táblázat

Az eltávozó SO₂-ben lévő S a pirit S²⁻ tartalmának %-ában

Minta	°C			
	450	500	550	600
Ia	25,27 ^{xxx}	20,88 ^x	43,87 ^x	
Ib	17,93 ^{xxx}	24,78 ^x	42,38 ^x	
Ic	21,94 ^{xxx}	20,77 ^x	39,85 ^x	
Id	22,21 ^{xxx}	22,31 ^x	41,99 ^x	
IIa	23,87 ^{xxx}	31,59 ^{xx}	21,05 ^x	22,86 ^x
IIb	20,02 ^{xxx}	23,95 ^{xx}	21,13 ^x	25,68 ^x
IIc	20,55 ^{xxx}	21,50 ^{xx}	21,03 ^x	27,30 ^x
IIId	13,28 ^{xxx}	21,50 ^{xx}	21,03 ^x	26,93 ^x

a,b,c,d: 0, 2,5, 5,0, 7,5 % MnO₂

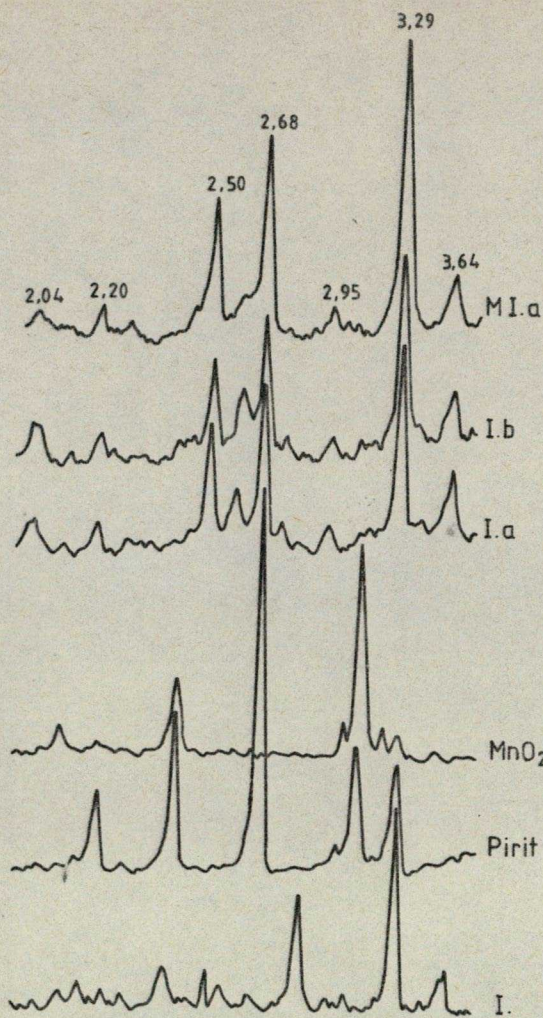
x : 20 perc pörkölési idő
 xx : 40 perc " "
 xxx: 60 perc " "

2.2.2. A szilárd fázisok röntgen diffrakto- metriás vizsgálata

A pörkök diffraktogramjából megállapítható volt, hogy az MnCO_3 550 °C-on 40 perces kezelési idő mellett teljesen átalakul. Ennél alacsonyabb hőmérsékleten és pörkölési idő mellett disszociálatlan MnCO_3 maradt a pörökben. 550 °C-on a 2,70 és a 3,60 $\overset{\circ}{d}/\overset{\circ}{A}$ -nél lévő csucok intenzitása nőtt, 600 °C-on pedig az 550 °C-hoz képest nem volt számottevő változás.

A zöld-szürke karbonátos érc pörkölt termékeinek legintenzívebb csucsa 3,29, 3,30 és 3,31 $\overset{\circ}{d}/\overset{\circ}{A}$ értékek-nél jelentkezett a növekvő MnO_2 %-nak megfelelően, ami kvarc mellett FeSO_4 jelenlétére is utal. Ez a karbonátos érc volt a legrosszabb minőségű. A mosott minta-nál a 3,64, a 2,73 és a 2,57 $\overset{\circ}{d}/\overset{\circ}{A}$ -nél lévő csucs-intenzitások csökkentek. /15. ábra/

A pirit és a legjobb minőségű, barna-fekete érc diffraktogramján jobban látszik az MnSO_4 jelenléte, mert a 3,56 és a 3,60 $\overset{\circ}{d}/\overset{\circ}{A}$ valamint a 2,70 és a 2,74 $\overset{\circ}{d}/\overset{\circ}{A}$ értékek-nél a nagyobb $\overset{\circ}{d}/\overset{\circ}{A}$ értékek felé kiöblösődő kisebb intenzitású csucok voltak találhatóak. Ezek vizes oldás után eltűntek. A pörkölt és mosott termékek diffraktogramjainak adatait a 15. táblázat és a 16. ábra tartalmazza.



15. ábra A pirit és a zöldszürke sávos érc MnO_2 -t is tartalmazó pörkölt termékeinek diffraktogramjai /Kiindulási, pörkölt és mosott minták, 550 °C, 40 perc/

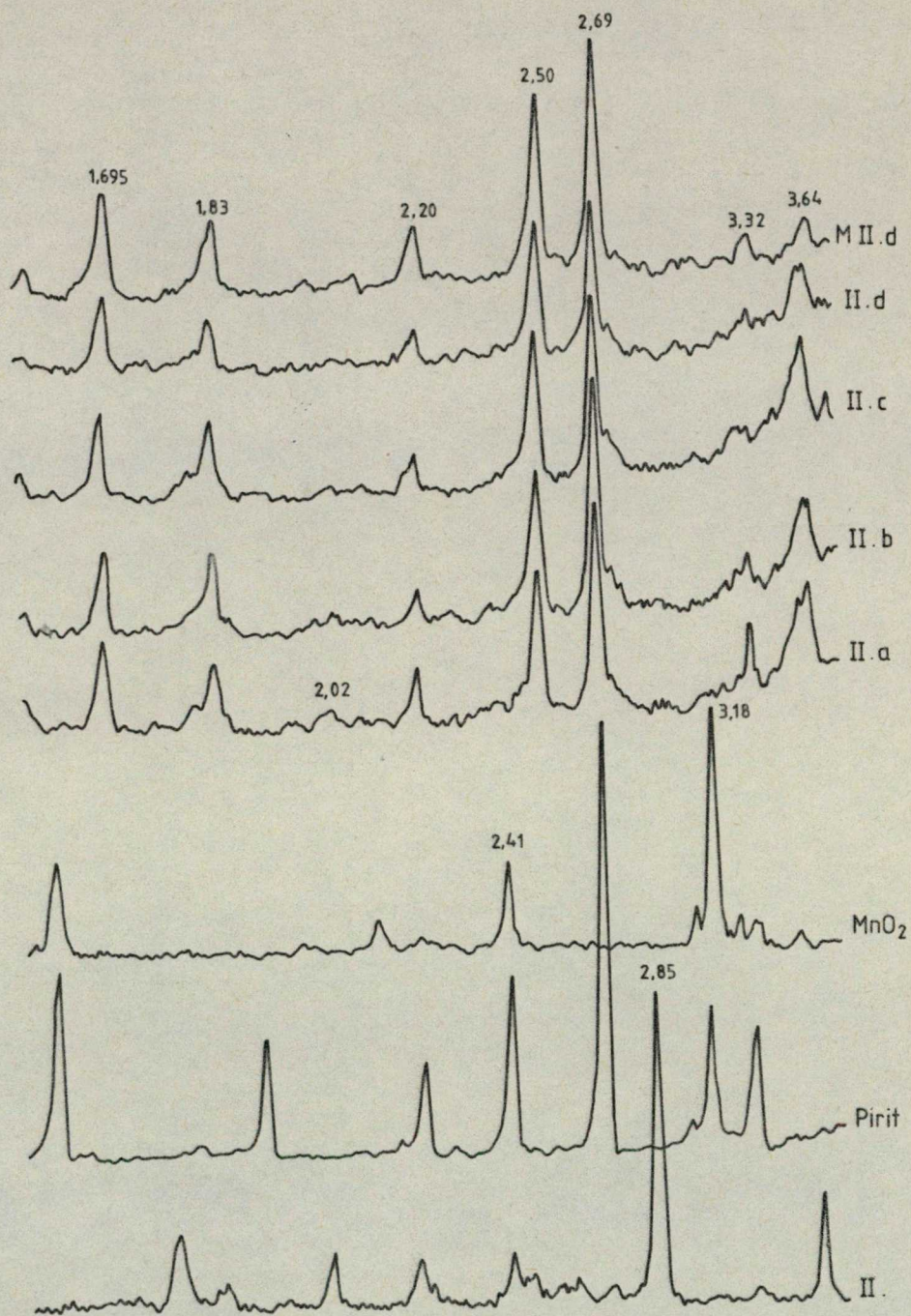
15. táblázat

Az MnO_2 -t tartalmazó pirit - barna-fekete mangánérc keverékek diffraktogramjainak adatai

IIa		IIb		IIc		IIId		Fázis
d/A / rel.int.	d/A / rel.int.	d/A / rel.int.	d/A / rel.int.	d/A / rel.int.	d/A / rel.int.	d/A / rel.int.	d/A / rel.int.	
<u>550 °C, 40 perc pörkölési idő</u>								
3,63	17	3,60	11	3,63	4	3,64	14	x
3,56	14			3,50	11	3,60	11	$Fe_2O_3, MnSO_4$
3,32	7	3,28	4	3,28	10	3,28	6	$FeSO_4 \cdot H_2O$
2,94	2	2,94	2	2,94	2	2,94	2	x, $FeSO_4 \cdot 7H_2O$
2,72	10	2,72	4	2,72	8	2,72	8	$MnSO_4, Fe_2/3SO_4$

15. táblázat /folytatás/

IIa		IIb		IIc		IIId		Fázis
2,70	40	2,68	25	2,685	39	2,69	35	α Fe ₂ O ₃
2,50	22	2,50	15	2,50	22	2,50	22	α Fe ₂ O ₃
2,38	3	2,38	2	2,38	2	2,38	2	Fe ₂ /SO ₄ /3
2,27	2	2,27	1	2,27	2	2,27	2	α Fe ₂ O ₃
2,20	7	2,19	6	2,20	7	2,20	7	α Fe ₂ O ₃
1,835	11	1,835	10	1,83	14	1,83	12	α Fe ₂ O ₃
<u>550 °C, 60 perc pörkölési idő</u>								
3,63	13	3,63	10	3,63	13	3,63	8	x, MnSO ₄
3,30	11	3,30	5	3,30	4	3,30	3	FeSO ₄
2,74	5	2,74	2	2,74	2	2,74	5	MnSO ₄
2,69	33	2,69	36	2,69	28	2,69	24	α Fe ₂ O ₃
2,50	21	2,50	23	2,50	23	2,50	21	α Fe ₂ O ₃
2,20	9	2,20	5	2,20	5	2,20	5	α Fe ₂ O ₃
1,83	10	1,83	12	1,83	13	1,83	8	α Fe ₂ O ₃
1,685	15	1,685	13	1,685	13	1,685	12	α Fe ₂ O ₃
1,60	5	1,60	4	1,60	5	1,60	2	α Fe ₂ O ₃
1,49	7	1,49	7	1,49	7	1,49	8	α Fe ₂ O ₃
<u>550 °C, 60 perc pörkölési idő, mosott minták</u>								
3,66	8	3,67	7	3,60	10	3,64	5	x, Fe ₂ O ₃
3,33	11	3,34	6	3,30	4	3,32	4	FeSO ₄ ·H ₂ O
2,69	27	2,70	31	2,69	34	2,69	35	α Fe ₂ O ₃
2,50	28	2,50	26	2,50	27	2,50	27	α Fe ₂ O ₃
2,20	9	2,21	5	2,20	5	2,20	8	α Fe ₂ O ₃
1,83	10	1,83	10	1,83	11	1,83	12	α Fe ₂ O ₃
1,685	15	1,70	15	1,685	11	1,695	16	α Fe ₂ O ₃
1,60	4	1,60	4	1,60	3	1,60	4	α Fe ₂ O ₃
1,48	9	1,49	9	1,49	8	1,49	6	α Fe ₂ O ₃
Azonositva	Fe ₂ /SO ₄ /3	ASTM	14-253	kártya	alappján			
	α Fe ₂ O ₃	ASTM	13-534	"	"			
	MnSO ₄	ASTM	11-88	"	"			
	FeSO ₄ ·7H ₂ O	ASTM	1-0255	"	"			
	FeSO ₄ ·H ₂ O	ASTM	12-226	"	"			



16. ábra A pirit és a barna-fekete érc MnO_2 -t is tartalmazó pörkölt termékeinek diffrakto-gramjai /Kiindulási, pörkölt és mosott minták, 550 °C, 60 perc/

2.2.3. A kioldható mangántartalom meghatározása

Az oldást és a mangán meghatározást ugyanolyan körülmények között végeztem, mint a pirit pörkölésekor. Azt vizsgáltam, hogy a különböző MnO_2 tartalmu minták esetében milyen kísérleti körülmények között érhető el a legjobb mangánkihozatal. Az eredményeket a 16. táblázat tartalmazza.

