

ODPADY PRZEMYSŁOWE ZAWIERAJĄCE MANGAN I ICH PRZETWARZANIE  
NA PREPARATY MANGANOWE  
UŻYTECZNE W PRODUKCJI ROŚLINNEJ I ZWIERZĘCEJ

T. Wolski

Zakład Chemii Nieorganicznej i Analitycznej Akademii Medycznej  
w Lublinie

Mangan jest pierwiastkiem zaliczanym do tzw. metali ciężkich, nie występującym w stanie wolnym. W przyrodzie występuje w ponad 150 minerałach, a ilość jego w stosunku do masy skorupy ziemskiej wynosi 0,09%. Przemysłowe znaczenie ma eksploatacja złóż występujących pod postacią następujących minerałów:

- piroluzytu -  $MnO_2$  o zawartości około 63% Mn, który jest najważniejszą rudą,
- manganitu -  $MnO(OH)$  o zawartości około 62% Mn,
- psylomelanu, który jest koloidalną postacią uwodnionego dwutlenku manganu o zawartości 45-60% Mn.

Z punktu widzenia zużycia rozróżnia się rudy manganu mające zastosowanie w metalurgii żelaza oraz zużywane poza metalurgią. Mangan zajmuje trzecie miejsce po glinie i żelazie, jeżeli chodzi o światowe wydobycie surowców mineralnych tego pierwiastka. W 1974 r. światowe wydobycie surowców mineralnych zawierających mangan szacowano na około 10 milionów ton/rok w przeliczeniu na czysty metal, zaś w roku 2000 ma ono wynosić około 18 milionów ton/rok. Ogromna

większość tej produkcji jest zużywana do celów metalurgicznych, tylko około 5-10% znajduje zastosowanie poza metalurgią do produkcji szerokiego asortymentu produktów. Grupa tych produktów ma dwojakie zastosowanie - do produkcji suchych ogniw galwanicznych oraz chemikalia. Te zastosowania pochłaniają w świecie około 1150 tys. ton/rok rudy, z czego 900 tys. ton przypada na kraje zachodnie, 200 tys. ton na ZSRR i 50 tys. ton na ChRL. Do najważniejszych producentów rudy nadającej się do przetwórstwa chemicznego należą: Republika Południowej Afryki, Maroko i Australia, zaś do produkcji ogniw - Meksyk, Gabon i Ghana [3, 5, 7].

#### ODPADY PRZEMYSŁOWE ZAWIERAJĄCE MANGAN

Nieznana jest proporcja w jakiej mangan przechodzi bezpośrednio do środowiska przyrodniczego. Szacuje się, że huty żelaza w USA wprowadzają rocznie do powietrza atmosferycznego około 32 tys. ton manganu. Ponadto w wyniku spalania węgla dostaje się do atmosfery około 7 tys. ton tego metalu w skali światowej. Innym źródłem zanieczyszczeń manganem jest spalanie benzyn wysokooktanowych i olejów opałowych, które po spaleniu zawierają pewne ilości  $MnO_2$ . Zawartość manganu w ściekach komunalnych i przemysłowych wynosi średnio około 200 ppm i jest niższa od średniej jego zawartości w litosferze. Jak podają niektórzy autorzy, roczny bilans zawartości manganu wynoszonego przez wszystkie rzeki ZSRR do basenów morskich wynosi około 46 tys. ton [7].

#### BILANS KRAJOWYCH POTRZEB MANGANU DO CELÓW NIEMETALURGICZNYCH

W Polsce poza metalurgią stosowane są następujące związki manganu: dwutlenek manganu w postaci naturalnej i syntetycznej, tlenek, węglan i siarczan manganawy oraz nadmanganian potasowy. Natu-

ralny dwutlenek manganu o zawartości minimum 87%  $MnO_2$  importowany jest z Gabonu, zaś elektrolityczny  $MnO_2$  sprowadza się głównie z Japonii, Grecji i Wielkiej Brytanii. Łącznie import ten wynosi około 5 tys. ton/rok do produkcji suchych ogniw i akumulatorów. Około 1 tys. ton/rok naturalnego dwutlenku manganu o zawartości około 84%  $MnO_2$  zużywa przemysł szklarski, ceramiczny i zapalczany. Ponadto importuje się około 2 tys. ton/rok tlenku manganawego, a także około 2 tys. ton/rok nadmanganianu potasu oraz niewielkie ilości węglanu manganawego. Blisko  $2/3$  importu  $MnO$  zużywa się na cele paszowe, zaś pozostałe ilości stosuje się głównie do produkcji ferrytów, podobnie jak i węglan manganawy. Głównym odbiorcą nadmanganianu potasowego jest przemysł farmaceutyczny, zaś niewielkie jego ilości zużywają zakłady wodociągowe i fermy kurcze. Nadmanganian potasu importuje się w 70% z drugiego obszaru płatniczego, zaś 30% stanowi import z krajów socjalistycznych.

Jedynym związkiem manganu produkowanym aktualnie w kraju jest siarczan manganawy, którego niewielkie ilości wytwarza się z importowanego  $MnO$ , a także przy produkcji hydrochinonu;  $MnSO_4$  stanowi przede wszystkim składnik nawozów ogrodniczych i sadowniczych. Tak więc w kraju poza metalurgią stosowano około 10 tys. ton/rok wysokoprocentowego dwutlenku manganu oraz związków manganu, które prawie w całości importuje się z drugiego obszaru płatniczego. Ponadto sprowadza się również duże ilości rud manganu niżej procentowych do celów metalurgicznych ze Związku Radzieckiego. W tej sytuacji wydaje się konieczne uruchomienie krajowej produkcji związków manganu.

