

REPUBLICA POPULARĂ ROMÂNĂ

C O M I T E T U L G E O L O G I C
D E C E R C E T A R E ȘI E X P L O R A R E A B O G ă T I I L O R S U B S O L U L U I

STUDII TECHNICE ȘI ECONOMICE

SERIA B

Chimie

Nr. 36

I. CONTRIBUȚIUNI LA PROSPECTIUNE A
GEOCHIMICĂ A CUPRULUI ȘI ZINCULUI

DE

DR. FLORICA POPEA

2. EXTRACTIA HIDROMETALURGICĂ A
MANGANULUI DIN RODONITE ȘI
MINEREURI DE MANGAN SĂRACE

DE

DR. SANDA LUPAN

BUCUREȘTI 1953



488
Institutul Geologic al României



Institutul Geologic al României

REPUBLICA POPULARĂ ROMÂNĂ

C O M I T E T U L G E O L O G I C
D E C E R C E T A R E ȘI E X P L O R A R E A B O G ă T I I L O R S U B S O L U L U I

STUDII TECHNICE ȘI ECONOMICE

SERIA B

Chimie

Nr. 36

I. CONTRIBUȚIUNI LA PROSPECTIUNEA
GEOCHIMICĂ A CUPRULUI ȘI ZINCULUI

DE

DR. FLORICA POPEA

2. EXTRACTIA HIDROMETALURGICĂ A
MANGANULUI DIN RODONITE ȘI
MINEREURI DE MANGAN SĂRACE

DE

DR. SANDA LUPAN

BUCUREȘTI 1953



Institutul Geologic al României



Institutul Geologic al României

CUPRINSUL

POPEA FLORICA. Contribuționi la prospecțiunea geochemicală a cuprului și zincului	<u>Pag.</u>
LUPAN SANDA. Extracția hidrometalurgică a manganului din rodonite și minereuri de mangan sărace	5
	21





Institutul Geologic al României

CONTRIBUȚIUNI LA PROSPECTIUNEA GEOCHIMICĂ A CUPRULUI ȘI ZINCULUI¹⁾

DE

Dr. FLORICA POPEA

In anii din urmă, prospectiunea s'a îmbogățit cu o nouă metodă de cercetare bazată pe desvoltarea geoșimiei. În zonele superficiale, circulația apelor de infiltratie duce la migrarea elementelor chimice concentrate în zăcământ și la fixarea lor de către rocele argiloase, fie soluri, fie aluviuni.

Concentrația în unele elemente devine astfel neobișnuit de mare, iar anomaliiile de concentrație născute în vecinătatea zăcămintelor permit detectarea lor în absența ivirii.

Principiul de prospectare constă deci în a pune în evidență și a interpreta anomaliiile de concentrare în soluri, aluviuni sau chiar ape curgătoare.

Concentrațiunile metalelor grele în sol și aluviuni sunt în general de ordinul miimeii de procent, iar anomaliiile determinate de existența unor zăcăminte, corespund unor concentrațiuni de 3—10 ori mai mari decât cele medii.

Tehnica de prospectare cuprinde deci: colectarea apropiată a probelor după un plan condiționat de structura geologică și de cunoștințele privind răspândirea zăcămintelor și metodele analitice adecvate, care sunt esențial microchimice.

ACEstea trebuie să fie rapide și economice. În mod curent se folosesc metodele spectrografice, polarografice și colorimetrice. Prin simplitatea și aparatura cu totul sumară, metodele colorimetrice câștigă un rol de prim plan în tehnica prospectiunii geoșimice.

¹⁾ Comunicare făcută la Comitetul Geologic, în ședința din 20 Mai 1952.



Literatura de specialitate (1) ne face cunoscute, pe de o parte metode de analiză complete și minuțioase, dar de durată, corespunzând rigurozității cerute de cercetările geoșimice, pe de altă parte metode simplificate pentru orientare pe teren. Acestea din urmă dau însă numai rezultate semicantitative. În condițiile în care se ridică problemele de prospecție geochimică în țară, corespunzând principal la o cercetare sistematică, ce implică executarea de hărți și profile geoșimice, se impune executarea analizelor într-un laborator central, care permite un mare randament, rezultatul fiind comunicat la nevoie, chiar în timp util, echipelor care activează.