16. táblázat

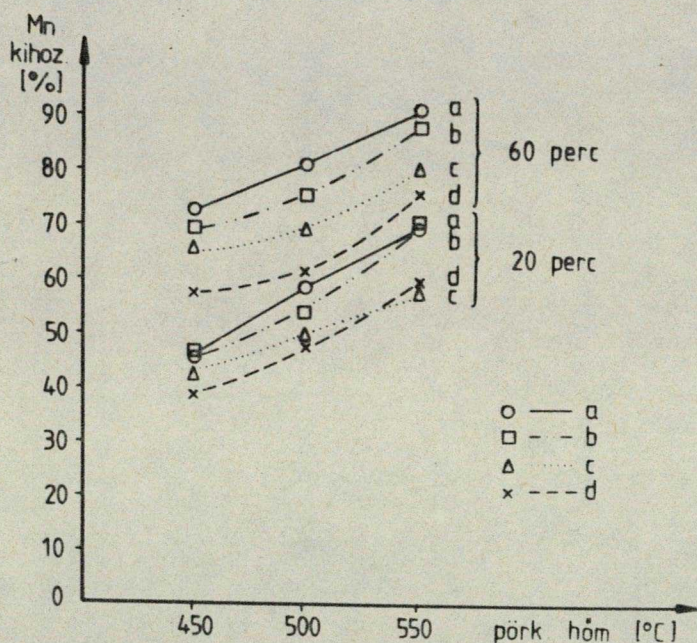
A kioldható Mn tartalom a kiindulási minták

Mn tartalmának %-ában

Minta	450°C		500°C			550°C		
	20	60	20	40	60	20	40	60
perc pörkölési idő								
Ia	45,46	72,26	58,72	71,12	80,72	69,29	93,77	90,23
Ib	45,10	69,29	53,25	71,56	75,09	69,71	89,04	87,42
Ic	43,43	65,55	49,12	66,35	68,70	57,15	83,12	79,53
Id	38,95	57,68	47,27	62,10	61,23	59,60	76,04	75,12
IIa	46,38	56,36	52,81	69,18	83,15	54,34	89,17	89,60
IIb	42,13	54,79	53,40	58,13	80,37	43,33	83,78	86,78
IIc	39,85	47,54	40,92	57,80	73,92	41,44	78,79	85,19
IIId	38,71	32,40	35,08	55,43	72,13	39,48	75,78	74,05
IIIa								90,23
IIIb								81,12
IIIc								76,53
IIId								72,35

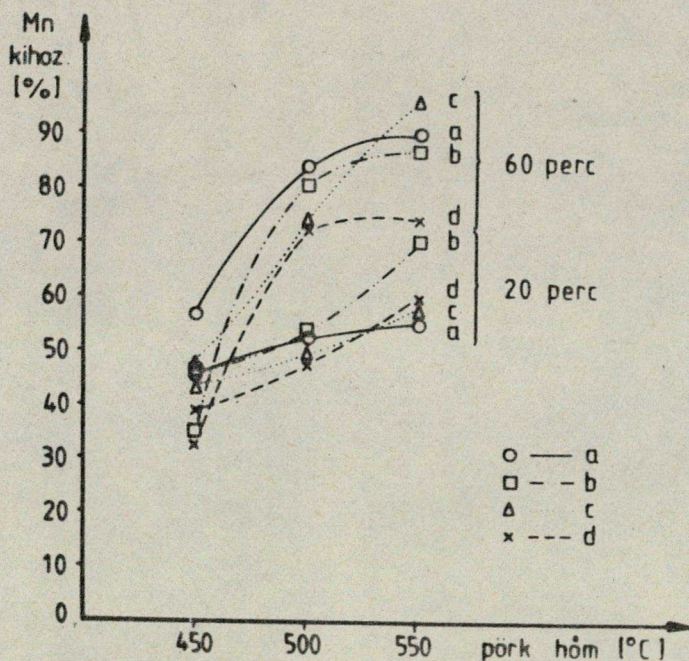
600 °C-on azért nem végeztem méréseket, mert a JATE-n /1981/ végzett kísérletek már 550 C-on kielégítő eredményt adtak.

A pörkölési hőmérséklet növelése javította az Mn kihozatalt. A zöld-szürke sávos karbonátos mangánérc pörkölésekor az is látszik, hogy a mangándioxid minden esetben rontotta a kioldhatóságot /17. ábra/.



17. ábra Az Mn kihozatal és a pörkölési hőmérséklet összefüggése az I. mintánál

A barna-fekete karbonátos ércnél néhány kivételtől eltekintve ugyanezt tapasztaltam /18. ábra/.

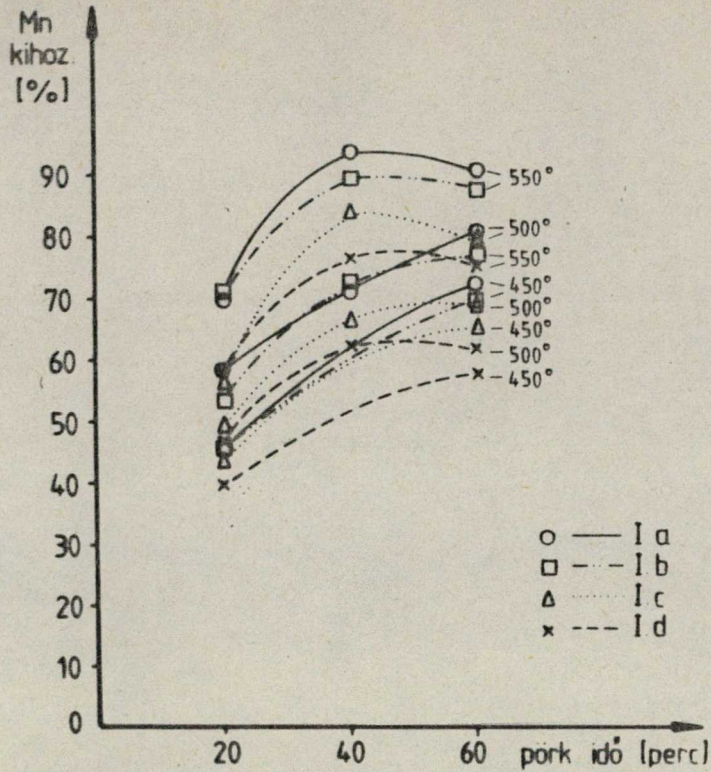


18. ábra Az Mn kihozatal és a pörkölési hőmérséklet összefüggése a II. mintánál

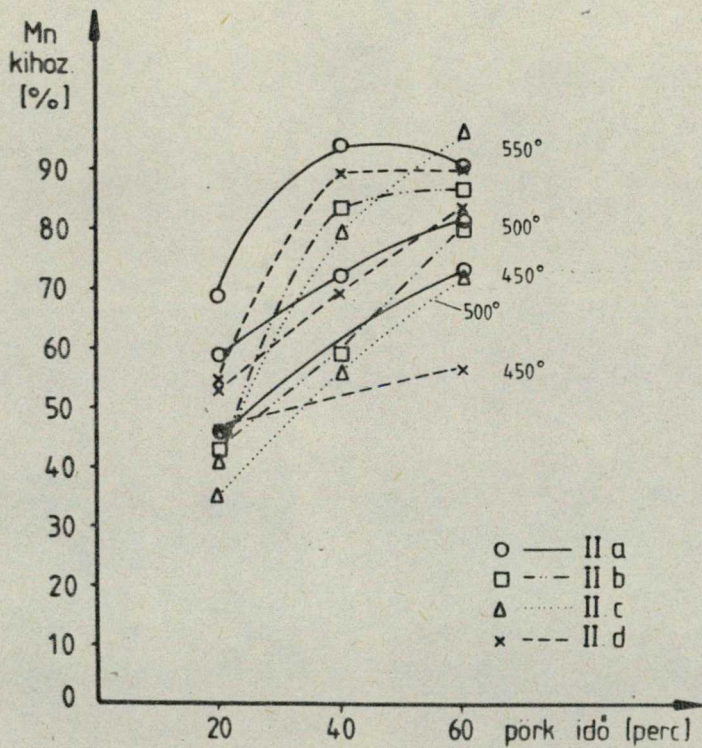
A pörkölési idő változása esetén mindkét mintacsoportnál a 40 perces kezelés bizonyult optimálisnak.
/19. és 20. ábra/

A mangándioxid koncentráció növelése és a kioldható Mn közötti összefüggés a 21. ábrából látható.

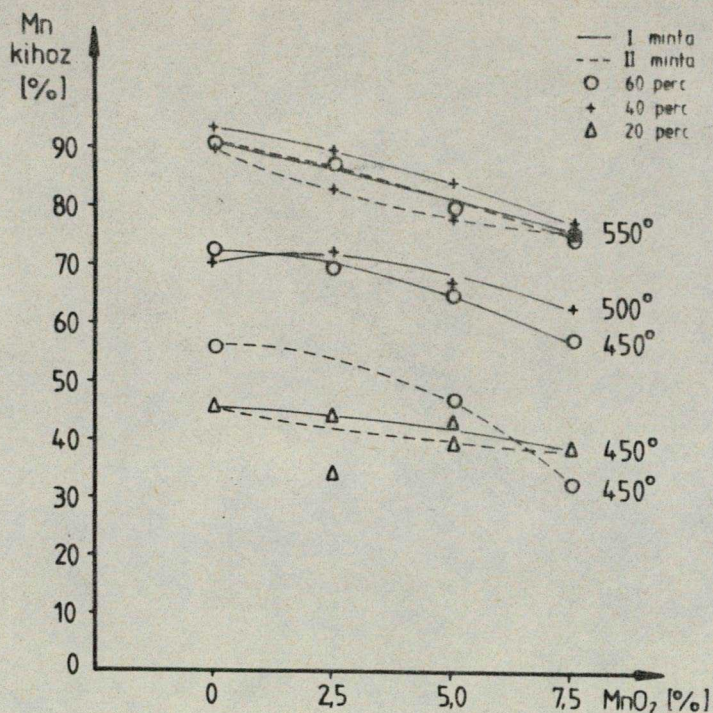
A 16. táblázatból és az előző ábrákból látható, hogy az Mn kihozatal gyakorlatilag független a karbonátos érc minőségétől.



19. ábra Az Mn kihozatal és a pörkölési idő összefüggése az I. mintánál



20. ábra Az Mn kihozatal és a pörkölési idő összefüggése a II. mintánál



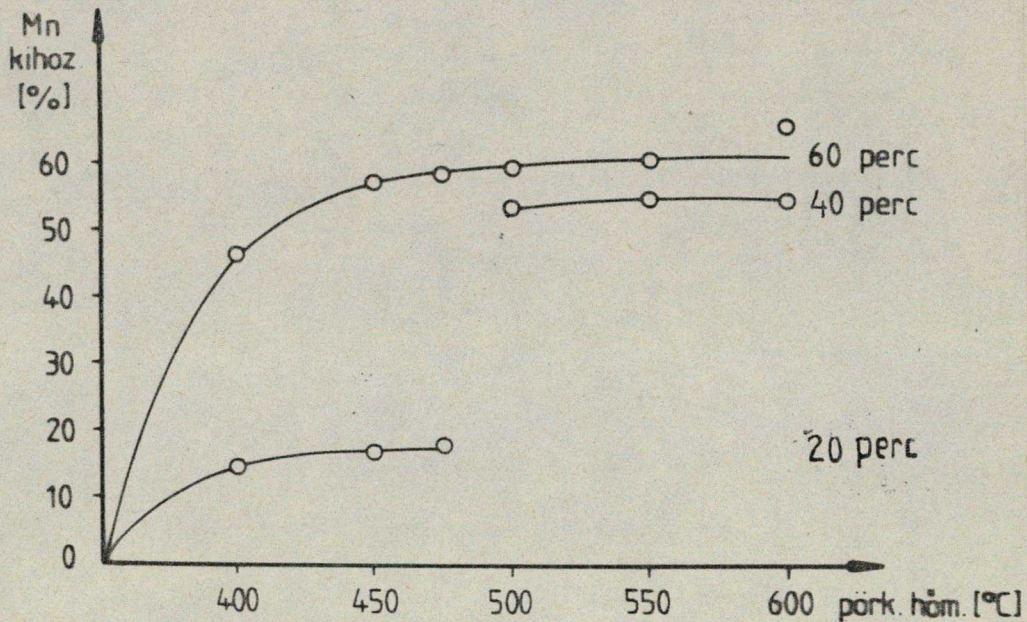
21. ábra Az Mn kihozatal és az MnO₂ koncentráció összefüggése

A mangán oldódását a pörkölésnél alkalmazott rét
tegvastagság ugyanakkor befolyásolja. Ezt a kis csónak-
 ban a kb. 3-szoros rétegvastagságú minták pörkölése u-
 tán kapott eredmények bizonyítják /4 g minta, pirit -
 barna-fekete karbonátos érc 1 : 1 arányú keveréke/.
 /17. táblázat, 22. ábra/

17. táblázat

A kioldható Mn % vastag réteg esetén

Pörkölési idő	Hőmérséklet °C					
	400	450	475	500	550	600
20 perc	14,09	16,81	17,60			
40 perc				52,81	54,34	54,00
60 perc	46,38	56,83	57,35	58,52	59,60	65,20



22. ábra Az Mn kihozatal és a pörkölési hőmérséklet összefüggése vastag réteg esetén

A fentiek alapján érthető, hogy miért volt eltérő a Dunai Vasműben és a JATE-n folytatott kísérletek Mn-kihozatali %-a. Az elsőnél 10, a másodiknál csak néhány mm volt a rétegvastagság.

A kedvező oldási hatások mellett nem mellékes, hogy milyen az oldat szennyezettsége. A pörkölés körülményeinek függvényében - most is, mint a korábbi tanszéki kísérleteknél - oldatba került a pörk Ca és Fe tartalmának egy része. 550 °C alatti hőmérsékleten pörkölt minták esetében az oldat vörös-barna színű

volt /Fe/, a 600 °C-on pörkölt minták oldatából pedig $\text{CaSO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ kristályosodott ki, amit azonosítani lehetett. Az oldat vastartalma az MnO_2 koncentráció növelésével nőtt, amit az atomabszorpcióval végzett meghatározás megerősített/18. táblázat/.

18. táblázat

A pörkök szüredékéből AAS-sel mért
fémtartalom /ppm/

Minta	Ca	Mg	Fe	Co	Ni
Ia	19,0	0,005	-	0,08	0,05
Ib	19,5	0,005	2,3	0,08	0,05
Ic	19,2	0,005	4,5	0,06	0,05
Id	19,1	0,005	8,3	0,07	0,05
IIa	16,0	0,002	-	0,08	0,05
IIb	16,1	0,002	1,9	0,07	0,05
IIc	16,2	0,002	3,8	0,09	0,05
IIId	16,0	0,002	5,5	0,08	0,05

pörkölési hőmérséklet 550 °C, pörkölési idő 40 perc
bemérés 200 mg pörk, 250 ml desztillált víz

A pirites szulfatizáló pörkölés eredményei azt mutatták, hogy azonos kezelési időn belül a hőmérséklet változásától, a pörkölési hőmérséklet állandósága mellett a kezelési időtől, a pörkölési hőmérséklet és a kezelési idő állandósága mellett az MnO_2 tartalomtól

függ az Mn kihozatal. Az elvégzett pörkölési kísérle-
teket alapul véve a legjobb Mn kihozataalt /91,47 %/
550 °C-on 40 perces pörköléssel MnO₂-t nem tartalmazó
minták esetén kaptam. Ez az eredmény messze felülmul-
ja a korábbi pirites pörköléseket /JATE 80-84 %, Du-
nai Vasmű 75 %/, és annak tulajdonítható, hogy nagy
felületen érintkezett a szilárd fázis a levegővel.