## KRAJOWY BILANS ODPADÓW ZAWIERAJĄCYCH MANGAN

W kraju posiadamy dwa główne źródła odpadów zawierających  $MnO_2$ , tj. z przemysłu chemicznego - przy syntezie witaminy C i sacharyny oraz z przemysłu elektrochemicznego - przy produkcji suchych ogniw, które po wyczerpaniu stanowią bogate źródło dwutlenku manganu. Jednym z podstawowych utleniaczy stosowanych na skalę przemysłową, w niektórych reakcjach syntezy organicznej, jest nadmanganian potasu, który zarówno w środowisku kwaśnym, jak i zasadowym wykazuje silne właściwości utleniające. W środowisku zasadowym przechodzi on w dwutlenek manganu. Znaczne ilości tego związku powstają jako produkt uboczny w czasie syntezy witaminy C, sacharyny oraz w innych syntezach organicznych. Ilości odpadowego  $MnO_2$  z syntez organicznych kształtują się na poziomie kilkuset do tysiąca ton/rok, znaczna bowiem część importowanego nadmanganianu potasu w ilości około 2 tys. ton/rok jest zużywana na te cele. Odpadowy  $MnO_2$  w postaci uwodnionej zanieczyszczony jest solami nieorganicznymi, takimi jak chlorek potasu i amonu, a także żugiem potasowym oraz niewielką domieszką związków organicznych. Drugim, znacznie bogatszym źródłem  $MnO_2$  jest złom suchych ogniw galwanicznych typu R-6, R-14, R-20, 3R-12 i in., w których głównym składnikiem masy depolaryzacyjnej (około 55%) jest dwutlenek manganu. Ilości  $MnO_2$ , które zawarte są w złomie różnych typów suchych ogniw można wyliczyć z rocznego bilansu produkcji tego typu wyrobów. Z przeprowadzonych przez nas wyliczeń wynika, że ilości  $MnO_2$  zawartego w ogniwach wynoszą około 5,7-6,6 tys. ton/rok. Do produkcji związków manganu wykorzystuje się również odpadowe roztwory siarczanu manganawego z produkcji hydrochinonu [3, 7] .

ZAPOTRZEBOWANIE NA PREPARATY MANGANOWE W PRODUKCJI  
ROŚLINNEJ I ZWIERZĘCEJ

Fizjologiczno-biochemiczna rola manganu jest niezwykle ważna w żywieniu roślin i zwierząt. Podwyższa on bowiem aktywność szeregu enzymów, bierze udział w procesach fotosyntezy, przyczynia się do regulacji procesów oksydacyjno-redukcyjnych w komórkach i tkankach roślin oraz zwierząt. Od samego początku badań nad manganem zwrócono uwagę na skomplikowane zagadnienia przyswajalności manganu glebowego. Mangan jest obecny w glebie w postaci wielu chemicznych połączeń, w których występuje w różnych stopniach utleniania: Mn(II, III, IV, VII). W miarę podwyższania stopnia utlenienia od Mn(II) do Mn(VII) przyswajalność jego, jako odżywczej pierwiastka dla roślin i zwierząt, zmniejsza się. Dlatego czynniki wpływające na potencjał utleniająco-redukujący gleby mają duże znaczenie w przyswajalności manganu przez rośliny. Jednym z podstawowych czynników charakteryzujących stopień dostępności manganu jest pH gleby. Najbardziej korzystne z punktu widzenia przyswajalności manganu przez rośliny są gleby kwaśne i obojętne. Na przyswajalność połączeń manganowych wywiera również wpływ natlenienie gleby, jej charakterystyka, obecność w glebie innych jonów takich jak  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ , warunki klimatyczne (wilgotność), działalność mikroorganizmów itp. Niedobory manganu najczęściej obserwuje się na glebach bogatych w substancje organiczne, węglanowych i innych glebach mających odczyn zasadowy. Przeważalność manganu maleje w obecności fosforu i wapnia. Dlatego nierównoważone nawożenie fosforowo-wapniowe może spowodować niedobór przyswajalnego manganu u roślin i zwierząt. Mangan jest synergistą magnezu. Oba te pier-

wiastki uzupełniają się wzajemnie i zastępują. Mangan z magnezem stanowią także układ ochronny przed czynnikami teratogennymi i onkogennymi. Toksyczność manganu jest nieznaczna. Więcej manganu znajduje się w produktach zwierzęcych niż roślinach. Dzielne zapotrzebowanie wynosi 3-5 mg/kg. Niedobór manganu u roślin powoduje brak pigmentu zielonego, małą odporność na mróz, choroby oraz ich skarłowacenie. Mangan występuje w większych ilościach w trawach niż w roślinach motylkowych. Do roślin najbardziej wrażliwych na niedobór manganu należą: owies, pszenica, buraki, ziemniaki oraz niektóre trawy. Objawy niedoboru manganu pojawiają się najpierw w liściach najmłodszych w postaci jasnych i żółtych plamek między żyłkami; mogą też występować plamki brązowe. Jednym z najbardziej znanych objawów niedoboru manganu jest tak zwana szara plamistość zbóż. W sadach przy dużym niedoborze przyswajalnego manganu w glebie, na blaszkach liści mogą występować charakterystyczne objawy w postaci centkowanej chlorozy. Rośliny warzywne, podobnie jak okopowe, mają stosunkowo duże zapotrzebowanie na mangan. Do wrażliwych na jego niedobór należą: pomidor, szpinak, burak ćwikłowy oraz groch i fasola. Wykazują one także dużą tolerancję na nadmiar manganu [1, 2, 4, 11, 15].

Stwierdzono, że pobieranie manganu z soli manganawej zależy od formy jej anionu. Najlepiej pobierany jest mangan z  $Mn(NO_3)_2$ , a najgorzej z  $MnSO_4$ . Wykazano pewien antagonistyczny wpływ manganu na pobieranie cynku przez rośliny. Nawożenie manganem, zwłaszcza doglebowe, przyczynią się do wzrostu plonów buraków cukrowych oraz wzrostu zawartości cukru; w przypadku ziemniaków efekty wzrostu plonów były nieco niższe, ale zaobserwowano wzrost procentowej

zawartości skrobi. Inne rośliny uprawne, np. żubin pastewny, dawał wzrost plonów od 10 do 15%. Najwyższy przyrost plonów obserwowano w przypadku soi, przy czym mangan był stosowany jako  $MnSO_4$  oraz w postaci chelatu [9-11, 13-15].