Din acest punct de vedere, a fost necesar să se experimenteze metode care să fie pe de o parte suficient de exacte pentru scopul urmărit, iar pe de altă parte suficient de expeditive pentru a se putea executa un mare număr de analize cu disponibilitățile laboratoarelor.

In liniile generale, se înlătură operațiunile care lungesc excesiv manipulația și care în același timp nu vor antrena o eroare substanțială. În același timp, se evită, pe cât posibil, metodele vizuale de colorimetrire, care deasemenea comportă operațiuni suplimentare.

Studiul chimic al solurilor a fost primul pas în prospecția geochimică la noi în țară, în curând urmând a se cerceta și aluviunile care prezintă un deosebit interes din acest punct de vedere.

Stabilirea punctelor de colectare în zonele prospectate se face în raport cu o bază și conform măsurătorilor topometrice.

Probele colectate în masă dela suprafață arată deseori salturi capricioase de conținut, fenomen mult mai atenuat dacă probele sunt luate în adâncime. S'a ajuns la concluzia că adâncimea de 0,50 m se impune pentru luarea probelor. S'a propus în acest scop folosirea unui tub și a unei spatule cu coadă. S'au obținut însă rezultate excelente utilizând foreuze manuale prevăzute cu burghie și cariere. Se îndepărtează prima carotă și se reține a două, trecând proba (de cca 50 g) direct în pungă sau în borcan, pentru a evita orice contact cu mâna. Într-o devăr, trebuie evitate numeroasele posibilități de contaminare în cursul colectării și transportului probelor, deoarece ulterior pot falsifica cu totul rezultatele analitice, conducând la concluzii eronate. Se pot obține, în aceste condiții, 40—50 probe de sol în 8 ore de lucru, de către un singur colector.

Textura heterogenă a solului conduce la acumularea metalelor grele în fracțiunile mai fine, care din această cauză sunt utilizate în analiză, cu atât mai mult că prin suprafață de contact ce oferă, permit o extracție mai completă.

- Selecționarea fracțiunii pentru analiză nu se efectuează prin cernere, din cauza posibilităților de contaminare, ci prin sfârâmarea blandă în mojar de agat.

Analiza chimică a probei de sol astfel preparată, prezintă numeroase dificultăți din cauza complexității materialului, privind atât posibilitățile de extracție,



cât și determinarea propriu zisă: Se cere deci ca valorile obținute să fie reproducibile și să reprezinte cât mai mult din conținutul total în elementul cercetat, evitând multiplele interferențe care ar denatura rezultatul.

Din cele ce urmează, se vede că tratarea cu acizi — mai mult sau mai puțin prelungită — constituie un mijloc de extracție recomandabil iar metodele colormetrice cu reactivi organici sunt perfect adaptabile pentru dozarea cuprului și zincului în sol.

I. DOZAREA CUPRULUI

Pentru analiza cuprului în sol s'a folosit metoda cu pyridină și apoi metoda cu ditizonă.

A. *Metoda de determinare a cuprului cu pyridină* (G. SPACU) (2), aplicată în determinarea urmelor de cupru în apă și cenușa plantelor, a fost utilizată acum pentru prima oară și la analizele microchimice de cupru în soluri.

Se calcinează solul pentru a evita emulsionarea ulterioară a cloroformului și se tratează cu NO_3H $d=1.42$, pentru a extrage cuprul din sol. Determinările cu pyridină efectuate în extrase în: SO_4H_2 , NO_3H și în aceiași acizi după îndepărțarea silicei, arată că diferențele sunt prea mici pentru a justifica această operație lungă și greoală (Tabelul Nr. 1).