A mangándioxidot is tartalmazó minták esetében
bebizonyosodott, hogy annak jelenlétében sem a pörkölé-
si hőmérséklet, sem a kezelési idő nem csökkenthető,
ráadásul egyértelműen kihozataalt csökkentő hatás van.
Ennek ellenére az eredeti minta Mn tartalmának több
mint 70 %-a kioldódott a 7,5 % MnO₂-t tartalmazó min-
tákból is /550 °C, 40 perc pörkölési idő/, ami még min-
dig kedvezőbb, mint sok korábbi kísérlet eredménye.

Az 550 °C-on pörkölt minta vizes szüredéke akár
elektrolit mangán, akár más mangánvegyület előállításá-
ra felhasználható. A visszamaradt szilárd fázis,
bár fő alkotórésze hematit, az érc minőségétől függő-
en sok szennyezést is tartalmaz. Ezért további vizs-
gálatokra van szükség ahhoz, hogy alkalmazható-e tisztá-
sítás és dusicítás után kohászati célra.

Nem hanyagolható el, hogy a szulfatizáló pörkölés-
sel SO₂ és CO₂ emisszió jár, ami komoly környezetvé-
delmi problémát jelent, ezért megkötésük, esetleges
hasznosításuk gazdaságos módját is célszerű kikísérle-
tezni.

2.3. Az MnO_2 feltételezett oxidatív hatásának vizsgálata

Az MnO_2 hatásának megértése érdekében végeztem néhány tájékoztató vizsgálatot arra vonatkozóan is, hogy milyen változások következnek be benne a pörkölés során. Azt vizsgáltam, hogy az MnO_2 pörkölés ill. oldás közben fejt-e ki oxidatív hatást mind a karbonát bomlásából keletkező MnO -ra, mind a keletkező $MnSO_4$ -re. Ezért analitikailag tiszta $MnSO_4 \cdot n H_2O$ vegyszer és kaukázusi barnakő keverékeit pörkölttem levegőn, majd levegő kizárásával / CO_2 áramban/ $550^\circ C$ -on 1 órán át. A pörkölések előtt és után mértem a minták aktív O tartalmát valamint a kioldott Mn tartalmát a kiindulási minta Mn tartalmának %-ában. Az eredmények a következők voltak:

19. táblázat

A kioldott Mn és az aktív O tartalom az $MnSO_4 \cdot nH_2O$ és MnO_2 keverékekben

A minta MnO_2 tartalma %	Kioldódott Mn %			Aktív O %		
	1	2	3	1	2	3
0,5	96,35	98,35	97,98	0,08	0,06	0,12
1,5	95,72	96,35	95,70	0,20	0,19	0,22
3,0	93,48	94,26	94,93	0,48	0,40	0,55
10,0	92,90	93,26	92,46	1,13	1,17	1,26

1: kiindulási; 2: levegőn pörkölt; 3: CO_2 áramban pörkölt minta

Az MnO_2 az $\text{MnSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ oldhatóságát nem befolyásolta, és a minták aktiv oxigén tartalma sem változott lényegesen. Oxidatív hatást a röntgen és a derivatográfias vizsgálatok sem mutattak.

Az MnCO_3 és az MnO_2 keverékeit vizsgálva megállapítottam, hogy az aktiv oxigén tartalom levegőn pörkölve nőtt, CO_2 áramban csökkent. A 10 % MnO_2 -t tartalmazó MnCO_3 aktiv 0 %-a 2,60, levegőn pörkölve 11,55, CO_2 áramban 1,41 % volt. Az MnO_2 -t nem tartalmazó MnCO_3 aktiv 0 % -a levegőn 11,21, CO_2 áramban 0,52 % volt. Tehát MnO_2 jelenlétében az MnO oxidálódhat, bár röntgennel és derivatográfival is nehéz kimutatni.

Feltételezhető, hogy az MnO_2 a pirit hőbomlása során annak bomlástermékeire fejt ki oxidatív hatást, és ezeknek $/\alpha \text{Fe}_2\text{O}_3, \text{Fe/II/-, Fe/III/SO}_4/$ van szerepük a mangánkihozatal csökkenésében. Az erre vonatkozó vizsgálatok azonban már nem tartoznak a dolgozat témakörébe.

3. A karbonátos mangánérccek redukáló pörköléssel, CO₂ áramban történő dusicitása

Az 1.2.4. pontban ismertetett redukációs eljárások célja, hogy a mangán oldhatóságát növeljék, ill. a pörköléssel javítsák a szürési hatásfokot.

Az eljárás laboratóriumi körülmények közötti vizsgálatával arra kerestem választ, hogy a különböző hőmérsékleteken történő pörköléssel milyen mértékben dusicitható fel a mangán, és milyen körülmények között keletkezik stabil MnO.

A rodokrozit levegőn hevítve 580 °C körül MnO-ra /manganozit/ és CO₂-re bomlik, de a keletkezett MnO instabil és tovább oxidálódik mangánoxidok keverékére. CO₂ áramban a termikus disszociáció magasabb hőmérsékleten következik be, és az oxidáció is elmarad, és a termék stabilitása szorosan összefügg az előállítás körülményeivel.

A redukáló pörköléshez olyan szürke karbonátos érceket használtam, amelyek mangántartalma a 20 %-ot meghaladta. Az egyes minták főbb összetevőinek %-os alakulását a 20. táblázatban foglaltam össze.

A szürke karbonátos mangánércek kémiai összetétele

Összetevők	Minta		
	U/X	U/8	U-367/8
	súly %		
SiO ₂	6,65	2,06	2,61
Al ₂ O ₃	2,46	1,29	0,62
Fe ₂ O ₃	0,92	1,07	2,01
FeO	0,53	0,85	0,43
MnO	30,26	47,58	38,33
MnO ₂	-	0,03	1,97
CaO	21,46	8,09	13,13
CO ₂	31,92	34,71	35,88

Az U/X jelű mintát 0,4 mm szemcseméret alá őrltem és három frakcióra bontottam / $\varnothing < 0,2$; =0,2-0,315; =0,315-0,4 mm/, az U/8 és az U-367/8 jelű érceket csak $\varnothing < 0,2$ mm szemcseméretben használtam.

Az ércek röntgen diffraktogramjait a 21. táblázat tartalmazza. A felvételek szerint az ércek fő komponense rodokrozit. Emellett 2,97 és 2,98 d/A értékeknél minden minta tartalmaz rodokrozithoz nem rendelhető csucst. Ez a Michejev katalógus szerint wollastonithoz /CaSiO₃/ is rendelhető, azonban a kémiai analízis szerint megállapított CO₂ tartalom arra en-

ged következtetni, hogy inkább manganokalcitot tartalmaznak az ércek. KEADING, BROCKAMP és HARDER /1983/ szerint a manganokalcitnak megfelelő csucs helye a kalcit arányának növekedésével 2,83-tól 3,03 $d/\overset{\circ}{\text{Å}}$ felé tolódik el. Vizsgáltak olyan szürke karbonátos érceket /Urkut III. akna/, amelyben a manganokalcit 15-20 % kalcitot tartalmazott és a reflexiós vonalak 2,97 $d/\overset{\circ}{\text{Å}}$ -nél jelentkeztek.

Az U/X minta különböző frakcióiban jelentősen változik a 2,83 és a 2,97 $d/\overset{\circ}{\text{Å}}$ értékeknél jelentkező csucsek intenzitásának aránya. A finomabbtól a durvább frakciók felé haladva, ha a 2,83 csucs intenzitása 100, akkor az intenzitások aránya s következőképpen alakul: 100:8; 100:16; 100:14. A finomabb frakcióban kisebb a manganokalcit aránya, míg a másik két frakcióban közel azonos. A vizsgált három érc közül az U/X /szemcseméret $\varnothing < 0,2$ mm/ és az U/8 diffraktogramja csaknem megegyezik. Az U/X jelű minták másik két frakciójának diffraktogramja a 2,97 $d/\overset{\circ}{\text{Å}}$ csucs intenzitásában tér el, míg az U-367/8 minta a röntgen diffraktogram alapján a legszennyezettebbnek tűnik.

A szürke karbonátos mangánérceknek - bár külső megjelenésük közel azonos - termikus tulajdonságaik is különbözők. Ez jól látható a DTA felvételeken /23. ábra/. Az MnCO_3 bomlását jelző endoterm csucsek

21. táblázat

A kísérletekhez használt minták röntgen diffraktogramjainak adatai

1		2		3		4		5		Fázis
$\frac{d}{A}$	rel.int.	$\frac{d}{A}$	rel.int.	$\frac{d}{A}$	rel.int.	$\frac{d}{A}$	rel.int.	$\frac{d}{A}$	rel.int.	
3,63	25	2,64	25	3,63	27	3,63	26	3,56	21	rodokrozit
2,98	8	2,98	16	2,87	14	2,98	10	2,97	28	mangano- kalcit, wollastonit
2,83	100	2,83	100	2,83	100	2,83	100	2,83	100	rodokrozit
								2,69	9	pirit
								2,40	47	mangano- kalcit
2,38	18	2,38	17	2,38	17	2,38	19	2,30	19	rodokrozit
								2,25	19	mangano- kalcit
2,16	16	2,17	10	2,16	17	2,14	18	2,16	17	rodokrozit
								2,05	5	manganokalcit
1,99	17	1,99	20	1,98	25	1,99	19	2,00	19	rodokrozit
1,82	5	1,83	7	1,82	11	1,83	37	1,835	37	rodokrozit, wollastonit
1,76	34	1,76	29	1,76	30	1,775	34	1,76	100	rodokrozit

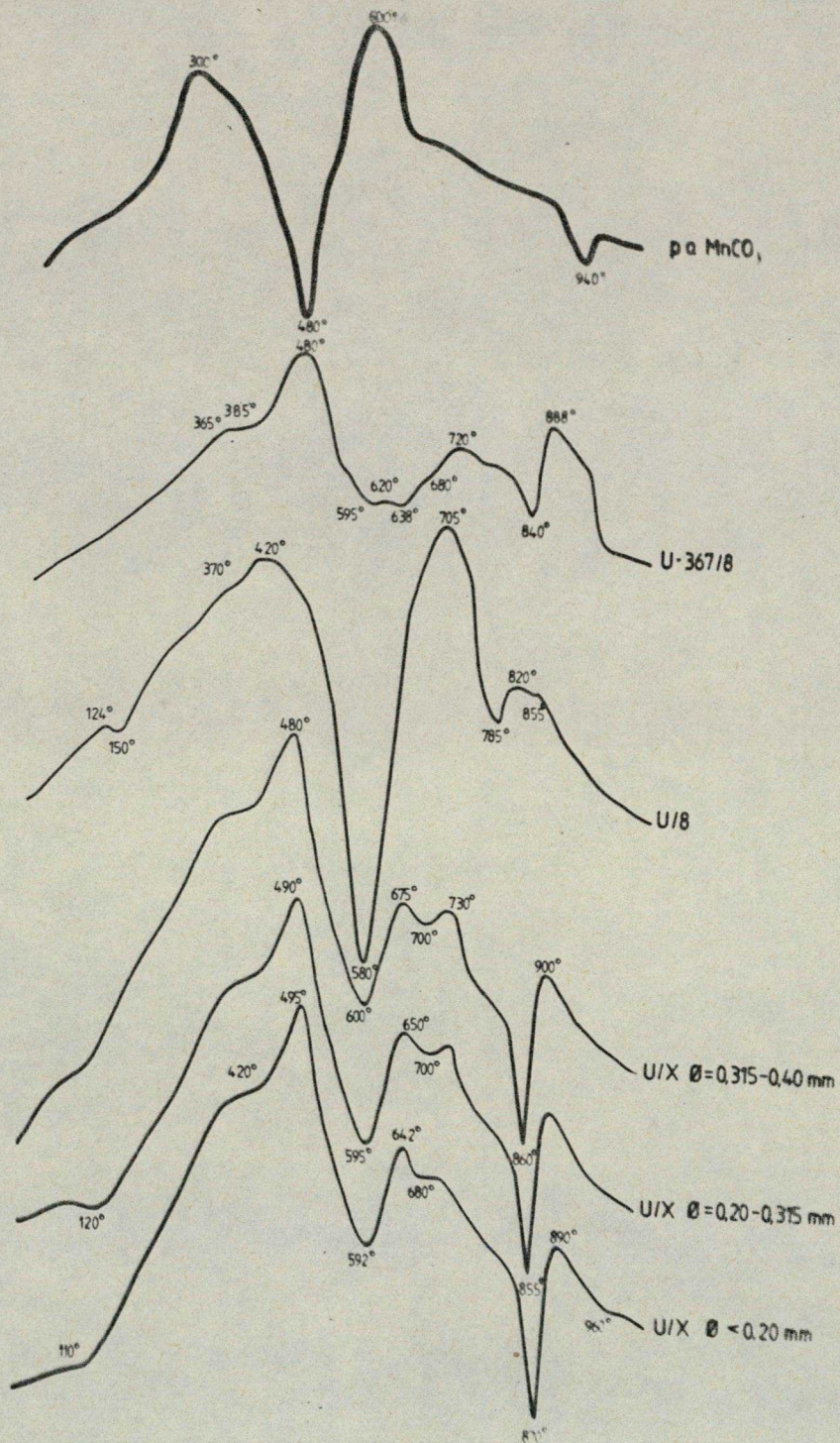
1: U/X $\varnothing < 0,2$ mm; 2: U/X $\varnothing = 0,2-0,315$ mm; 3: U/X $\varnothing = 0,315-0,4$ mm;

4: U/8 $\varnothing < 0,2$ mm; 5: U-367/8 $\varnothing < 0,2$ mm.

580-600 °C-on jelennek meg az érc minőségének ill. szemcseméretének függvényében. Az analitikai tisztaságu MnCO_3 DTA görbájén az MnCO_3 bomlását jelző endoterm csucs 480 °C-nál található. Az U/X minta különböző frakcióinak DTA görbéin a rodokrozit bomlását követően /595-600 °C/ még egy erőteljes endoterm csucs észlelhető 855-860-870 °C-on. Az U/8 mintáról készült DTA felvételen ez a csucs kisebb és 785 °C-nál található. Az U-367/8 minta DTA görbájén a karbonát bomlását jelző endoterm csucs /595 °C/ ellaposodik és közvetlenül utána /638 °C/ még egy endoterm öblösödés jelentkezik. 840 °C-nál ismét endoterm csucs található, feltehetően itt is a kalcit bomlása miatt.

A DTA felvételek alapján az U/8 minta tűnik legkedvezőbbnek a redukciós kísérletek számára, de sajnos ebből a mintából állt rendelkezésre a legkisebb mennyiség.