Wpływ manganu w doświadczeniach polowych zależał w znacznym stopniu od warunków klimatycznych, wilgotności i nasłonecznienia. Zawartość manganu w ciele zwierząt i w mleku jest znacznie mniejsza niż w paszach. Rola manganu w przemianie materii polega między innymi na uaktywnieniu niektórych enzymów. Niedobór manganu może spowodować wiele zaburzeń i nieprawidłowości w funkcjonowaniu organizmu. Do zaburzeń tych należy zaliczyć zakłócenie funkcji rozrodczych, ograniczony wzrost i zniekształcenie kości, a także nieprawidłowości ruchów. Mogą też powstać zaburzenia w centralnym systemie nerwowym oraz zmniejszenie tolerancji w stosunku do glukozy. Pośród wszystkich pierwiastków śladowych przy manganie istnieje najmniejsza obawa toksycznego działania jego nadmiaru na zwierzęta [6].

W wielu krajach obserwuje się niedobór manganu, i tak np. w USA niedobór ten występuje w około 30 stanach, a ilość soli technicznych stosowanych w ostatnich latach do wzbogacenia nawozów mikroelementami wzrosła prawie dwukrotnie. Podstawowymi źródłami manganu dla celów rolniczych w USA są tlenek i siarczan manganawy. Coroczne potrzeby tych związków do produkcji nawozów, pasz oraz środków chwasto- i owadobójczych ocenia się w tym kraju na 27 tys. ton  $MnO$  i 73 tys. ton  $MnSO_4$ . Do nawożenia stosuje się najczęściej uwodnione siarczany manganu  $MnSO_4 \cdot 5H_2O$  lub  $MnSO_4 \cdot H_2O$ . Przy nawożeniu

dolistnym przez opryskiwanie, dawka winna wynosić 400-1000 l/ha roztworu 10% dla zbóż i 1-2% roztworu dla roślin uprawianych na zbiór liści. Siarczan manganu w postaci stałej stosuje się do nawożenia doglebowego w ilości 50-150 kg/ha. Dla warunków polskich przy nawożeniu doglebowym dla gleb o pH poniżej 6,0 dawka manganu powinna wynosić 5-6 kg Mn/ha, a przy pH powyżej 6,0 nawet 20 kg. Światowa produkcja siarczanu manganu oceniana jest na 141 tys. ton/rok, z czego na USA przypada 90 tys. ton/rok, kraje Europy wschodniej 16,5 tys. ton/rok, kraje Europy zachodniej 20 tys. ton/rok, Azję 12 tys. ton/rok i Australię 2 tys. ton/rok. Około 60% produkcji światowej siarczanu manganu (85 tys. ton/rok) wiąże się z produkcją hydrochinonu. Wadą siarczanu manganu jest jego wysoka rozpuszczalność w wodzie. Bardziej przydatny do celów nawożenia okazał się nierozpuszczalny w wodzie tlenek manganawy. Przy jego zastosowaniu uwalnianie manganu następuje tylko wtedy, gdy tlenek zostaje wchłonięty przez roślinę, względnie pobrany przez soki żołądkowe. W USA około 20 tys. ton/rok samego tlenku manganawego, względnie w kombinacji z siarczanem manganu, stosuje się do celów nawozowych i mniej więcej takie same ilości MnO zużywa się jako mineralne dodatki do pasz.

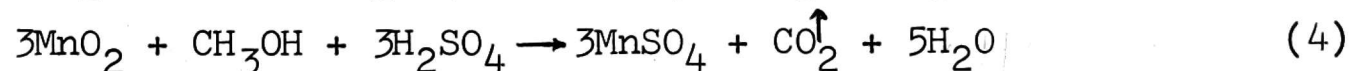
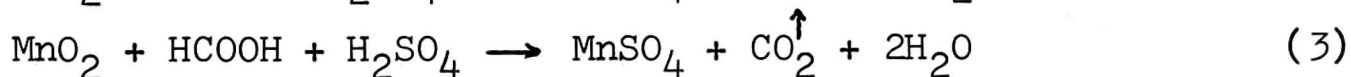
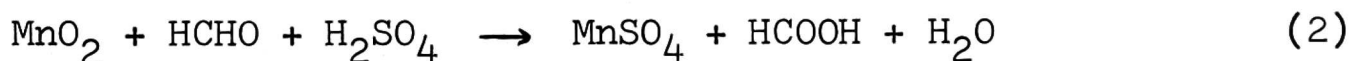
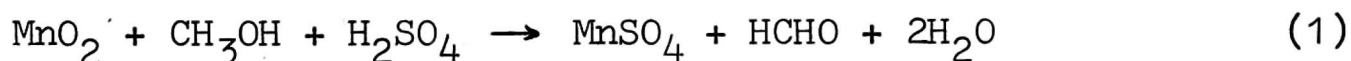
Stosowanie mieszaniny MnO i MnSO<sub>4</sub> podyktowane jest względami ekonomicznymi. Obecność bowiem MnO w mieszaninie chroni gleby przed zbyt szybkim wyługowaniem Mn i zabezpiecza w ten sposób długotrwałą zawartość manganu w glebie. Tlenek manganawy stosuje się również w postaci zawiesiny wodnej lub olejowej, jako środek przeciwko zbrylaniu się nawozów. Mieszaninę MnO i MnSO<sub>4</sub> w postaci suchej stosuje się do pudrowania nawozów sypkich i granulowanych. Ponadto



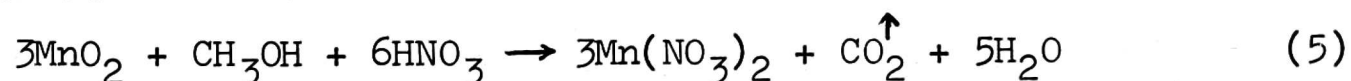
w rolnictwie stosowane są: dwuetylo-dwutiokarbaminian manganu, używany jako środek grzybobójczy, szczególnie do zwalczania zarazy ziemniaków i pomidorów oraz nadmanganian potasu, jako środek dezynfekcyjny w budynkach gospodarskich, a także spieki nieorganiczne oraz węglan manganawy. Światowe zdolności produkcyjne nadmanganianu potasu wynoszą 40 tys. ton/rok [3, 8, 11, 15].