TABELUL Nr. 1

Determinarea cuprului cu pyridină (p.l.m.) în probe de sol. Comparația rezultatelor obținute în condiții variate de extracție

Denumirea probei	Indepărțând silicea cu $\text{SO}_4\text{H}_2 + \text{FH}$	Indepărțând silicea cu $\text{NO}_3\text{H} + \text{FH}$	Fără îndepărțarea silicei
Proba Nr. 1	88	—	80
Proba Nr. 2 0—15 cm	—	25	25

Se filtrează apoi reziduul, se separă ferul în prezența fenolftaleinei (supărător dela concentrația de 2 mgr. Fe/1), se tratează cu: 15 picături $\text{SCN. NH}_4 20\% + 10$ picături pyridină + 2 cc CHCl_3 și se agită energetic. Se compară intensitatea colorii verzi a complexului $[\text{Cu Py}_2][\text{SCN}]_2$ cu aceea datorită unei soluții etalon de titlu cunoscut. Rezultatul se exprimă în părți la milion.



Soluția-etalon se prepară astfel: 93.6 cc SO₄Cu (40% g SO₄ Cu 5H₂O) + 119.6 cc soluție Cr₂O₇K₂ (0.4 g Cr₂O₇K₂ 0/00) + 10 cc SO₄H₂ 20% + rest la 1000 cc apă.

1 cc soluție corespunde la 1 γ Cu.

Determinările, executate cu apă bidistilată pentru a evita contaminarea, trebuie conduse cât mai repede, deoarece combinațiunea [CuPy₂] [SCN₂] își schimbă cu timpul coloarea spre gălbui și brun.

Lucrând în condițiunile arătate, se obțin rezultate (Tabelele Nr. 2 și Nr. 3) care arată legătura genetică între pătura de sol superficială și roca pe care o acoperă.

In adevăr, în Tabelul Nr. 2, în proba chiar de pe filon (Nr. 1), conținutul în cupru este de 2,4 ori (Nr. 3) până la 8,8 ori (Nr. 9) mai ridicat decât în celelalte probe.

TABELUL Nr. 2

Analiza probelor de sol colectate din dealul de deasupra unei galerii, proba Nr. 1 fiind chiar pe filon

Denumirea probei	Conținut în cupru (părți la milion)
Nr. 1	88
2	30
3	38
4	34
5	30
6	22
7	12
8	17
9	10
10	30

In Tabelul Nr. 3, în jurul filonului, atinge 80 părți la milion pe filon (Nr. 11), deci de 2—2,6 ori mai mare decât în imediata apropiere (30—40 p.l.m.), menținându-se apoi la aceste valori, cu excepția probelor: Nr. 18 (60 p.l.m.), Nr. 20 (50 p.l.m. Cu).

In jurul filonului E, conținutul în cupru atinge o valoare mult mai ridicată chiar pe filon I (Nr. 11): 200 p.l.m. (de 4,4 — 5 ori mai mare decât în imediata lui vecinătate, Nr. 10: 40 p.l.m., Nr. 12: 45 p.l.m.) menținându-se la aproximativ aceleași valori și atingând apoi 60 p.l.m. în probele: Nr. 17, 18, 19 și 20 și în jurul filonului E.

Deși s-au obținut rezultate mulțumitoare, s'a recurs la o metodă mai sensibilă și anume la



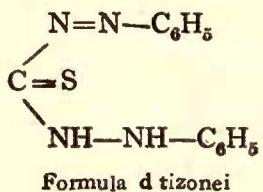
B) Metoda de determinare a cuprului cu ditizonă (3). Ditizona (difeniltiocarbazona) are o constituție deosebită de favorabilă formării de « complecsi interni » în special cu elementele primelor două grupe ale sistemului periodic, probabil