A CO_2 áramban történt pörköléseket 600-750 °C hőmérséklet-intervallumban, Heraeus csőkemencében végeztem, miközben állandó nyomásu /588,42 Pa/ CO_2 -t áramoltattam át a rendszeren. A mintákat porcelán csőnakban helyeztem el a kemence közepén, majd a csőkemencét alaposan átöblítettem CO_2 gázzal. A fűtést csak ezután kapcsoltam be. A kezelés befejezése után a min-



23. ábra A szürke karbonátos mangánércek és a p.a. $MnCO_3$ DTA görbéi

tákat CO_2 áramban hagytam kihűlni.

A mangán dusicítását és az MnO stabilitását a

- pörkölési hőmérséklet,
- kezelési idő és
- szemcseméret változása mellett vizsgáltam.

A kezelt ércekből előállított MnO dusulását a pörkölési veszteségből számítottam, stabilitását a minta színe, súlyváltozása, röntgen diffraktogramja, derivatogramja és aktív O %-a alapján vizsgáltam.

A súlyvesztéséget a pörkölés befejezésekor mértem. Ezt követően a mintát két részre osztottam. Az egyik részük szabad levegőn - nyitott üvegben - történő tárolása során követtem a minták színének változását, a másik részt lezártam. Ezekről röntgen és DTA felvételek készültek, belőlük határoztam meg az Mn és az aktív O %-ot. A röntgen diffraktometriás vizsgálatokat bizonyos idő elteltével mindkét mintacsoportra vonatkozóan megismételtem.

3.1. A hőmérséklet hatása az MnO dusulására és stabilitására

A hőmérséklet hatását 600-650-675-700-750 °C-on végzett 1-1 órás pörkölés során vizsgáltam. Az Mn du-

sulására a pörköléskor mért súlyveszteségből közvetlenül lehetett következtetni, de a veszteség sem a termék minőségére, sem stabilitására nem adott felvilágosítást.

22. táblázat

A vizsgált mangánércek pörkölés alatti súlyvesztesége

Hőmérséklet °C	Súlyveszteség /%/		
	1	2	3
600	13,52	15,12	16,10
650	20,27	20,83	19,25
675	19,33	21,95	22,30
700	21,80	23,52	24,20
750	24,26	25,28	26,50

1: U/X minta $\varnothing < 0,20$ mm
2: U/8 minta $\varnothing < 0,20$ mm
3: U-367/8 minta $\varnothing < 0,20$ mm

Pörkölés után a minták színe az érc minőségétől függően változott. Az U/X világos szürkés zöld, az U/8 szürkésbarna, az U-367/8 pörkölt termékei határozottan zöld színűek voltak.

A pörkök röntgen diffraktogramjait elkészítve megállapítható volt, hogy 600 °C-on még disszociálatlan $MnCO_3$ maradt a mintákban. A manganozitnak megfelelő két legintenzívebb csucs helye eltért az irodalmi ér-

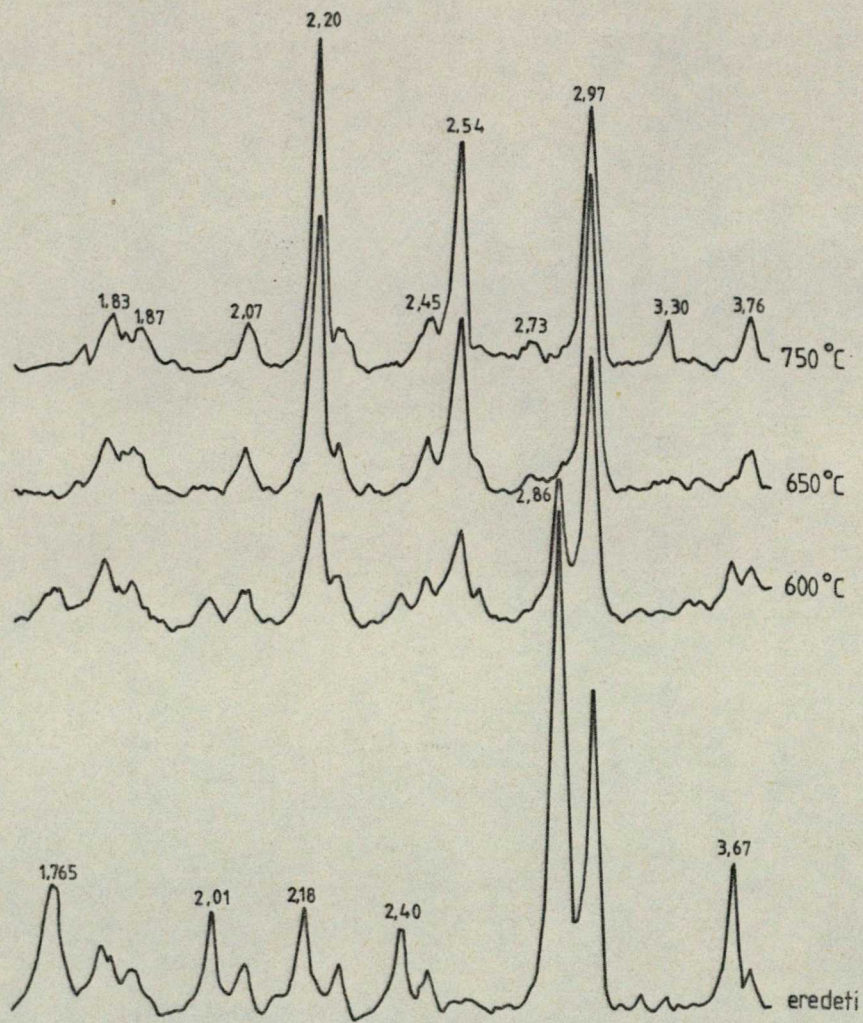
tékektől, a többi csucs viszont jól egyezett az ASTM kártyák adataival. A minták diffraktogramjain minden esetben $2,20-2,21 \overset{\circ}{d}/\overset{\circ}{A}/$ -nél volt a 100-as intenzitású csucs, $2,54-2,56 \overset{\circ}{d}/\overset{\circ}{A}/$ között a második legnagyobb és $1,56$ -nál volt a harmadik intenzív csucs. /24., 25. és 26. ábra/ Az analitikai tisztaságu $MnCO_3$ -ból előállított MnO legintenzívebb csucsei az alábbiak voltak:

$\overset{\circ}{d}/\overset{\circ}{A}/$	rel. int.
2,56	46
2,22	81
1,565	48

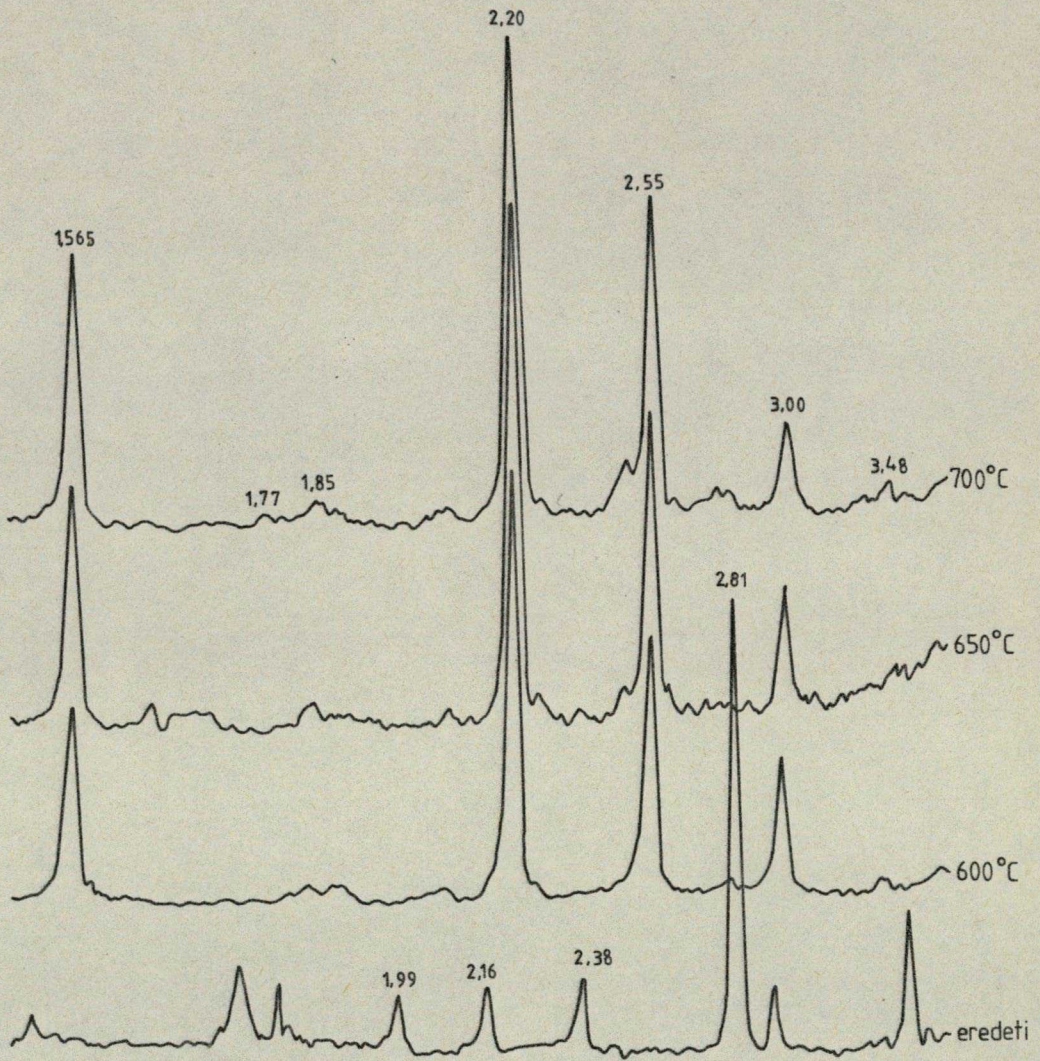
A $2,54 \overset{\circ}{d}/\overset{\circ}{A}/$ -nél lévő csucs hozzárendelhető lenne az Mn_3O_4 fázishoz, de a $2,98 \overset{\circ}{d}/\overset{\circ}{A}/$ -nél lévő csucson kívül több Mn_3O_4 -hez tartozó reflexió nem látható a felvételeken. A diffraktogramok alapján tehát a képződött termék nagy valószínűséggel manganozit. Pörkölés után - a kémiai összetételnek megfelelően - az U/8 mintákban dusult fel legjobban az MnO, Pörköléskor a mintákban relative nőtt a kalcit mennyisége.

A pörkök derivatogramjai is csaknem azonos lefutásúak voltak. Az analitikai tisztaságu $MnCO_3$ -ból előállított MnO DTA görbéjéhez viszonyítva a minták DTA-it megállapítható volt, hogy a karbonátos ércekből előállított MnO minden esetben lényegesen alacsonyabb hőmérsékleten /400 °C/ oxidálódik, mint az analitikailag tiszta $MnCO_3$ -ból előállított.