#### CHEMICZNA PRZERÓBKA ODPADÓW MANGANOWYCH NA ZWIĄZKI I SOLE TECHNICZNE UŻYTECZNE W ROLNICTWIE I PRZEMYSŁE

Chemiczna przeróbka odpadów zawierających dwutlenek manganu polega na ich rozтворzeniu w roztworze kwasu mineralnego, np. siarkowego lub azotowego, w obecności reduktorów. W wyniku przeprowadzonych badań stwierdzono, że najkorzystniejszym reduktorem jest odpadowy alkohol metylowy, który w reakcji utleniania dwutlenku manganu w środowisku kwaśnym nie daje ubocznych produktów zanieczyszczających środowisko. Teoretyczny przebieg reakcji roztwarzania można przedstawić za pomocą poniższych reakcji:



W przypadku użycia do roztwarzania kwasu azotowego zachodzi następująca reakcja:



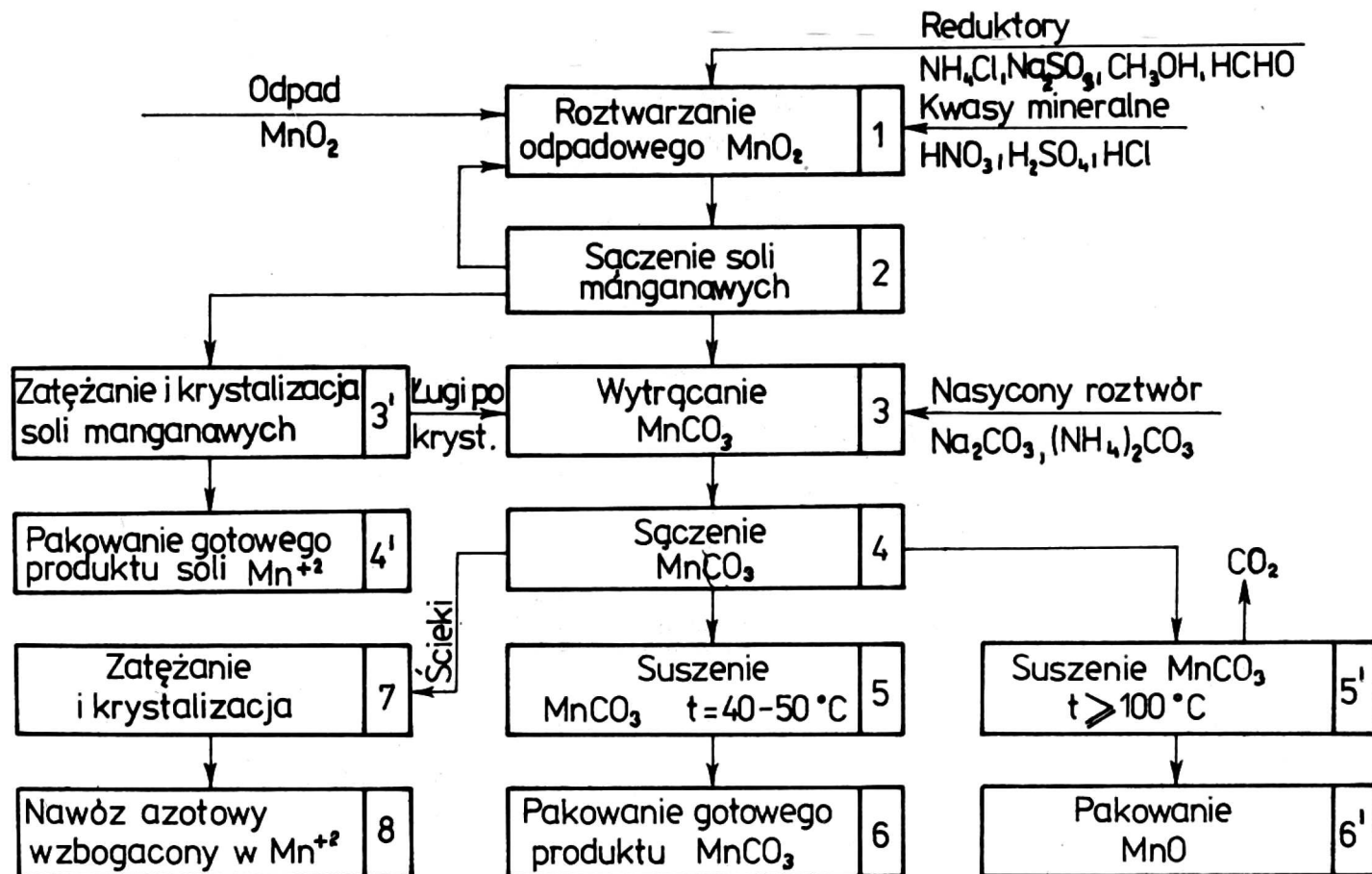
Jak wynika z podanych reakcji jedna cząsteczka metanolu redukuje trzy drobiny  $\text{MnO}_2$ , a do atmosfery ulatnia się jeden mol  $\text{CO}_2$ , zaś w roztworze pozostają trzy mole odpowiedniej soli manganawej.

Przerób odpadowego dwutlenku manganu można prowadzić w trzech kierunkach;

- otrzymywanie soli manganawych o niezbyt wysokim stopniu czystości, tzn. bez uprzedniego oczyszczania odpadów manganowych (rys. 1),
- otrzymywanie soli manganawych o wysokim stopniu czystości z jednoczesnym oczyszczaniem wstępnym odpadu manganowego (rys. 2),
- otrzymywanie oczyszczonego dwutlenku manganu określonej granulacji dla przemysłu materiałów ściernych, ceramiki itp. (rys. 3).

Otrzymywanie związków manganu dwuwartościowego o czystości technicznej nie wymaga wstępnego oczyszczania od soli potasowych, sodowych lub amonowych. Dlatego też odpadowy  $MnO_2$  dozuje się do kwasu mineralnego, np. siarkowego o odpowiednim stężeniu, zawierającego reduktor (np.  $CH_3OH$ ). Po zakończeniu dozowania  $MnO_2$  roztwór soli Mn poddaje się sączeniu, a następnie zateżaniu i krystalizacji, w celu otrzymania odpowiedniej rozpuszczalnej soli technicznej (np.  $MnSO_4 \cdot 5H_2O$ ). Roztwór soli Mn można również przetwarzać na związki manganu trudno rozpuszczalne (np.  $MnCO_3$  lub  $MnO$ ). W tym celu do roztworu soli Mn dodaje się węglanu lub kwaśnego węglanu amonu do całkowitego wytrącenia osadu. Uzyskany w ten sposób trudno rozpuszczalny węglan manganowy sączy się i przemywa, a następnie suszy w odpowiedniej temperaturze, zaś roztwór zawierający odpowiednią sól amonową np.  $(NH_4)_2SO_4$  oraz pewną ilość jonów  $Mn^{2+}$  stosuje się jako płynny nawóz względnie zateża i krystalizuje. Jeżeli suszenie węglanu manganowego prowadzi się w temperaturze powyżej  $100^\circ C$ , to wówczas otrzymuje się  $MnO$  (rys. 1 i 2).