TABELUL Nr. 3

Denumirea probei	Conținut în cupru (p. l. m.)	Denumirea probei	Conținut în cupru (p. l. m.)
In jurul filonului D		In jurul filonului E	
Nr. 1 (100 m NW de filon I; se apropie 40 m de alt filon mic)	30	Nr. 1 (100 m NW de filon I)	40
2 (90 m NW de filon I)	40	2 (90 m NW)	40
3 (80 m NW)	50	3 (80 m NW)	30
4 (70 m NW)	40	4 (70 m NW)	40
5 (60 m NW)	35	5 (60 m NW)	30
6 (50 m NW)	30	6 (50 m NW)	50
7 (40 m NW)	40	7 (40 m NW)	30
8 (30 m NW)	30	8 (30 m NW)	30
9 (20 m NW)	40	9 (20 m NW de filon I; 90 m NW de filon E)	65
10 (110 m NW)	40	10 (10 m NW de filon I; 80 m NW de filon E)	40
11 (pe filon)	80	11 (pe filon I; 70 m NW E)	200
12 (10 m SE)	30	12 (10 m SW I; 60 m NW E)	45
13 (20 m SE)	30	13 (20 m SE I; 50 m NW E)	40
14 (30 m SE)	30	14 (30 m SE I; 40 m NW E)	40
15 (40 m SE)	35	15 (40 m SE I; 20 m NW E)	50
16 (50 m SE)	30	16 (50 m SE I; 20 m NW E)	40
17 (60 m SE)	25	17 (60 m SE I; 10 m NW E)	60
18 (70 m SE)	60	18 (pe filon E)	60
19 (80 m SE)	30	19 (10 m SE E)	60
20 (90 m SE)	50	20 (20 m SE E pe o rami-ficătie sau pe alt filon)	60
21 (100 m SE)	40	21 (30 m SE E)	40
		22 (40 m SE E)	40
		23 (50 m SE E)	30
		24 (60 m SE E)	40
		25 (70 m SE E)	30
		26 (80 m SE E)	50
		27 (90 m SE E)	30
		28 (100 m SE E)	70



datorită legăturii duble a N. Cele două feluri de săruri ce formează (enolice în mediu alcalin sau, în lipsă de ditizoria necesară, și cetonice în mediu acid)



sunt solubile într'un volum mic de solvent organic (în special CHCl_3 și CCl_4).

In soluție acidă, coloarea produsă în solventul organic este un amestec de verde datorit ditizonei și roșu datorit ditizonatului metalic. Conținutul în metal este indicat de o soluție de titlu cunoscut, lucrând în absolut aceleași condiții și atingând egalitatea de colorație.

Pentru acelaș volum de soluție de ditizonă și un conținut metalic variabil, eroarea cea mai mică pentru un anumit raport $\frac{\text{Ditzonat}}{\text{Ditzonă}}$ este în apropierea tendentei neutrale gri (tentă sensibilă), atingându-se astfel o precizie de $\pm 1.5\%$ pentru cupru.

Reacționarea cu ditizonă fiind deosebit de sensibilă, se lucrează cu apă bidistilată (liberă de metale grele) și menținând o deplină curățenie a vaselor și reactivilor (trebuesc totdeauna purificați cu o soluție concentrată de ditizonă în CCl_4 sau CHCl_3 și apoi cu CCl_4 sau CHCl_3).

Proba de sol calcinată se tratează cu SO_4H_2 concentrat și se evaporă la vapozi albi; se filtrează reziduul și în extras se determină cuprul. Deși comună unui mare număr de metale, reacționarea devine specifică astfel: după separarea ferului prin precipitare cu amoniac, într'o cotă-partea se face colorimetria la «tentă sensibilă» în prezența unui tampon citric + fosforic la $\text{pH} = 2,5 - 3$, pentru a evita interferența plumbului și zincului.

Pe lângă durată (4 determinări în 10 ore de lucru) au fost cazuri (Tabelul Nr. 4) când pe această cale nu s'a obținut nici un rezultat pentru cupru, probabil din cauza reținerii acestor urme în precipitatul gelatinos de hidroxizi și în hârtia de filtru.

De aceea s-au adus modificări condițiilor de lucru și anume: se fierbe proba de sol în ClHN , obținându-se astfel cea mai mare parte din cupru total (uneori extracția este chiar integrală) (Tabelul Nr. 5), iar în extras se colorimetreză cu ditizona la $\text{pH} = 2,5 - 3$, complexând ferul cu citrat de amoniu pentru a evita precipitarea și filtrarea.

Ditizonatul obținut în aceste condiții este calculat ca cupru, deși la $\text{pH} = 3$ reacționează cu ditizona Au, Hg, Pd, Tl și o parte din Bi; aceasta, deoarece este probabil că numai cuprul se găsește în soluție.