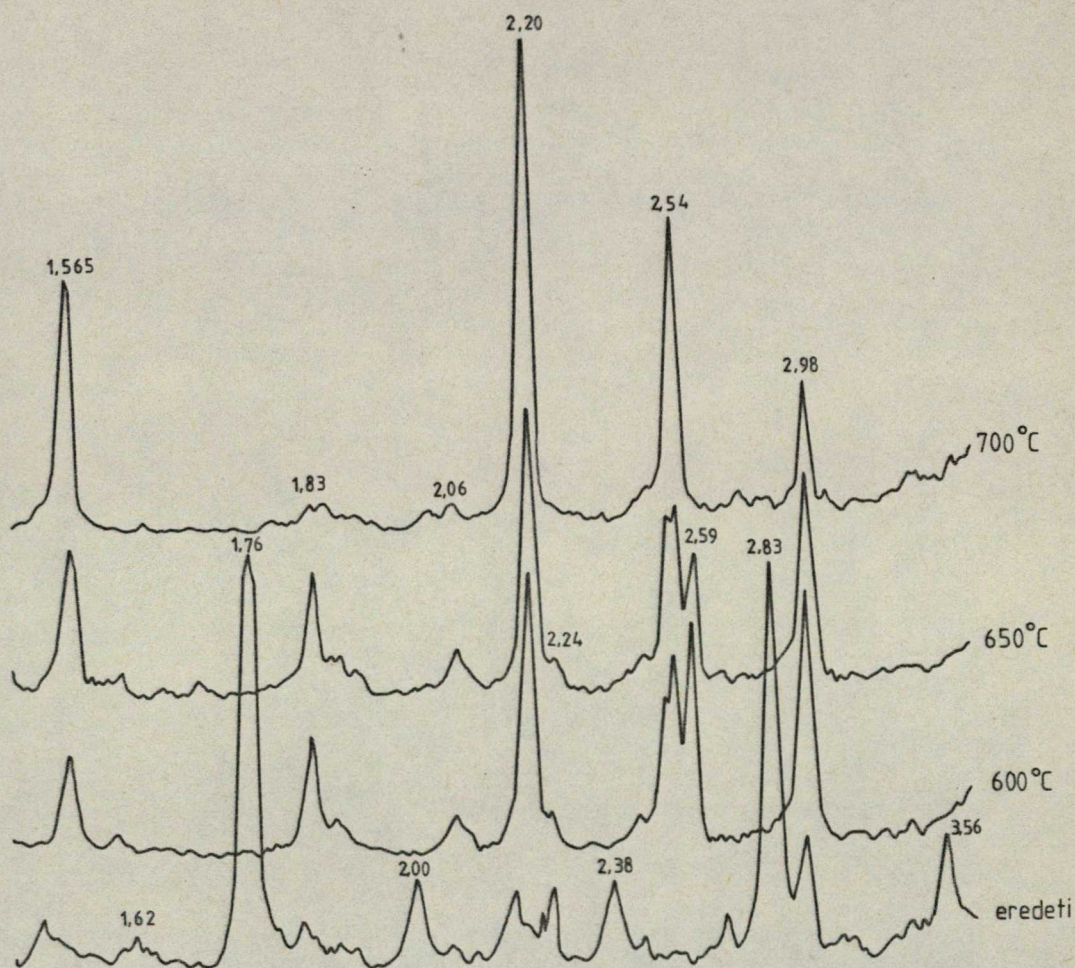




24. ábra A különböző hőmérsékleten pörkölt U/X minta diffraktogramjai



25. ábra A különböző hőmérsékleten pörkölt U78 minta diffraktogramjai

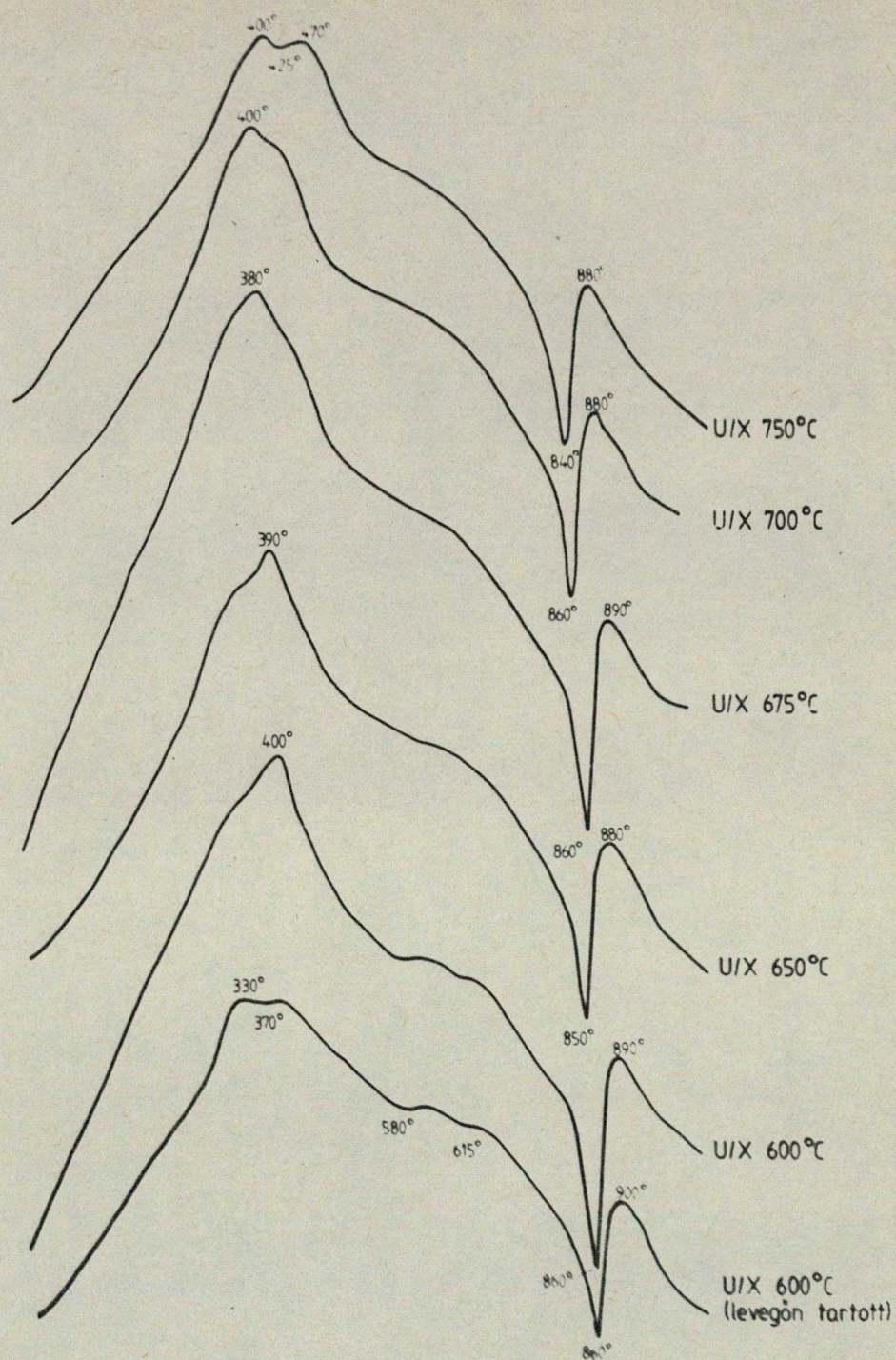


26. ábra A különböző hőmérsékleten pörkölt U-367/8 minta diffraktogramjai

A pörkölési hőmérséklet emelésével a csucs helye alig változik, de alakja különbözik. A 750 °C-on pörkölt minta DTA görbájén kettős csucs látszik, ami pontosan nem értelmezhető /27. ábra/.

Az MnO /p.a. MnCO₃-ból/ DTA és TG görbéiből arra következtettem, hogy az oxidáció több lépcsőben megy végbe. Az MnO nem közvetlenül Mn₃O₄-gyé alakul. hanem magasabb értékű oxidkeverék képződik 450-520 °C-on, ami a hőmérséklet emelésével oxigén-leadással járó folyamatok közben redukálódik. Ezt bizonyítja a TG görbéről leolvasható súlynövekedés is /Az oxigénfelvétel legnagyobb sebességet 500 °C körül ér el, majd csökken /840 °C/, és rövid súlyállandóság után 900 °C-tól súlycsökkenés lép fel./ Ugyanis a TG görbe szerint 0-840 °C-ig a +ΔG = 8,18 %, ami több, mint ha az MnO + O₂ → Mn₃O₄ folyamatnak megfelelő oxidáció játszódott volna le. A 900 °C feletti súlycsökkenés 0,95 % volt. A kettő különbsége megegyezik a fenti reakció oxigén-felvétellel járó súlynövekedésével.

A TG görbék kisebb súlynövekedést mutatnak, mint az MnO /p.a. MnCO₃-ból/, de a minták manganozit tartalmára vonatkoztatva itt is 8 % körüli értéket kaptam. A derivatogramok alakját ill. a TG görbékről leolvasható súlynövekedést erősen befolyásolta, hogy a vizsgálatok a pörkölést követően néhány napos tárolás után történtek.



27. ábra A különböző hőmérsékleten pörkölt U/X minta DTA görbéi

23. táblázat

A vizsgált minták súlynövekedése a TG görbék alapján

Pörkölési hőmérséklet °C	MnO tartalom %	Súlynövekedés %-ban	
		TG görbe alapján	MnO-ra számítva
		140-500 °C	
<u>U/X Ø < 0,20 mm</u>			
600	34,99	1,42	4,06
650	37,96	2,85	7,51
675	37,76	1,88	4,98
700	38,70	2,83	7,31
750	39,96	2,88	7,20
<u>U/8 Ø < 0,20 mm</u>			
600	56,05	3,02	5,38
650 ^x	60,09	1,90	3,16
675	60,88	4,56	7,49
700	62,21	4,53	7,28
750	63,38	4,35	6,86

x: a felvétel pörkölés után 2 héttel készült

Tárolás alatt a minták színe minden esetben változott. A zöld színű minták elszürkültek, a szürkésbarna pedig lilás szürkévé vált. Önmagában ez a színváltozás is oxidálódásra utalt, vagyis arra, hogy a keletkezett termékek nem stabilak. Alátámasztja ezt az is, hogy a nyitott üvegben a tárolt minták súlya nőtt.

Az U/X $\varnothing < 0,20$ mm minták tárolás közbeni
súlynövekedése^x

Tárolási idő /nap/	Pörkölési hőmérséklet °C				
	600	650	675	700	750
	mért súly mg				
0	512,0	403,2	298,2	492,2	349,6
2	516,2	404,1	293,1	493,5	352,2
4	517,8	404,5	299,8	494,7	353,8
6	517,8	505,0	300,1	495,1	354,3
8	519,3	405,5	301,2	495,4	355,3
14	519,3	405,5	301,2	495,7	356,0
20	513,9	405,4	301,2	496,1	356,2
összes súly- növekedés	7,3	2,2	3,0	3,9	6,6
súlynövekedés %-a	1,43	0,55	1,01	0,79	1,89

x: mivel minden minta változtatta a színét a tárolás alatt, csak az U/X $\varnothing < 0,20$ mm minta súlynövekedését vizsgáltam.

A tárolás alatti súlynövekedés alapján a 650 °C-on kezelt minta tűnik a legstabilabbnak. A súlynövekedést oxigénfelvétel és néhány mintánál H₂O felvétel is okozta, amit a minták TG görbéje is jelzett /60-140 °C között a felvett víz eltávozott/.

A levegőn tárolt minták röntgen diffraktogramjain ugyanott jelentkeztek a csucsok, mint a pörkölést követő felvételeken, csupán a 2,98 d/Å^o -nél lévő csucs intenzitása nőtt meg.

Az U/X $\varnothing < 0,20$ mm mintán a manganozit stabilitását az aktiv O % mérésével is ellenőriztem. Az aktiv O % mérését a JATE Ásványtani, Geokémiai és Közet-tani Tanszékén alkalmazott módszer segítségével végeztem el. Az aktiv O % mérése alapján a 650°C -on pörkölt ércből keletkezett a legalacsonyabb oxidációs fokú MnO_x , és a tárolás során is ez a pörk volt a legstabilabb, bár még ez is oxidálódott.

25. táblázat

A minták aktiv O %-a pörkölés és tárolás után

Hőmérséklet $^{\circ}\text{C}$	Mn Aktiv O		MnO	Mn	O	x
	a pörkben		az MnO_x -ben			
%						
<u>Közvetlenül pörkölés után</u>						
600	27,10	0,39	98,88	76,59	23,41	1,049
650	29,40	0,36	99,06	76,73	23,27	1,041
675	29,25	0,41	98,93	76,63	23,37	1,047
700	29,98	0,49	98,75	76,49	23,51	1,055
750	30,95	0,51	98,72	76,45	23,55	1,058
<u>20 napos tárolás után</u>						
600	26,72	2,66	92,84	71,91	28,09	1,341
650	29,24	1,49	96,20	74,52	25,48	1,174
675	28,96	2,63	93,43	72,37	27,63	1,311
700	29,74	3,37	92,09	71,33	28,67	1,380

U/X minta $\varnothing < 0,20$ mm

3.2. A pörkölési idő és a szemcseméret hatása az MnO stabilitására

Az optimális pörkölési idő megállapítása céljából 0,5, 1,0, 1,5, 2,0 és 3,0 órás pörköléseket végeztem 650 °C-on. A pörkölési idő szerepét először az U-367/8 mintán vizsgáltam. A kezelési idő növelésével a pörkölési veszteség nőtt. A pörkök színe minden mintánál zöldesszürke volt. Tárolás során a minták elszürkültek, a hosszabb ideig kezelt minták színe lassabban változott.

A diffraktogramokon a 2,20 és 2,21 $\overset{\circ}{\text{d}}/\text{Å}$ -nél jelentkező csucs intenzitása az 1 órás pörköléssel kapott MnO esetében volt a legnagyobb. Az 1,5, 2,0 és 3,0 órás pörkölés során nyert pörkök diffraktogramjain ennek a csucsnak az intenzitása nagyjából egyforma. A pörkökben 2,60 - 2,52 $\overset{\circ}{\text{d}}/\text{Å}$ között több, közel azonos intenzitású csucs található, amelyeket nem tudtam pontosan azonosítani. Ezek részben a mangánokalcit és az egyéb alkotórészek bomlásával, részben mangánoxid keverék képződésével magyarázhatók. A pörkök levegőn történt tárolása után készült diffraktogramokon a csúcsok intenzitása lényegesen kisebb lett, kivéve a 2,53 $\overset{\circ}{\text{d}}/\text{Å}$ -nél lévőt /26. táblázat és 28. ábra/.

A különböző ideig pörkölt U-367/8 minták diffraktogramjainak adatai

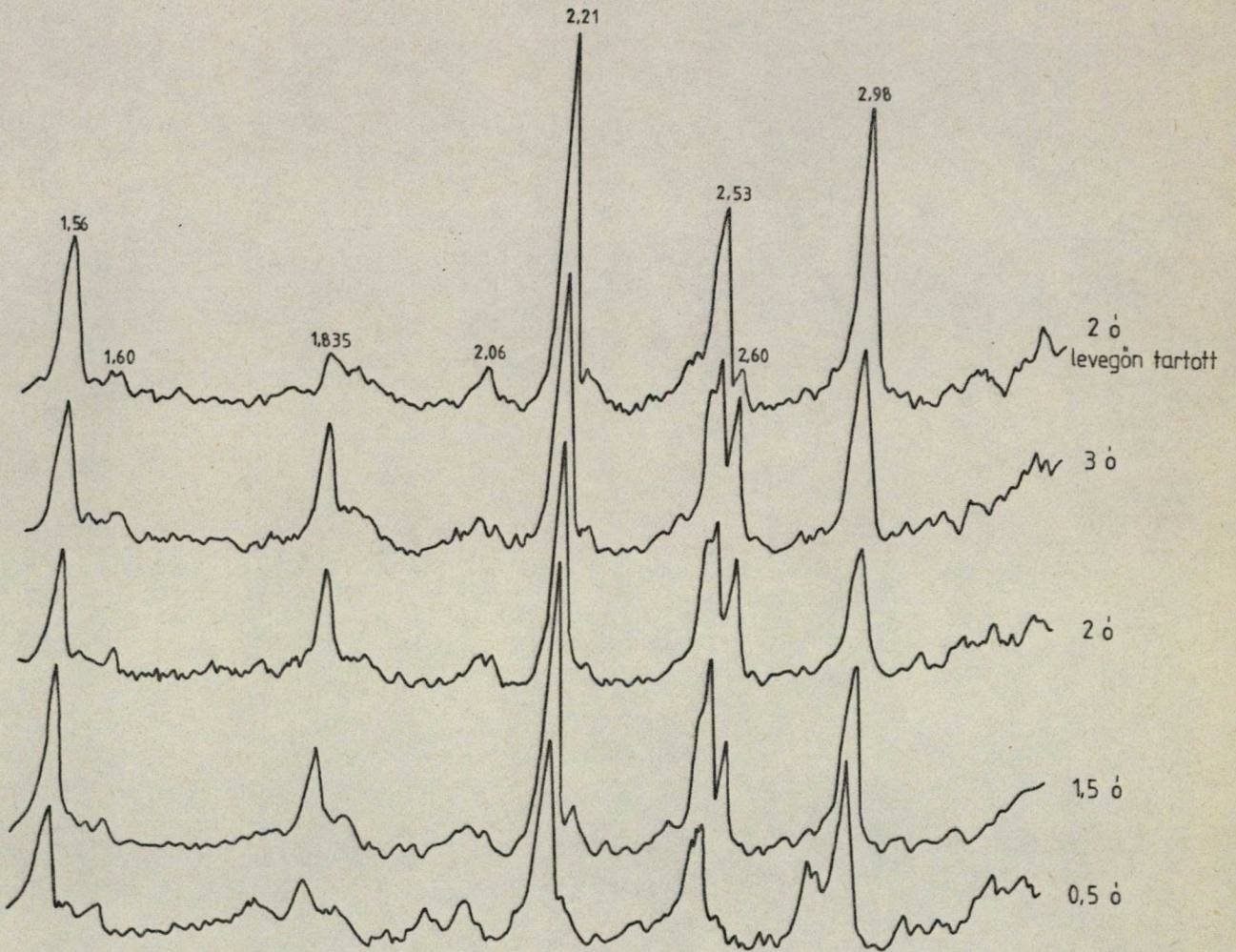
Kezelési idő /óra/										Fázis
0,5		1,0		1,5		2,0		3,0		
$\frac{d}{A}$	rel.int.	$\frac{d}{A}$	rel.int.	$\frac{d}{A}$	rel.int.	$\frac{d}{A}$	rel.int.	$\frac{d}{A}$	rel.int.	
2,97	25	2,97	23	2,98	26	2,98	18	3,00	25	
2,84	9	2,85	7							rodokrozit
2,60	1	2,60	3	2,60	13	2,60	15	2,61	20	x
2,55	13	2,54	18	2,54	24	2,54	19	2,56	23	manganozit
2,52	12	2,52	17	2,52	18	2,52	17	2,52	18	x
2,51	10									x
				2,46	2			2,46	4	
				2,25	7					
2,20	27	2,20	42	2,20	37	2,20	32	2,21	36	manganozit
2,06	4	2,06	6			2,08	4			
2,01	3	2,01	3							rodokrozit
		1,87	4							
1,84	5	1,83	6	1,835	11	1,84	12	1,84	13	
1,56	14	1,565	22	1,56	22	1,57	15	1,565	17	manganozit
1,33	5	1,33	9	1,33	8	1,34	6	1,34	8	manganozit