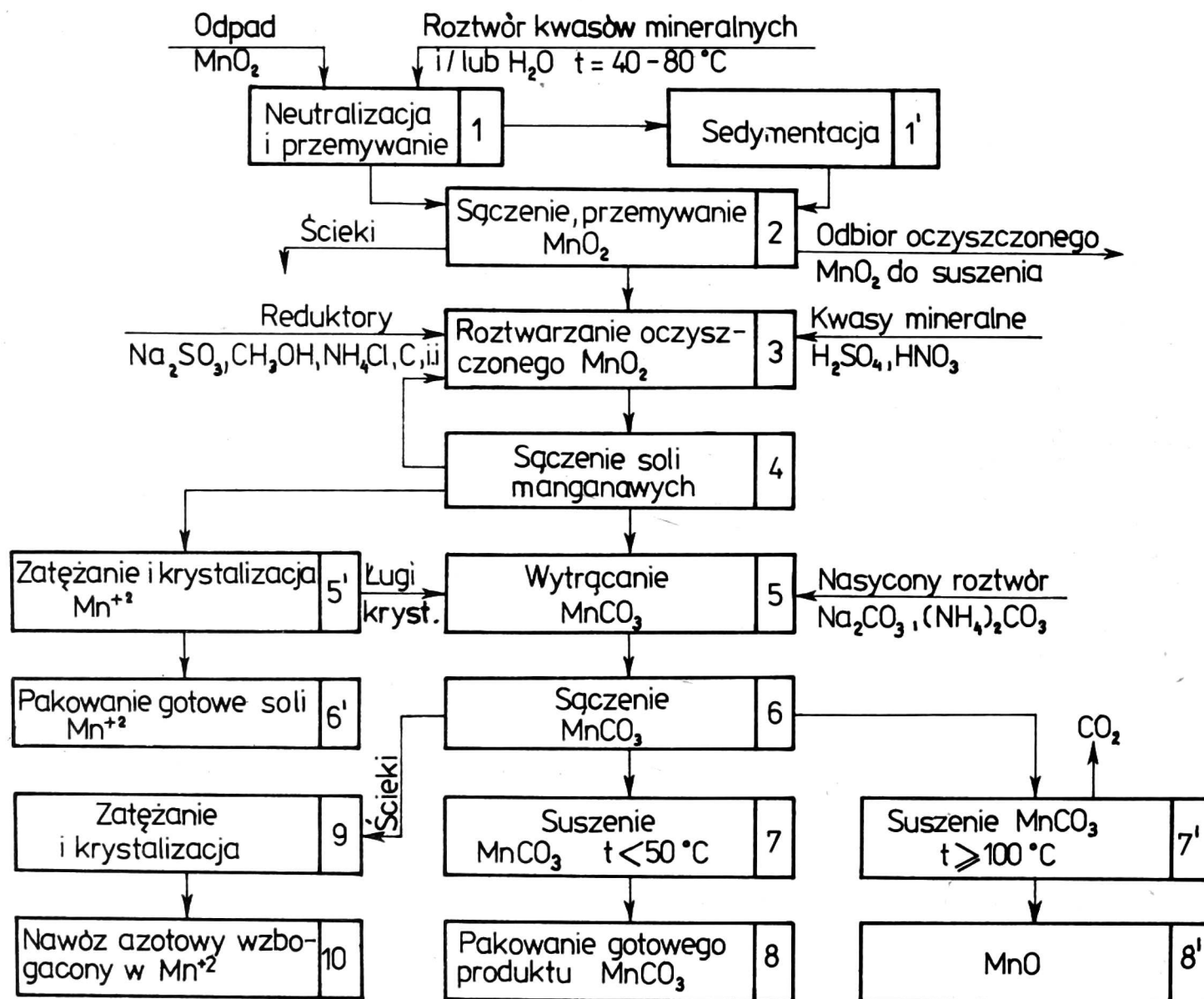
W celu otrzymania związków manganu o czystości odczynnikowej, czysty lub czysty do analizy, należy odpadowy  $MnO_2$  odpowiednio



Rys. 1. Schemat technologiczny otrzymywania technicznych soli manganowych przez roztwarzanie odpadowego dwutlenku manganu

przygotować poprzez obróbkę odpadu kwasami mineralnymi, a następnie przemywanie gorącą wodą demineralizowaną. Dalszy tok postępowania przy roztwarzaniu oczyszczonego  $\text{MnO}_2$  odbywa się podobnie jak opisano powyżej. Schemat technologiczny otrzymywania związków Mn o czystości odczynnikowej przedstawia rysunek 2.