TABELUL Nr. 4¹⁾

Comparația rezultatelor obținute în probe de sol prin colorimetrire cu ditizonă, în condiții diferite de lucru

Nr. probei	Extractie în ClHN Complexarea ferului cu cițrat de amoniu	Extractie în SO ₄ H ₃ și separarea ferului cu NH ₃
	Cu p. l. m.	
1	16	
2	24	
3	29	
4	26	Lipsă
5	28	
6	34	
7	36	
8	32	
9	30	
10	25	

Repetând aceeași determinare de trei ori, reproductibilitatea este mulțumitoare (Tabelul Nr. 6).

Rezultatele astfel obținute pentru conținutul în cupru al solului sunt reale, reflectând mineralizarea rocei pe care se găsește (Tabelul Nr. 7); în adevăr, reprezentând grafic conținutul în cupru în ordonată și indicația probelor în

TABELUL Nr. 5²⁾

Comparația rezultatelor obținute în probe de sol cu ditizonă, prin extractie în ClHN (fierbere 30°) și prin extractie totală

Denumirea probei	Extractie în ClHN	Extractie totală SO ₄ H ₂ +FH	Cu în ClHN Cu total
	Cu p. l. m.		
Proba 1	14	21	0,66
Proba 3	17	24	0,70
Proba 7	25	25	1
Proba 7 a	21	25	0,84
Proba 9	30	30	1
Proba 12	25	33	0,76

¹⁾ Analist: A. SCORPAN

²⁾ Analist: I. AXINTOVICI



abscisă (Planșa I) curba de distribuție arată că maximul corespunde filonului localizat în roce bazice metamorfozate, urmând o scădere bruscă la limita cu granitul.

TABELUL Nr. 6

Reproductibilitatea rezultatelor obținute prin extractie în CIH și colorimetrie cu ditizonă

Profilul	Nr. Probei	Conținut în Cu p. l. m.		
A	1	216	250	235
	2	40	30	40
	3	166	169	163
	4	53	53	61
	5	40	40	41
	6	40	40	32
	7	40	53	57
	8	53	40	41
	9	60	57	50
	10	53	57	61
B (în jurul filonului E)	1	520	666	533
	9	347	320	320
	10	296	363	266
	11	1333	1333	1142
	17	470	421	444
	20	400	421	533

Dacă în aceste condiții, metoda corespunde necesităților prin preciziune și în parte prin simplicitate, este însă destul de greoaie pentru analizele în serie cu atât mai mult că citirile obosite care cu ochiul liber sunt pasibile de erori.

De aceea, pentru a înlătura acest inconvenient, s'a introdus măsurarea obiectivă, precisă și rapidă a transmitenței minime a ditizonatului de cupru la lungimea de undă convenabilă.

În lipsa unui spectrofotometru, s'a improvizat un colorimetru cu celulă fotoelectrică și filtru compus din: 1, o lanternă (sursă de lumină); 2, o cuvă paralelipipedică (capacitatea 10 cc, grosimea 1 cm); 3, un filtru (înital roșu în bandă de 600—650 m μ , cu centru de greutate la 630 m μ) permisând măsurarea transmitenței pentru ditizonă, și prin diferență, pentru ditizonat; ulterior s'a înlocuit cu filtru verde în bandă de 500—550 m μ , cu centru de greutate la 530 m μ permisând măsurarea directă a transmitenței pentru ditizonatul de cupru și 4, un dispozitiv fotometric pentru măsurarea intensității luminii transmise (compus dintr-o celulă fotoelectrică de seleniu, tip Tempi-phot și un micro-ampermetru cu scară de la 1—25 MA).



Se construiește zilnic curba — în speță dreapta — de referință cu valorile pentru extincție $\log \frac{I_0}{I}$ în ordonată și cu conținutul în constituent în abscisă între valorile 0 (ditizona) și 8 γ Cu. Inclinarea ei este funcție de concentrația soluției de ditizonă (optimă pentru o soluție de ditizonă 0,003% căreia i se adaugă un exces de 20% CCl_4).