pörkölési hőmérséklet 650 °C, azonosítva a korábbiak szerint

A különböző ideig pörkölt U/8 minták diffraktogramjainak adatai

Kezelési idő /óra/6								Fázis
0,5		1,0		2,0		0,5		
d/A/	rel.int.	d/A/	rel.int.	d/A/	rel.int.	d/A/	rel.int.	
közvetlenül pörkölés után				20 nap tárolás után				
2,98	19	3,00	14	2,97	14	2,98	53	
				2,58	3			x
2,55	40	2,55	47	2,54	48	2,56	50	manganozit
		2,47	8					x
						2,25	4	
2,21	73	2,20	77	2,21	85	2,21	87	manganozit
2,07	33							
1,57	40	1,56	40	1,56	40	1,57	40	manganozit
1,335	14	1,335	12	1,335	15	1,335	16	manganozit
1,28	11	1,28	11	1,28	9	1,278	11	manganozit

pörkölési hőmérséklet 650 °C, azonosítva a korábbiak szerint



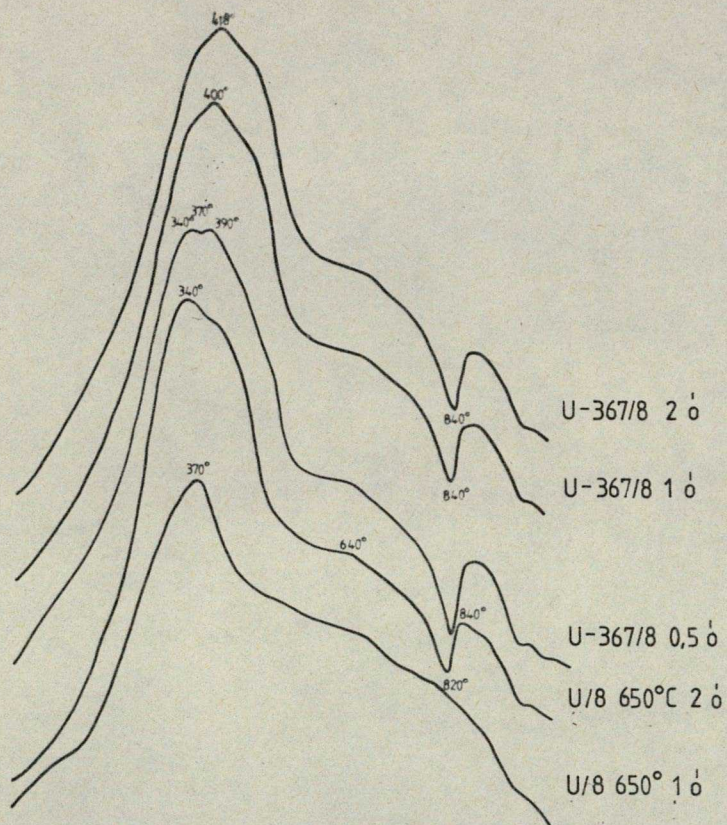
28. ábra Az U-367/8 minta különböző ideig pörkölt termékeinek diffraktogramjai

Az U-367/8 mintából előállított manganozitok diffraktogramját értékelve az U/8 $\varnothing < 0,20$ mm mintánál már csak 0,5, 1,0 és 2,0 órás pörköléseket végeztem. Az e mérések során kapott diffraktogramokon az MnO-ra vonatkozó csucok nem térnek el az előző mintákétól, mint az a 27. táblázatból látható.

A különböző ideig kezelt karbonátos ércekből előállított MnO derivatográfiás vizsgálata szerint a kezelési idő növelése az MnO stabilitását javítja. Ha ugyanis a pörkölést hosszabb ideig végeztem, az MnO oxidációja magasabb hőfokon következett be /29. ábra/. A derivatogram szerint a keletkezett termék csak 50 °C-ig stabil.

Az U-367/8 minta pörkölésekor az aktiv O % méréssel is kontrolláltam a stabilitás-pörkölés összefüggést. A 28. táblázatból látható, hogy az aktiv O tartalom csak kis mértékben csökken a pörkölési idő növelésével. Sőt, a 2,0 és 3,0 órás pörköléssel nyert MnO_x értékek már megegyeznek egymással, ami alátámasztja a derivatográfiás vizsgálat eredményét.

A 20 napig tartó tárolás közben a mintáknál a színváltozás mellett az aktiv O tartalom is változott. Legerőteljesebben a 0,5 órán, legkevésbé a 3,0 órán át kezelt minta MnO_x értéke nőtt, de még a 3,0 órás pörköléssel sem sikerült stabilis manganozidot előállítani.



29. ábra Az U-367/8 minta különböző ideig pörkölt termékeinek DTA felvételei

28. táblázat

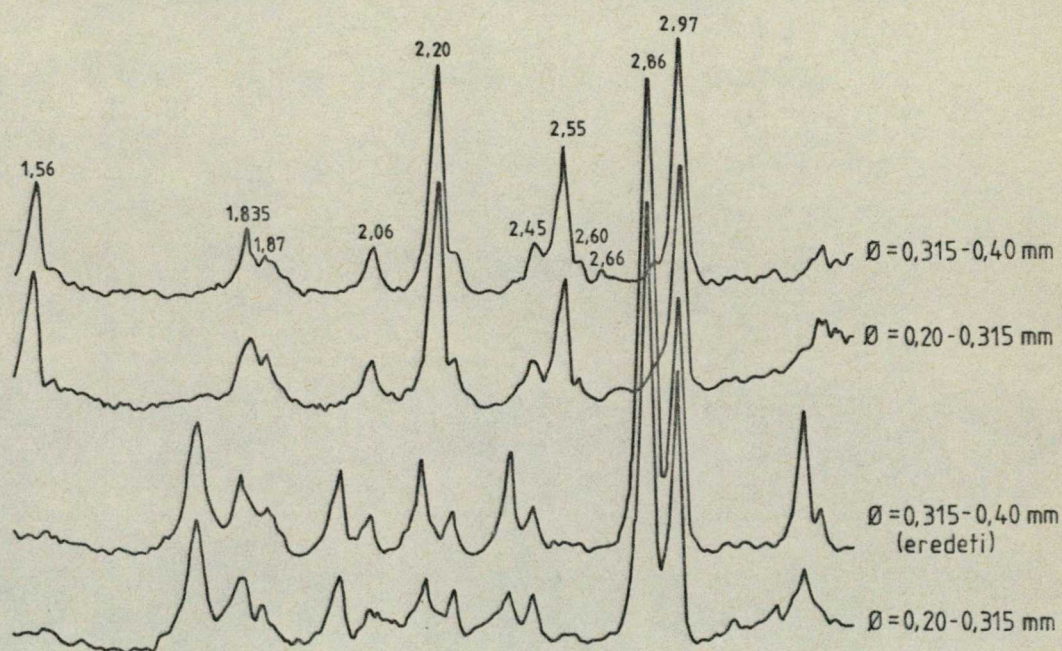
Az U-367/8 minták aktiv O %-a pörkölés és tárolás után

Pörkölési idő /óra/	MnO	Aktiv O	MnO	Mn	O	x
	a pörkben		az MnO _x -ben			
	%					
<u>Közvetlenül pörkölés után</u>						
0,5	48,27	0,57	98,83	76,55	23,45	1,051
1,0	50,37	0,49	99,04	76,72	23,38	1,049
1,5	50,60	0,42	99,18	76,82	23,18	1,036
2,0	51,17	0,40	99,22	76,82	23,14	1,033
3,0	51,31	0,40	99,23	76,86	23,14	1,033
<u>20 napos tárolás után</u>						
0,5	47,92	2,83	94,42	73,14	26,86	1,261
1,0	48,95	2,06	95,96	74,33	25,67	1,186
1,5	50,21	1,66	96,80	74,98	25,82	1,150
2,0	50,83	1,58	96,98	75,12	24,88	1,137
3,0	50,99	1,43	97,27	75,34	24,66	1,124

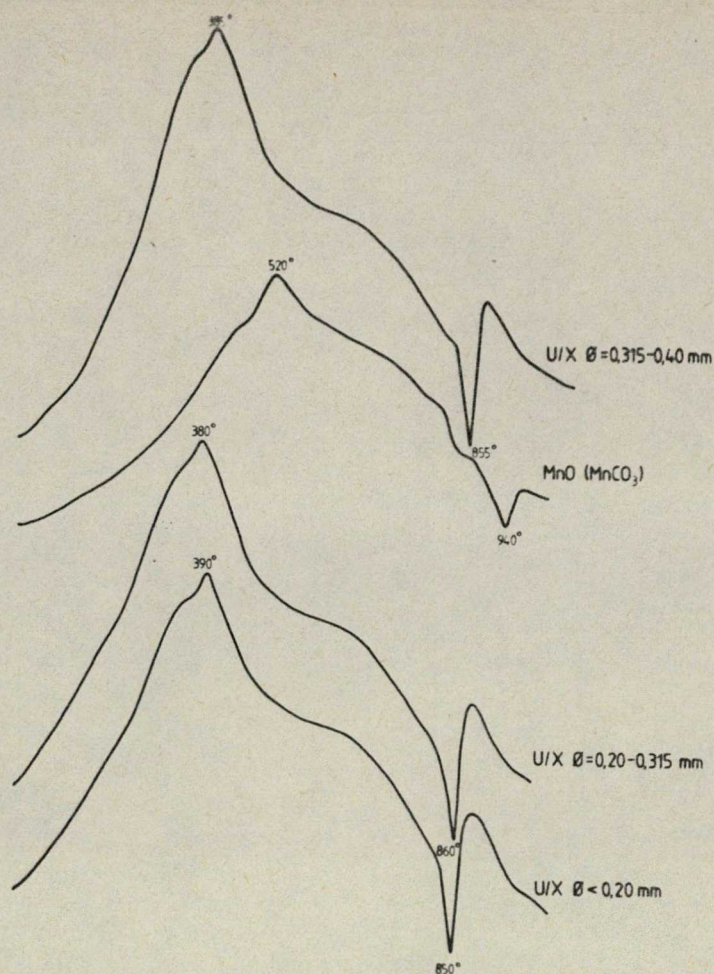
pörkölési hőmérséklet 650 °C

Megvizsgáltam azt is, hogy a szemcseméret változása befolyásolja-e a manganozit keletkezését és stabilitását. Erre az U/X minták különböző szemcseméretű frakcióit használtam. A pörkölést 650 °C-on 1,0 órán át végeztem. A különböző szemcseméretű minták pörkölési vesztesége csaknem megegyezett, 20,27, 20,62 és 20,75 % volt. A pörkök színét a szemcseméret változá-

sa nem befolyásolta. Az előállított manganozit a röntgen felvételek alapján alig különbözött egymástól. A 30. ábrán a két durvább frakcióju minta és a belőlük előállított manganozit diffraktogramját ábrázoltam. A pörkökben a derivatográfiás vizsgálat alapján sem mutatkozott számottevő különbség. Az oxidációt jelző exoterm csucs 390, 380, 385 °C-nál jelent meg /31. ábra/. Tehát a durvább frakcióból ugyanugy előállítható az MnO , mint a finomabb frakcióból és még a stabilitásban sincs lényeges különbség.



30. ábra A 650 °C-on pörkölt U/X minta durvább frakcióinak diffraktogramjai



31.-ábra A különböző szemcseméretű U/X mintából és a p.a. MnCO₃-ből előállított MnO DTA felvételei

A kapott eredményeket figyelembe véve a szemcsemérettel nem foglalkoztam tovább, hiszen a durvább frakciók ipari méretekben kifejezetten előnyösek.

A három alkalmazott módszerrel végzett vizsgálatok eredményeiből kitűnik, hogy a manganozit stabilizálásában - az irodalomban leirtaknak megfelelően - a pörkölési hőmérsékletnek és a kezelési időnek jelentős szerepe van. A stabilitás szempontjából a 650 °C-on 2 órán át végzett pörkölés mutatkozik optimálisnak.

A gazdaságosság szempontjából ez azonban a többi pirometallurgiai eljáráshoz viszonyítva nem kedvező. Azt is meg kell jegyezni, hogy az így dúsított termék még a legjobb érc esetén is csak 60 % manganozidot tartalmaz. A redukáló pörköléssel csak az érc CO_2 tartalma távozik el, és a mangán mellett a többi komponens is feldusul. A nyert termék emiatt még a technikai minőséget sem éri el.^{8/}

3.3. A CO_2 áramban pörkölt minták kénsavas oldása

A termék minőségének további javítását hidrometallurgiai eljárással próbáltam meg. Mivel a korábbi dúsítási kísérletekben az oldás szempontjából a híg H_2SO_4 -et találták a legszelektivebbnek, én is ezt alkalmaztam. Az oldási kísérleteket 1n, 0,1n és 0,01n H_2SO_4 oldattal végeztem. 10 perc intenzív keverés után leszűrtem az anyagot, amelyből 100 ml-es törzsoldatot készítettem. A törzsoldatból meghatároztam a H_2SO_4 tartalmat és Volhard-Wolff szerint a mangánt.

8/ A NEVIKI /1965/ szerint pl. a tápliszthez használható adalékanyagoknak minimum 80 % MnO -t kell tartalmaznia és meghatározott az egyéb komponensek lehetséges maximuma is.