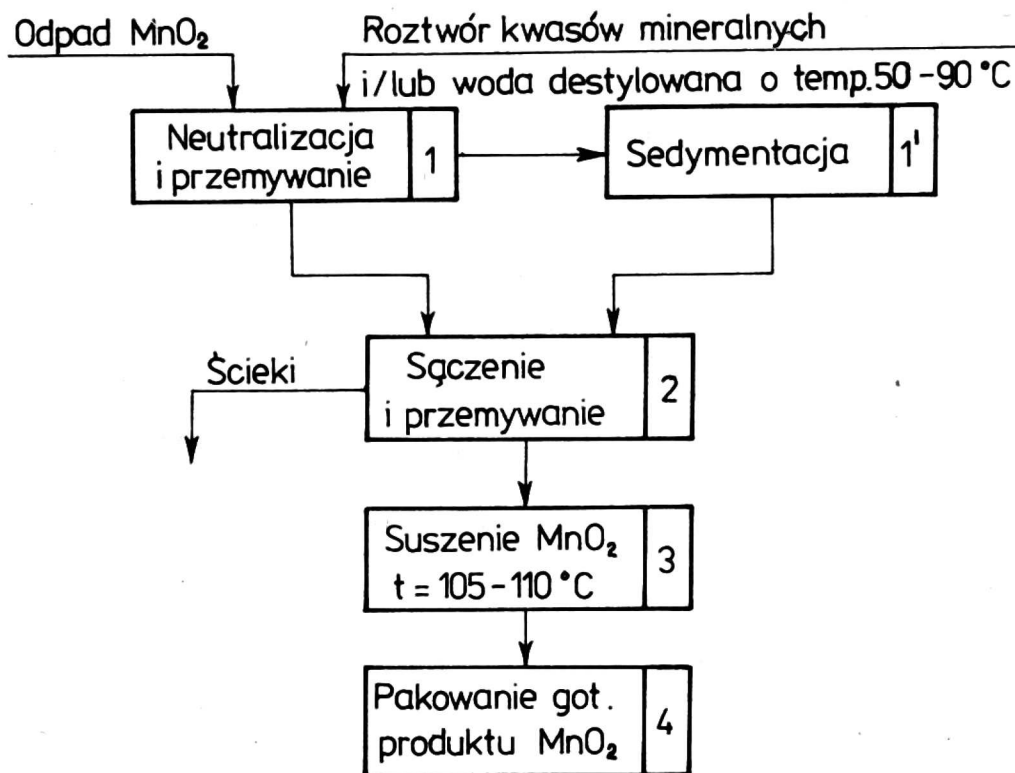
Ze względu na zapotrzebowanie przemysłu ceramicznego i zapalczanego na  $\text{MnO}_2$  opracowano również metodę oczyszczania i frakcjonowania odpadowego dwutlenku manganu (rys. 3). Oczyszczanie odpadowego  $\text{MnO}_2$  polega na tym, że do kwasoodpornego reaktora lub innego naczynia wyposażonego w mieszadło wlewa się kwas azotowy o stężeniu 15-17% wag. i porcjami dozuje przy ciągłym mieszaniu odpadowy dwutlenek manganu do uzyskania pH zawiesiny od 3,0 do 3,5. Na-



Rys. 2. Schemat technologiczny otrzymywania soli manganawych o czystości odczynnikowej przez roztwarzanie oczyszczonego dwutlenku manganu.

stępnie zawiesinę uzupełnia się gorącą wodą demineralizowaną w taki sposób, aby stosunek rozpuszczalników do odpadu wynosił około 3:1. Otrzymaną w ten sposób zawiesinę po dokładnym wymieszaniu, w czasie około 0,5 do 1 godziny, poddaje się filtracji na nuczycy, prasie filtracyjnej lub wirówce, stosując jednocześnie przemywanie gorącą wodą do zaniku reakcji na jony  $Cl^-$ . Osad  $MnO_2$  po przemyciu poddaje się suszeniu w temperaturze około  $100^\circ C$  lub na powietrzu do uzyska-

nia około 5% wilgotności. W celu uzyskania dwutlenku manganu o odpowiedniej granulacji proces neutralizacji i przemywania łączy się z sedymentacyjnym rozdziałem frakcji o odpowiednim uziarnieniu.



Rys. 3. Schemat technologiczny oczyszczania odpadowego dwutlenku manganu

Roztworzenie odpadowego lub oczyszczonego  $\text{MnO}_2$  prowadzić można w reaktorze szklanym typu „Simax” o pojemności  $50 \text{ dm}^3$ , wyposażonym w węzownicę grzejną i wodną chłodnicę zwrotną. Do tak przygotowanego reaktora wlewa się  $10 \text{ dm}^3$  wody, a następnie kwas siarkowy o stężeniu 97% w ilości  $4,5 \text{ dm}^3$ . Czynność tę wykonuje się przy uruchomionym mieszadle i włączonej chłodnicy zwrotnej. Po ochłodzeniu mieszaniny reakcyjnej do temperatury  $30-40^\circ\text{C}$  do reaktora wlewa się  $2,0 \text{ dm}^3$  metanolu rozcieńczonego wodą do objętości  $6,0 \text{ dm}^3$ . Po wymieszaniu surowców ciekłych rozpoczyna się dozowanie  $\text{MnO}_2$ , oczyszczonego wg schematu technologicznego (rys. 2 lub 3) w ilości  $5,1 \text{ kg}$ .

Przy wprowadzaniu surowców ciekłych do reaktora można stosować kwas siarkowy i metanol w innych stężeniach niż podano powyżej w przepisie podstawowym. Należy wówczas uwzględniać ich rozcieńczenie i regulować dodatek wody tak, aby łączna ich objętość przed rozpoczęciem dozowania  $MnO_2$  wynosiła około 20-21  $dm^3$ , i aby zachowane były odpowiednie proporcje stechiometryczne substratów.

Dozowanie  $MnO_2$  należy prowadzić małymi porcjami przy uruchomionym mieszadle i włączonej chłodnicy zwrotnej. Szybkość dozowania należy regulować w taki sposób, by chłodnica zwrotna zabezpieczała przed ulatnianiem się metanolu, i by zawartość reaktora nie burzyła się zbyt gwałtownie, co może doprowadzić do „wykipienia” mieszaniny reagującej. W początkowej fazie prowadzenia reakcji roztwarzania należy kontrolować temperaturę, by nie przekraczała 90-100°C. Po dodaniu około 30%  $MnO_2$  reakcja przebiega wolniej a pienienie się mieszaniny reagującej jest znacznie mniejsze. Jest to związane ze spadkiem temperatury w reaktorze. W tej fazie reakcji roztwarzania należy rozpocząć ogrzewanie reaktora przez włączenie wężownicy grzejnej; dla uzyskania temperatury środowiska reakcji w przedziale 60-70°C; utrzymując ją w tym zakresie po zakończeniu dozowania przez okres około 1,5-2,0 godzin, tak aby łączny czas reakcji wynosił około 3 godzin. Następnie mieszaninę reakcyjną poddaje się filtracji na nuczy, prasie filtracyjnej lub wirówce, a niewielką pozostałość po filtracji zwraca się do ponownego roztwarzania. Otrzymany w ten sposób roztwór soli manganawej (np.  $MnSO_4$ ) poddaje się zateżnieniu i krystalizacji, a wydzielający się kryształ  $MnSO_4 \cdot 5H_2O$ , po przemyciu niewielką ilością zimnej wody, oddziela się od ługów pokrystalicznych na nuczy, prasie filtracyjnej lub wirów-

ce, zaś ługi pokrystaliczne zwraca się do ponownej krystalizacji lub kieruje do wytrącenia  $MnCO_3$ .