TABELUL Nr. 7¹⁾

Conținutul maxim în Cu al solului corespunde filomului, iar scăderea indică limita rocelor metamorfozate cu granitul

Denumirea probei	Conținut în Cu p. l. m.
Profil A	
Proba Nr. 1	40
2	72
3	20
4	24
5	24
6	26
7	25
8	24
9	22
10	25
11	25
12	21
Profil B	
Proba Nr. 1	10
2	16
3	lipsă
4	16
5	28
6	lipsă
7	*
8	*
9	*
10	*
11	*
12	*
13	*
14	*
15	*
16	*

¹⁾ Analist: A. SCORPAN



Astfel că metodă de determinare a cuprului redusă la un minimum de operații în favoarea preciziunii și rapidității, este următoarea:

Se calcinează 0,5 g sol; se fierbe 30 minute pe o baie de apă salină (pentru a menține temperatură uniformă) cu 10 cc ClHN; se completează cu apă bidistilată la volumul inițial, se omogenizează și se lasă să se limpezească (cca 2 ore); se pipetează o cotă-partea, se tratează cu 2 cc acid citric 8% și cu amoniac diluat până la virajul la galben al albastrului de timol acid ($pH = 2,5 - 3$), se agită energetic 75 secunde și se citește transmitența.

În cazul când se obține dintr-o dată o colorație roșie, se repetă determinarea cu o porțiune de soluție mai mică, deoarece la un conținut mai ridicat de 8 γ Cu, filtrul nu mai reține lumina verde.

Pentru citirile cu ochiul liber, trebuie să se obțină colorația albastră-verde, corespunzând unui conținut de 4 γ Cu; sub acest conținut, pătura de CCl_4 este verde, iar dela 5 γ prin albastră-purpurie devine purpurie și roz, fără a se mai putea percepe o deosebire.

II. DOZAREA ZINCULUI

Dintre reactivii organici utilizați, acela care are precădere în determinarea urmelor de zinc, este ditizona (3) cu care se combină în raport constant, dar nu stoichiometric.

TABELUL Nr. 8

Rezultate comparative în privința extracției zinchului

Tratare cu ClH 1:1 Zn p.l.m	Tratare cu SO_4H_2 10% Zn p. l. m.	Evaporare cu SO_4H_2 10% Zn p. l. m.	Evaporare cu SO_4H_2 conc. Zn p. l. m.
189	189	337	370

Reacția prea sensibilă (se pot decela până la 0,025 γ Zn în soluție quasi-neutrală) este nespecifică în forma aceasta, de aceea se utilizează (în special pentru a complexa cuprul) $S_2O_3Na_2$, în mediu slab acid (tampón acetic $pH = 4,5 - 5$). Trebuesc însă evitate concentrațiile prea mari, deoarece $S_2O_3Na_2$ împiedecă în parte extracția zinchului, cu care formează un complex mai slab.

Tratând proba de sol calcinată cu ClH 1:1 și cu SO_4H_2 , cea mai bună extracție a zinchului se realizează prin evaporarea SO_4H_2 la vaporii albi (Tabelul Nr. 8), extracție care este aproape totală (Tabelul Nr. 9).



TABELUL Nr. 9¹⁾

Comparație între valorile obținute pentru Zn prin evaporare cu SO_4H_2 la vapozi albi și prin extracție totală

Denumirea probei	Extracție în SO_4H_2 conc. (evaporare la vapozi albi)	Extracție totală $\text{SO}_4\text{H}_2 + \text{FH}$	$\frac{\text{Zn în } \text{SO}_4\text{H}_2}{\text{Zn total}}$
	Zn p. l. m.		
Proba Nr. 6	295	310	0,92
" 7	255	286	0,89
" 8	274	290	0,94
Proba Nr. 84	375	289	0,96
" 90	340	360	0,94
" 91	260	282	0,92

In extrasul sulfuric obținut după evaporare cu SO_4H_2 conc. la vapozi albi a substanței calcinate, se separă ferul prin precipitare cu NH_3 ; la $\text{pH} = 4.5$ (tampon acetic) în prezența $\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2$, se colorimetreză la tentă sensibilă.