Az oldás szelektivitásának megállapítására atomabszorpciós módszerrel mértem a Ca, Mg, Fe, Co és Ni mennyiségét. Az eredményeket a 29. és a 30. táblázat tartalmazza.

A 29. táblázatból látható, hogy a kioldódott Mn a H_2SO_4 koncentrációjától és mennyiségétől függ. Jobb kihozatal többszörös H_2SO_4 felesleg esetén érhető el. A 32. ábrán a $\frac{[H_2SO_4]}{[MnO]}$ mol-arányának függvényében ábrázoltam az Mn kihozatal %-os értékét és a törzsoldatban lévő H_2SO_4 koncentrációt. Ötszörös kénsav felesleg esetén a mangán 90 % felett kioldódik, de oldatba megy át a pörk Ca és Ni tartalma, sőt egy kevés Fe, Co és Mg is /30. táblázat/. Ez az $MnSO_4$ oldat szennyesebb, mint a szulfatizáló pörkölés után nyert vizes oldat volt. Az oldást H_2S fejlődés kísérte. A kioldott mangánt Na_2CO_3 felesleggel teljesen le lehetett választani. A kapott viszkózus, kolloidális csapadékot azonnal nem lehet szűrni, de mivel percek alatt jól ülepszik, tisztáját leöntve már szűrhetővé válik. A szárítás után kapott puderfinomságu anyag a röntgen felvétel szerint tiszta $MnCO_3$, amelyből újbóli redukáló pörköléssel stabilis és jó minőségű MnO állítható elő.

Az oldási maradék vizsgálata révén az is ellenőrizhető, hogy mennyire oldódott ki a mangán a kiin-

dulási anyagból. A röntgen diffraktogramok alapján a visszamaradt szilárd fázis tulnyomórészt $\text{CaSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ volt.

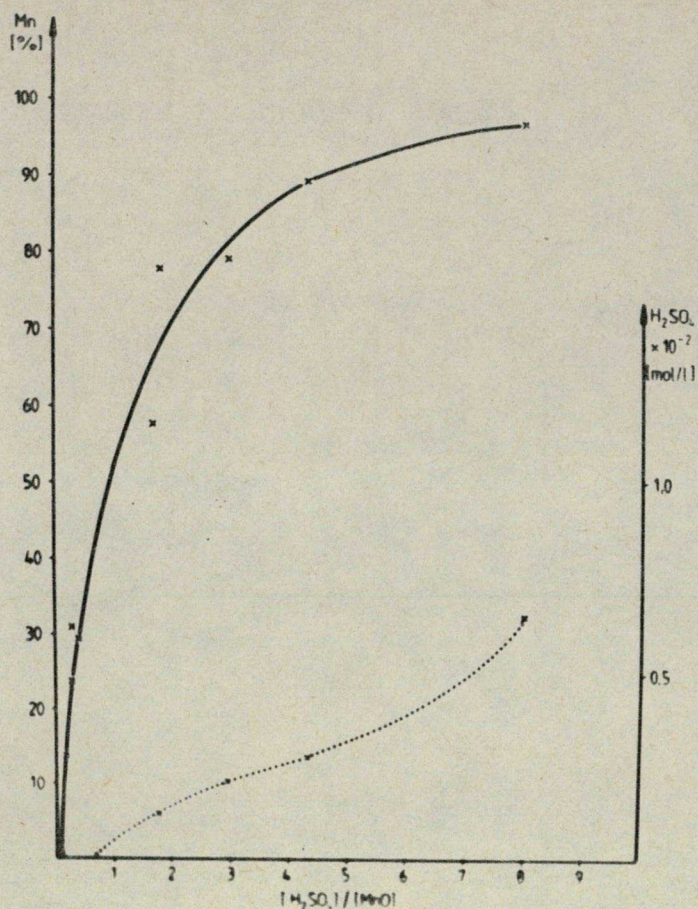
29. táblázat

A karbonátos mangánérc pörkölésével nyert manganozitok kénsavas oldásának eredményei

Hőmérséklet °C	A pörk súlya mg	H_2SO_4 MnO	Az oldat		Kieldott Mn a pörk Mn tartal- mának %-ában
			Mn tartalma 10^{-2} mol/l	H_2SO_4	
<u>oldószer 1n H_2SO_4</u>					
600	307,1	4,35	1,47	0,28	89,87
650	314,1	3,03	1,72	0,21	79,16
675	564,7	1,70	2,24	-	57,73
700	519,7	1,80	2,87	0,12	78,65
750	297,8	8,03	1,62	0,65	97,32
<u>oldószer 0,1 n H_2SO_4^x</u>					
600	371,8	0,35	0,54	-	29,43
650	603,8	0,20	0,45	-	13,93
675	415,4	0,30	0,69	-	24,16
<u>oldószer 0,01 n H_2SO_4^x</u>					
600	350,7	0,0029	0,011	-	0,01
650	910,0	0,0010	0,025	-	0,50
675	381,4	0,0025	0,016	-	0,77
700	380,60	0,0019	0,033	-	0,01

U/X minta $\varnothing < 0,20$ mm

x: higabb oldattal a rossz Mn kihozatal miatt nem végeztem el a kísérleteket 750 °C-on pörkölt mintákkal



32. ábra A Mn kihozatal és a H₂SO₄ tartalom a $\frac{[H_2SO_4]}{[MnO]}$ mol-arány függvényében.

30. táblázat

A pörkök ln H₂SO₄-es oldatából AAS-sel mért fémtartalom

Hőmérséklet °C	Ca	Mg	Fe	Co	Ni
	ppm				
600	23,0	0,002	0,13	0,11	0,96
650	32,0	0,005	0,13	0,08	1,22
675	32,1	0,005	0,14	0,17	0,66
700	25,8	0,005	0,11	0,09	1,68

Lehetőség volt arra is, hogy titrimetriásan kapott eredményeket kontrolláljam röntgen spektroszkópiai analizissel is. A kiindulási anyag, a pörk és az oldási maradék Ca, Mn és Fe tartalmát azonos kísérleti körülmények között MoK α gerjesztéssel Si lapra helyezve mértem. A mérési körülmények az alábbiak voltak: /B = 1,0 mm, t = 100 sec, V = 0 - 8 KeV, x = 1/100, y = 1/50, He = 1,5 mbar/.

Mivel a röntgen spektrumon megjelenő csucok a mintában lévő elemek koncentrációjával arányosak, ezzel a módszerrel a pörk oldásával járó változást meg lehet állapítani. A változások jellemzésére a pörkben és az oldási maradékban a Ca α , Mn α és Fe α csucok mm-ben mért magasságait vetettem össze.

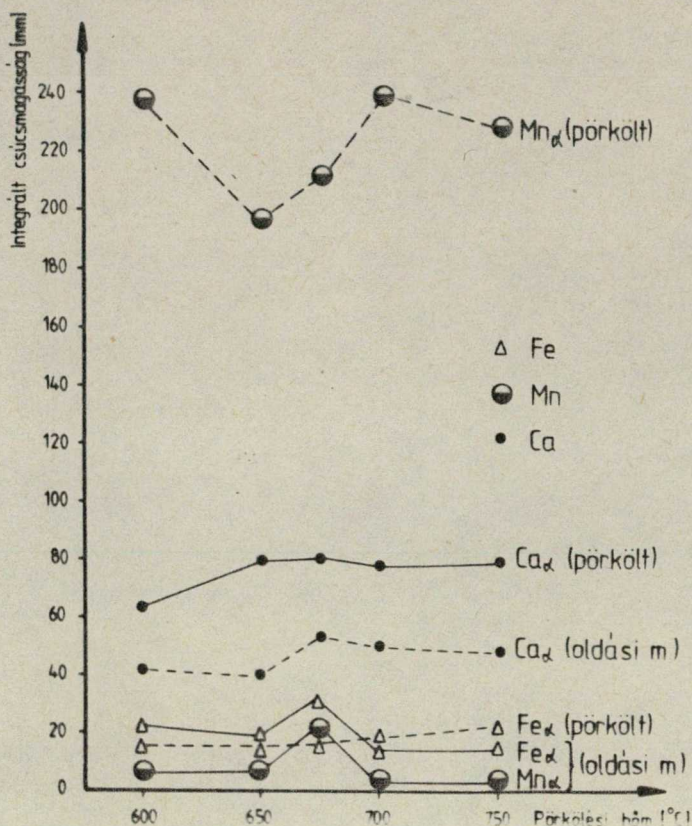
31. táblázat

A pörkölt minták és az oldási maradékok röntgen spektroszkópiai analizátorral végzett vizsgálatának eredményei

Hőmérséklet °C	Pörkölt minták			Oldás utáni maradékok		
	Ca α	Mn α	Fe α	Ca α	Mn α	Fe α
				mm		
600	63	237	16,4	41	6	22,0
650	79	196	17,9	40	6	19,0
675	80	211	16,5	53	22	31,5
700	78	239	19,0	53	3	14,5
750	80	228	23,8	48	3	15,0
eredeti minta	21	170	25,0			

U/X $\varnothing < 0,20$ mm

oldás: ln H₂SO₄ -gyel



33. ábra A csucsmagasság és a pörkölési hőmérséklet összefüggése

Figyelembe kellett venni, hogy az Fe_{α} csucs tartalmazza az Mn_{β} -t is. Mivel az $Mn_{\beta} = Mn_{\alpha} : 6,3$, ez utóbbi értéket az Fe_{α} csucs magasságából levontam.

A 31. táblázatból és a 33. ábrából jól látható, hogy az Mn tartalom a pörkölés során dusul, a H_2SO_4 -gyel történő oldás után pedig minimálisra csökken. Legnagyobb koncentrációban 675 °C-on pörkölt minta oldási maradékában található, összhangban a titrimetriás mérések eredményével. Leolvasható az is, hogy az oldási maradékban a Ca vált uralkodóvá.

4. Az eredmények értelmezése, következtetések

A dolgozat első fejezetében - a bevezetőben említett célkitűzéseknek megfelelően - rendszeres és értékeltem az irodalomban fellelhető, a karbonátos mangánércek dúsítására irányuló hazai kutatásokat. Az elmúlt mintegy husz évben 8-10 kutatóhelyen számos eljárással próbálkoztak, de a kísérletek az eddigiek során kevés gyakorlati eredménnyel párosultak. A komplex hasznosítás szempontjait leginkább az a hig savas dúsítási eljárás vette figyelembe, amely a mangán kinyerését és feldolgozását többkomponensű műtrágya gyártásával kapcsolta össze.

A dolgozat további részében két pirometallurgiai eljárással foglalkoztam. Alap kutatás szintjén tanulmányoztam a karbonátos mangánércek MnO_2 jelenlétében történő pirites pörkölését és a CO_2 áramban végzett redukáló pörkölést. Ezeket a kísérleteket azért végeztem, hogy az irodalomban nem kellően tisztázott folyamatok jobban megismerhetők és - kedvező eredmények esetén - a gyakorlati eljárások számára is hasznosíthatók legyenek.

Elsőként megvizsgáltam, hogy a szulfatizáló pörkölések energiaigénye csökkenthető-e, ha az MnO_2 elősegíti a pirit hőbomlásakor az $\text{SO}_2 \xrightarrow{\text{MnO}_2} \text{SO}_3$ konverziót. A kísérlet alapját a pirit hőbomlásának tanulmányozása jelentette különböző MnO_2 koncentráció mellett a pörkölési hőmérséklet, pörkölési idő és szemcseméret függvényében.

A természetes kaukázusi barnakővel kevert pirit hőbomlása ugyanugy ment végbe a hőmérséklet és a pörkölési idő függvényében, mint a tiszta pirité. 300-375 °C-on az MnO_2 %-os növekedése fordított arányban állt az eltávozott SO_2 mennyiségével. Ennek oka, hogy a felületen és annak közvetlen közelében kevesebb FeS_2 disszociált. Magasabb hőmérsékleten az MnO_2 oxidatív hatása érvényesült. Az eltávozó SO_2 mennyisége nőtt és megszűnt az S kiválás. Az eltávozó SO_2 szempontjából a szemcseméret változása nem játszott meghatározó szerepet.

A röntgen diffraktometriás vizsgálat szerint a pörkökben a hőmérséklet növelésével csökkent a pirit és nőtt a vas/III/oxid aránya, de emellett mangánszulfát, mangánoxidok és vasszulfát is megtalálható volt. Ezeket amég részben átmeneti fázisokat kvantitatív ingénnyel nem lehet azonosítani.

A hőbomlás teljességének és az MnO_2 szerepének a megállapítását a pörkök vizes oldása után az oldatból meghatározott Mn koncentráció segítette. Ha a pörkölés folyamán az $\text{MnO}_2 + \text{SO}_2 \longrightarrow \text{MnSO}_4$ reakció lejátszódik, a mangán kvantitatíve kioldható. De az MnO_2 nem alakul át teljesen MnSO_4 -gyé, ugyanis az oldatba ment Mn tartalom fordított arányban állt az MnO_2 koncentrációval. Adott MnO_2 tartalom mellett a kioldható Mn tartalom a pörkölési hőmérséklettől és időtől függ.

A pirit hőbomlásának tanulmányozásakor nyilvánvalóvá vált, hogy a vizsgált hőmérséklet-intervallumon belül a függő változók mellett nagy szerepe van annak is, hogy mekkora felületen érintkezik a minta az átáramló levegővel. Ez a megállapítás azért lényeges, mert megfelelően vékony réteg esetén a kezelési idő lerövidíthető.

A karbonátos mangánércet szulfatizáló pörkölését a pirit hőbomlásakor szerzett tapasztalatok alapján végeztem el, és felhasználtam azokat a kutatási eredményeket /JATE 1981/, amelyek a pirit - karbonátos érc keverési arányára vonatkoztak. A karbonátos érc dusicítása szempontjából elsődleges cél, hogy a pörkölés után minél tökéletesebben oldódjon ki az érc Mn tartalma. A pirit és a karbonátos mangánérc 1:1 ará-

nyu keverékéhez azért adtam növekvő koncentrációban MnO_2 -t is, hogy tanulmányozzam, vajon a katalitikus hatás következtében lehet-e csökkenteni a pörkölési hőmérsékletet vagy a kezelési időt.

A karbonátos mangánércek MnO_2 melletti pirites pörkölésekor megállapítottam, hogy azonos kezelési időn belül a hőmérséklet változásától, a pörkölési hőmérséklet állandósága mellett a kezelési időtől, a pörkölési hőmérséklet és a kezelési idő állandósága mellett az MnO_2 tartalomtól függ az Mn kihozatal. Befolyásolja az is, hogy mekkora felületen érintkezik a szilárd fázis az átáramló levegővel /rétegvastagság/. Ez lehet a magyarázata annak, hogy még laboratóriumi körülmények között is eltérő eredmények adódtak a kihozatalra.