Drugim kierunkiem przetwarzania  $MnO_2$  jest otrzymywanie w pierwszym etapie soli rozpuszczalnych, np.  $MnSO_4$  lub  $Mn(NO_3)_2$ , tak jak opisano powyżej, a następnie wytrącanie soli trudno rozpuszczalnych, np.  $MnCO_3$ , który w zależności od warunków suszenia może pozostać niezmienny lub być przetworzony do  $MnO$  i  $CO_2$ . Otrzymywanie węglanu manganowego prowadzi się dodając przesącz z roztwarzania  $MnO_2$  do otwartego reaktora lub innego naczynia kwasoodpornego wyposażonego w mieszadło i płaszcz grzejny. Po ogrzaniu zawartości reaktora do temperatury około  $80^{\circ}C$  i przy ciągłym mieszaniu dozuje się powoli około 15% roztwór węglanu amonowego. Roztwór  $(NH_4)_2CO_3$  należy w pierwszej fazie dodawać bardzo ostrożnie, gdyż przesącz po rozpuszczeniu  $MnO_2$  jest dość silnie zakwaszony, a jego  $pH = 1-2$ . Po zubożeniu nadmiaru kwasu szybkość dozowania węglanu amonu można zwiększyć. Dodawanie roztworu wytrącającego kończy się w momencie stwierdzenia całkowitego wytrącenia jonów  $Mn^{+2}$ ; jeżeli próbka roztworu po dodaniu  $(NH_4)_2CO_3$  pozostanie klarowna, a jego  $pH = 7,5-8,5$ . Tak otrzymaną zawiesinę poreakcyjną poddaje się filtracji na nuczycy lub prasie filtracyjnej i przemywa osad kilkakrotnie ciepłą wodą, zaś ostatecznie przemywanie wykonuje się przy użyciu metanolu. Osad  $MnCO_3$  suszy się w temperaturze  $40-50^{\circ}C$ , a następnie pakuje gotowy produkt węglanu manganowego. Dla otrzymania  $MnO$  suszenie węglanu manganowego prowadzi się w temperaturze powyżej  $100^{\circ}C$  przy ciągłym mieszaniu. Roztwory po wytrąceniu  $MnCO_3$  i ścieki z przemywania wodnego zawierają nawozy azotowe, np.  $(NH_4)_2SO_4$  oraz pewną ilość jonów  $Mn^{+2}$ . Można je więc stosować jako płynne

T a b e l a 1

## Charakterystyka odpadów przemysłowych (w % wag.) dwutlenku manganu

Składnik	Odpad MnO <sub>2</sub> z Zakładów "Organica- Argon" Łódź	Odpad MnO <sub>2</sub> z "Polify" Kraków	Wymagania technicz- ne "Polferu" Warszawa	Wymagania		MnO <sub>2</sub> oczyszcz. wg opisanej meto- dy (rys. 2 i 3)
				normy zakładowej ZN-59 (MPCh) N-855 gatunki cz.d.a.	cz.	
MnO <sub>2</sub> nie mniej niż	45,35	27,43	99,7	95,0	90,0	99,0
Część nie rozp. w HCl	0,05	0,06	-	0,05	0,1	0,03
SiO <sub>2</sub>	0,03	0,06	0,03	-	-	0,03
Chlorki (Cl <sup>-</sup> )	1,75	2,35	-	0,01	0,05	0,01
Siarczany (SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> )	0,02	0,50	1,6	0,05	0,1	0,016
Żelazo (Fe <sup>+3</sup> )	0,05	0,30	1,2	0,05	0,05	0,05
Wapń (Ca <sup>+2</sup> )	0,07	0,15	0,16	-	-	0,016
Sód (Na <sup>+</sup> )	0,025	2,45	0,07	-	-	0,025
Potas (K <sup>+</sup> )	2,85	2,96	0,03	-	-	0,03
Metale alkaliczne jako siarczany	-	-	-	0,5	0,5	-
Azot ogólny (N)	1,25	1,50	-	0,05	0,1	0,04
Zawartość wody	47,1	61,7	-	-	-	-



T a b e l a 2

Charakterystyka węglańu manganawego (w % wag.) otrzymanego z odpadów dwutlenku manganu według opisanej metody

Wielkość mierzona	Wymagania techniczne „Polferu”	Wymagania normy branżowej BN-64/6191-16 gatunki;		MnO <sub>2</sub> otrzymany wg opisanej meto- dy
		cz.d.a.	cz.	
Zawartość Mn nie mniej niż	42,0	42,0	42,0	43,1
Części nie rozp. w HNO <sub>3</sub>	-	0,03	0,05	brak
Chlorki (Cl <sup>-</sup> )	-	0,02	0,05	0,01
Siarczany (SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> )	1,2	0,01	0,03	0,075
Zaw.metali ciężk.				
Ołów (Pb <sup>+2</sup> )	-	0,002	0,005	0,003
Żelazo (Fe <sup>+3</sup> )	0,8	0,001	0,01	0,025
Cynk (Zn <sup>+2</sup> )	-	0,03	0,05	0,02
Bar (Ba <sup>+2</sup> ) ziem	-	0,03	0,05	-
Metale alkaliczne				
Wapń i magnez (Ca i Mg)	0,12	0,7	1,5	0,036
Nikiel (Ni <sup>+2</sup> )	-	0,05	nie norm.	-
Sód (Na <sup>+</sup> )	0,05	-	-	0,05
Potas (K <sup>+</sup> )	0,02	-	-	0,02
SiO <sub>2</sub>	0,2	-	-	brak

nawozy lub poddawać zateżaniu i krystalizacji (rys. 2 i 3). W tabeli 1 i 2 podano charakterystykę surowców odpadowych i otrzymanych z nich produktów ( $MnO_2$  i  $MnCO_3$ ) oraz porównano z wymogami odpowiednich norm branżowych i zakładowych, a także warunkami technicznymi „Polferu” dla tych związków [12, 16-18].

#### PODSUMOWANIE

W opracowaniu omówiono źródła odpadów przemysłowych zawierających mangan i zanieczyszczających środowisko przyrodnicze. Podano bilans potrzeb krajowych manganu do celów niemetalurgicznych oraz określono ważniejsze źródła odpadów zawierających mangan, które mogą być wykorzystane do przemysłowego przetwarzania na związki i sole techniczne manganu. Omówiono również rolę i znaczenie manganu jako mikroelementu w produkcji roślinnej i w żywieniu zwierząt, przedstawiając jednocześnie zapotrzebowanie na ten mikroelement i jego preparaty w krajach wysoko uprzemysłowionych. Opracowano chemiczną metodę przeróbki odpadów przemysłowych zawierających dwutlenek manganu na użyteczne w rolnictwie lub przemyśle związki i sole techniczne.

Opracowana metoda przetwarzania odpadów zawierających  $MnO_2$  na preparaty manganawe dla rolnictwa jest prosta w realizacji i może być wdrożona w każdym zakładzie chemicznym w sposób bezinwestycyjny. Technologia realizowana według przedstawionych schematów technologicznych zapewnia całkowitą ochronę środowiska naturalnego i może być bezodpadowa, ponieważ wszystkie składniki reakcji mogą być wykorzystane.

## LITERATURA

1. Chemia rolnicza: Praca zbiorowa pod redakcją K. Boratyńskiego 1981, PWRiL, Warszawa
2. Czerwiński W.: Fizjologia roślin, 1977 PWN, Warszawa
3. Dubniak R.: Zastosowanie manganu dla celów niemetallurgicznych, Chemik, 1982, 35(9), 80.
4. Fizjologia mineralnego żywienia roślin. Praca zbiorowa pod redakcją A. Nowotny-Mieczyskiej, 1965, PWRiL, Warszawa.
5. Fizyko-chemiczne osnowy metalurgii margance, 1977, Izdat. „Nauka”, Moskwa.
6. Hennig A.: Podstawy żywienia zwierząt, 1976, PWRiL, Warszawa.
7. Kabata-Pendias A., Pendias H.: Pierwiastki śladowe w środowisku biologicznym, 1979, Wyd. Geolog., Warszawa.
8. Kopiejkina A.N., Tichonowa R.A.: Ispol'zowanie mikroudobrenij w sielskom chozjajstwie USA. Chim. Prom., za Rob; 1982, 238(10), 21.
9. Lityński T., Jurkowska H.: Żyzność gleby i odżywianie się roślin. 1982, PWN, Warszawa.
10. Mengel K., Kirkby E.A.: Podstawy żywienia roślin, 1983, PWRiL, Warszawa.
11. Nawożenie. Praca zbiorowa pod redakcją R. Czuby, 1979, PWRiL, Warszawa.
12. Pozin M. Je.: Technologia mineralnych solej. „Chimia”, 1974, I czast Izdat., Leningrad 751.
13. Sójkowski Z.: Udział mikroelementów w metabolizmie roślin. 1971 PWRiL, Warszawa.
14. Szkolnik M.: Mikroelementy w życiu roślin 1980 PWRiL, Warszawa.
15. Szukalski H.: Mikroelementy w produkcji roślinnej 1979, PWRiL, Warszawa.
16. Tichonow W.N.: Analitическая химия марганца. 1973, Izdat. „Nauka” Moskwa.
17. Wolski T., Gliński J., Gawecki J., Miszczak W.: Sposób otrzymywania preparatów manganowych zwłaszcza dla rolnictwa 1982, UP PRL, P - 237348.
18. Wolski T., Gawecki J., Michno Z.: Sposób oczyszczania zwłaszcza odpadowego dwutlenku manganu. 1982, UP PRL, P - 236178.

Т. Вольски

ПРОМЫШЛЕННЫЕ ОТХОДЫ, СОДЕРЖАЩИЕ МАРГАНЕЦ, И ИХ ПЕРЕРАБОТКА  
В МАРГАНЦЕВЫЕ ПРЕПАРАТЫ,  
ПРИГОДНЫЕ В РАСТИТЕЛЬНОЙ И ЖИВОТНОЙ ПРОДУКЦИИ

Р е з ю м е

В работе обсуждены источники промышленных отходов, содержащих марганец и загрязняющих среду. Представлено также баланс отечественных потребностей в марганце для внеметаллургических целей. Сбалансировано важнейшие отечественные источники промышленных отходов, содержащих марганец, которые можно использовать для химической переработки. Рассмотрено роль и значение марганца как микроэлемента в удобрении растений и кормлении животных. Разработано химический метод переработки промышленных отходов, содержащих двуокись марганца, в соответствующие марганцевые соли. Предложено 3 направления переработки отходов с двуокисью марганца, получение технических марганцевых солей, очистку  $MnO_2$  и получение марганцевых солей реактивной чистоты. Разработанный метод химической переработки  $MnO_2$  прост в реализации, так как не требует постройки сложных технологических линий, а все продукты, образующиеся во время технологического процесса, могут полезно использоваться, что обеспечивает полную охрану природной среды.

T. Wolski

INDUSTRIAL WASTES WITH MANGANESE CONTENT AND THEIR PROCESSING  
INTO MANGANESE PREPARATIONS  
USABLE IN PLANT AND ANIMAL PRODUCTION

S u m m a r y

The paper discusses sources of industrial wastes containing manganese and polluting the environment. It also presents the balance of manganese requirements in the country for purposes outside the metallurgy. It balances major local sources of manganese wastes that can be used for chemical processing. The author discusses the role and significance of manganese as a microelement in plant fertilization and animal feeding. He presents a chemical method for the processing of industrial wastes containing manganese dioxide into suitable manganous salts. He proposes three directions for the processing of waste manganese dioxide: the obtaining of technological manganous salts,  $MnO_2$  purification, and the obtaining of manganous salts of reagent purity level. The method proposed for the chemical processing of  $MnO_2$  is simple to realize, as it does not require complex technologies, and all the products of the technological process can be utilized, thus ensuring total protection of the environment.