Az elvégzett kísérleteket alapul véve legjobb Mn kihozatalt /89,17-93,77 %/ 550 °C-on 40 perces pörkölés után kaptam, MnO_2 -t nem tartalmazó mintákból. Ez lényegesen jobb eredmény, mint a korábbi kísérleteké volt.

A kísérletek során azt tapasztaltam, hogy MnO_2 jelenlétében sem a kezelési idő, sem a pörkölési hőmérséklet nem csökkenthető. Sőt, az MnO_2 kihozatal-csökkentő hatása. Ezért a pirites pörkölés csak max.

2-3 % MnO_2 tartalmu ércek esetén javasolható.

A pörkök oldás után könnyen szűrhetőek voltak.

A szüredék az Mn mellett Ca-t és Fe-t is tartalmazott. Az oldat tisztasága szempontjából az 550°C pörkölési hőmérséklet előnyös, mert ekkor Fe már nem volt a szüredékben.

A komplex hasznosítást figyelembe véve nem lehet elhanyagolni a piritfelesleg miatti SO_2 emissziót, amivel korábban nem foglalkoztak. Megkötése környezetvédelmi és gazdaságossági szempontból is fontos, mert további eljárásokat tesz szükségessé.

A kilodás után visszamaradt pörk kohászati vagy egyéb célokra történő alkalmazhatóságának kérdése további vizsgálatokat igényel.

A másik pirometallurgiai eljárással - CO_2 áramban végzett dusicítás - kapcsolatos kutatási eredményeket a dolgozat 3. fejezetében irtam le. A vizsgálatok célja annak megállapítása volt, hogy milyen körülmények között keletkezik megfelelő tisztaságu és stabilis MnO . A hőmérséklet növelésével - 1 órás kezelés mellett - a karbonátos mangánércben feldusult a mangán és mind a röntgen, mind a DTA felvételek alapján manganzot keletkezett. Pörkölés után a minták aktiv O tartalma 0,5 % alatti, oxidációs fokuk pedig $\text{MnO}_x = 1,05$ körül volt. Azt is tapasztaltam, hogy ez a man-

ganozit még nem stabilis, mert a mintáknak rövid időn belül a színük, később oxidációs fokuk is változott. Bár a röntgen egyértelmű változást nem mutatott ki, a TG görbéken a súlynövekedés %-a kisebb volt.

Ha a kezelési idő változtatása mellett vizsgáltam a manganozítot, a 0,5 és 3,0 órás pörkölés eredményeként kapott pörkben a manganozit $MnO_{1,051}$ és $MnO_{1,033}$ képlettel volt jellemezhető. Tárolás alatt a 0,5 órás kezeléssel nyert manganozit oxidálódott gyorsabban $/MnO_{1,26}/$, mint a 3,0 órás kezeléssel előállított minta $/MnO_{1,12}/$.

A szemcseméret nem befolyásolja az MnO keletkezését, ezért nincs szükség az érc finom pörkölésére. Ez az ipari alkalmazás szempontjából kifejezetten előnyös.

A CO_2 áramban kezelt karbonátos ércekből csak erősen szennyezett manganozit állítható elő, amelynek MnO tartalma max. 60 %. Továbbá az MnO nem a szükséges mértékben stabilis. Ennek ellenére a CO_2 áramban végzett redukciós pörkölésnek lehet létjogosultsága, ugyanis a manganozítból a mangánra számított ötszörös H_2SO_4 felesleggel 90 % feletti hatásfokkal kioldható a mangán. Ez ráadásul jól szűrhető, szemben a nyers érc savas kezelése után keletkező zaggal. Az oldás-

hoz 0,5 óráig tartó, 700 °C-on végzett pörkölés is elegendő, mert nem lényeges, hogy a manganozit hosszabb ideig stabilis legyen. A kénsavas MnSO_4 oldatból NaCO_3 -mal közel kvantitativ leválasztott MnCO_3 rövid ideig tartó ülepités után könnyen szűrhető. Ebből az MnCO_3 -ból a minőségi követelményeknek megfelelő manganozit már 1,0 órás 650 °C-on végzett redukáló pörköléssel előállítható.

Mind a pörkölés, mind az oldás során bekövetkezett változások kvantitativ igényel követhetők lennének a röntgen spektroszkópai analizátorral történő mérésekkel. Ezt bizonyítja az a néhány mérés, amelyeket a CO_2 áramban történt pörkölések kapcsán végeztem. Ennek azonban feltétele, hogy megfelelő kalibrációs görbék álljanak rendelkezésre.

Összefoglalás

1. A karbonátos mangánérccek dusicálására irányuló pirometallurgiai eljárások közül a pirit jelenlétében történő szulfatizáló pörkölés lefolyását a pirit hóbomlása határozza meg. A pirit hóbomlása a pörkölési hőmérséklettől, a pörkölési időtől valamint a levegővel érintkező felület nagyságától függ.
2. A kísérletek alapján az állapítható meg, hogy a karbonátos mangánérc pirites pörkölésekor a legkedvezőbb - az irodalomban közöltekénél jobb - eredményt az 550°C hőmérsékleten 40 percig tartó kezelés biztosította, ha a szilárd fázis nagy felületen érintkezett a levegővel.
3. Az MnO_2 jelenlétében végzett pörkölés a kihozataalt kifejezetten rontotta az előzőekhez képest, az MnO_2 oxidatív hatása miatt. Ez azért lényeges, mert a nyers barna-fekete karbonátos mangánérc általában tartalmazhat kisebb-nagyobb mértékben MnO_2 -t is. A pörkölés céljára ezért a lehető legkisebb MnO_2 tartalmu érceket célszerű felhasználni.

4. A karbonátos mangánérccek CO_2 áramban történő redukáló pörkölése során 650°C -on már 1,0 órás kezelés mellett manganozittá / MnO -vá/ alakulnak. Ez a manganozit azonban nem stabilis. A stabilitás fokozható a kezelési idő növelésével. Az elvégzett kísérletek alapján a 650°C -on 3,0 órán át pörkölt minta bizonyult a legstabilabbnak, de a pörk közvetlen felhasználásra nem alkalmas, mert szennyezett.
5. A CO_2 áramban végzett redukáló pörköléssel nyert manganozit kénsavas oldást követő eljárásokkal a szükséges mértékben dusicitható, tisztitható és stabilissá tehető. Ezzel a nyers ércek hidrometallurgiai dusicitásakor jelentkező szűrési problémák is kiküszöbölhetők.

Irodalomjegyzék

- COLE, W.F., CROOK, D.N. /1966/: A note on the examination d.t.a. equipment. - Am. Mineralogist, 51, 499-502. /In Diff. Therm. Anal. Ed. SMYKATZ-KLOSS 1974./
- CSEH-NÉMETH., I. KONDA, GY. GRASSELLY and Z. SZABÓ /1980/: Sedimentari manganese deposits of Hungary. /In Geology and Geochemistry of manganese II. 199-224. Ed. VARENTSOV-GRASSELLY 1980./
- FEKETE L., BÓDI D. /1962/: Karbonátos mangánérc gazdaságos feldolgozása. - Fémipari Kutató Intézet. Összefoglaló jelentés.
- FEKETE L. /1964/: Karbonátos mangánérc gazdaságos feldolgozása. Mangánelektrolízis. - Fémipari Kutató Intézet. 1963-64. évi zárójelentés.
- FEKETE S., HORVÁTH A., SZABÓ I., SEVER J. /1965/: Eljárás oxidos és karbonátos mangánércek valamint mangántartalmu dusitási meddőök és középtermékek feldolgozására. - Szabadalmi leírás 151552.
- FEKETE S. /1967/: A szegény mangánércek hidrometallurgiai feldolgozására kikísérletezett urkúti eljárás és annak gazdaságossága. - A mangánérc termelés, dusítás, mangánötvözet gyártás, felhasználás kérdései. Konferencia Gyenesdiás 47-66.

- FORBÁTH R. /1983/: Egy érc, amelyet kétszer fedeztek fel. Az urkuti mangán. - Élet és Tudomány XXXVIII., 32. 995-997.
- FORGÁCS T.K. /1981/: Környezetvédelem és közgazdasági eszköztára. Közgazdasági és Jogi Könyvkiadó.
- FRENZEL, G. /1980/: The manganese ores minerals. In Geology and Geochemistry of manganese I. 25-157. Ed. VARENTSOV-GRASSELLY.
- GATTOW, G. /1960/: Charakterisierung der Einzelne Braunsteinarten. Batterien 15.5.
- GRASSELLY, GY. /1953/: Ásvány és ércelemzési módszerek. Akadémiai Kiadó.
- GRASSELLY, GY., E. KLIVÉNYI /1956/: Concerning the thermal properties of the manganese oxides of higher valencies. - Acta Miner. Petrogr. IX. 15.
- GRASSELLY GY. /1963/: Megjegyzések az urkuti karbonátos mangánércek hidrometallurgiai dúsítására Fekete Sándor főmérnök és munkatársai által kidolgozott eljáráshoz. Kézirat, Szeged.
- GRASSELLY GY. /1977/: Kutatási irányok és eredmények a mangán geokémiájában. MTA X. Oszt. Közl. 10. 225-237.
- HEWETT, D.F. /1966/: Stratified deposits of the oxides and carbonates of manganese. - Econ. Geol. 61. 431-461.

HOLLÓ T-NÉ /1967/: Az urkuti karbonátos mangánérc salétromsavas feltárása. - A mangánérc termelés, dusitás,... Konferencia Gyenesdiás. 67-74.

HORVÁTH A., KALMÁR E., PÓCZE L. /1967/: Az urkuti mangánérc feldolgozása FeMn gyártásra alkalmas művi ércekre, valamint fém Mn és Mn vegyületek előállítására alkalmazott $MnSO_4$ oldatra. - A mangánérc termelés, dusitás,... Konferencia Gyenesdiás. 75-92.

HUTTON, I.T., S.M. ELLIOTT /1980/: An accurate XRF method for the analysis of major and trace elements using one glass disc. - Chemical Geology, 29. 1-11.

JATE Ásvány- kőzettani Tanszékén folytatott kutatások eredményei /1966/: Mesterséges ill. aktivált természetes barnakövek összehasonlító vizsgálata I. - Kézirat, Szeged.

JATE Ásvány- Kőzettani Tanszéke /1968/: Mesterséges ill. aktivált természetes barnakövek összehasonlító vizsgálata II. - Kézirat, Szeged.

JATE Ásványtani, Geokémiai és Kőzettani Tanszék vizsgálatai /1981/: Gyenge minőségű karbonátos mangánércek dusítására irányuló előzetes kutatások. - Kézirat, Szeged.

- KEADING, L., O.BROCKAMP, H.HARDER /1983/: Submarin
- Hydrothermale Entstehung der sedimentären Man-
gan. - Lagerstätte Urkut/Ungarn. - Chem. Geol.
40. 251-268.
- KAPOLYI L. /1981/: Ásványi nyersanyag és energiapolí-
tikánk alapjai. - Kossuth Könyvkiadó.
- KOCH S., SZTRÓKAY K. /1967/: Ásványtan. - Tankönyvki-
adó.
- KOPP, O.C., P.F.KERR /1958/: DTA of Pyrite and Marca-
site. - Am. Mineralogist, 43. 1079-1097.
- MAUREL, C. /1964/: Types de reactions d' oxidation
observés au cours de l' analyse thermique diffe-
rentielle, dans l' air, de minéraux sulfurés et
arseniés de Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ag et Pb. - Bull.
Soc. Franc. Mineral. Cryst, 87. 377-385. In Diff.
Therm. Anal. Ed. SMYKATZ-KLOSS 1974.
- MÓCSY Á., PÉNTEK I. /1982/: Eljárás kétértékű mangán
oxidját tartalmazó érc redukálására. - Szabadal-
mi leírás 177050
- NEMECZ E. /1960/: Az urkuti karbonátos mangánérc ás-
ványtani vizsgálatáról. - VVE Kézirat, Veszprém.
- NEVIKI /1965/: Tanulmány a mangánvegyületek hazai nyers-
anyagalapon történő előállításáról. - Kézirat,
Veszprém.

- PAULIK F., PAULIK J. /1963/: Termoanalízis. - Műszaki Könyvkiadó.
- PAULIK J. /1973/: Bibliography of derivatographie analysis. - MOM, 45-57.
- PESTY L. /1962/: Akkumulátorok, elemek. - Műszaki Könyvkiadó, 389-421.
- PILTER, P. /1967/: A mangánfelhasználás lehetőségei a kohászatban. - A mangánérc termelés, dúsítás,... Konferencia Gyenesdiás, 19-46.
- PUCH, J., HORVÁTH J., BENYÓ T. /1968/: Eljárás mangán-szulfát előállítására. - Szabadalmi leírás 155064
- PUCH J., PÉNTEK I. /1981/: Hidrometallurgiai eljárás gyenge minőségű, főleg karbonátos mangánércek mangántartalmának kinyerésére. - Szabadalmi leírás 175850
- SCHUCK E. /1971/: A mangánkarbonát termikus disszociációja széndioxid atmoszférában. - Diplomadolgozat JATE, Szeged.
- SEBŐK P. /1981/: Gyenge minőségű mangánkarbonátos ércék dúsítása. - Diplomadolgozat JATE, Szeged.
- SMYKATZ-KLOSS, W. /1974/: Differential Thermal Analysis Application and Results in Mineralogy, 25-31. - Springer-Verlag Berlin, Heidelberg- New York.

- SWAMY, M.S.R., T.P. PRASAD /1980/: Thermal analysis of iron/II/-sulphate. - Journal of Thermal Analysis, 19. 297-304.
- SZANDTNER A. /1967/: A bakonyi mangánércék bányászata és fizikai dúsítása, - A mangánérc termelés, dúsítás,... Konferencia, Gyenesdiás, 7-12.
- SZTRÓKAY K., GRASSELY GY., NEMECZ E., KISS J. /1971/: Ásványtani praktikum I-II. - Tankönyvkiadó.
- VARENTSOV, I.M., GY.GRASSELY /1980/: Geology and Geochemistry of Manganese I-II-III. - Akadémiai Kiadó.

Ezuton mondok köszönetet dr. Grasselly Gyula
akadémikus, tanszékvezető egyetemi tanárnak a disz-
szertáció témájának kijelöléséért, a munka irányítá-
sáért és azért, hogy megteremtette számomra a munka-
végzés feltételeit.

Köszönetet mondok a Tanszék munkatársainak is
a munkám során felmerült problémák megoldásában
nyújtott segítségükért.