Soluțiile necesare sunt: 1) Soluția 0.003% g ditizonă în CCl_4 (prin diluarea soluției 0.03%); 2) Tampon acetic ($\text{pH} = 4.5 - 5$) preparat amestecând volume egale de soluție $\text{CH}_3\text{COO Na}$ 2M și CH_3COOH 2N; 3) Soluție 25% $\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2\text{H}_2\text{O}$; 4) Soluție-etalon: 1 cc corespunde la 1 γ Zn. Se obține din diluarea soluției de SO_4Zn . $7\text{H}_2\text{O}$ ce conține 0.01 g Zn^{++} + 1 cc ClH d = 1,19 + rest la 100 cc apă.

Atât pentru stabilirea titlului soluției de ditizonă în zinc (cantitatea de Zn exprimată în γ : 10^{-6} g, corespunzătoare unei cc soluție de ditizonă), cât și pentru determinarea conținutului în Zn a extrasului de sol, se procedează astfel: după ce se completează eventual la 10 cc volumul soluției de analizat (corespunzând la 0.1 — 0.01 g sol), se agită energetic timp de 1 minut cu 5 cc tampon acetic și 10 cc soluție de $\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2$. Dacă coloarea soluției este roșie după prima agitare, se repetă determinarea cu un volum mai mic de probă; dacă însă obținerea tentei sensibile comportă utilizarea unei cantități prea mici de ditizonă și deci obținerea tentei sensibile este dificilă, se repetă determinarea cu o cantitate mai mare de soluție. Conținutul în zinc se calculează după cantitatea de zinc corespunzătoare 1 cc ditizonă.

Deși rezultatele astfel obținute sunt precise, metoda prezintă totuși inconvenientul că nu se pot efectua mai mult de 4 determinări în 10 ore de lucru,

¹⁾ Analist: M. DANIEL



deoarece atât extracția zincului, cât și separarea ferului cer un timp îndelungat. La aceasta se mai adaugă posibilitatea de a pierde parte din zinc prin reținere în precipitatul gelatinos de hidroxizi și hârtia de filtru.

Pentru a se simplifica condițiile de lucru s-au făcut o serie de încercări pe diferite profile, utilizând pentru extracție: ClHN, NO₃H diluat 1:7 și desagregarea cu SO₄HK (în proporție de 1:1 față de cantitatea de sol), variind timpul de fierbere: 10 minute și 60' și timpul după care se face colorimetria: 2 ore și 5 ore, iar ferul a fost complexat cu tamponul făcut dintr'un amestec de FNH₄ și CH₃COO Na (pH = 6,5 — 7). Rezultatele consemnate în tabelele Nr. 10, 11, 12, 13, și 14 conduc la următoarele concluzii: în general, cea mai bună extracție se realizează prin fierberea probei în ClHN și anume un timp mai lung (în special probele mai bogate în zinc). Desagregarea cu SO₄HK este greoai și nu dă rezultate prea bune.

TABELUL Nr. 10

Nr. probei	Extracție în SO ₄ H ₂ conc.	Extracție în NO ₃ H 1:7 Fierbere				Extracție în ClHN Fierbere				Desagregare cu SO ₄ HK Colorimetrie după	
		10'		60'		10'		60'		2 ore	5 ore
		Zn p. l. m.	Zn p. l. m.	Zn p. l. m.	Zn p. l. m.	Zn p. l. m.	Zn p. l. m.	Zn p. l. m.	Zn p. l. m.	Zn p. l. m.	Zn p. l. m.
Nr. 140	86	304	1066	1056	864		1055	400	400		
141	318	1600	1066	1350	864		1200	800	160		
142	375	788	1200	1056	1360		1900	870	160		
143	931	640	1200	870	1056		2400	800	425		
144	1430	2128	2400	1920	1920		3840	1920	2400		
145	425	1200	1477	1056	1200		1400	1524	1129		
146	300	1376	685	960	670		1600	680	680		
147	281	526	656	640	640		1600	350	240		
148	887	1056	1126	1200	1056	2400	2400	360	201		
149	346	960	1200	1056	1200	2400	2400	250	270		
150	189	736	1477	1200	1360	2400	2400	270	192		
151	67	960	737	800	800	2400	2400	64	148		

Reprezentând grafic valorile obținute pentru zinc, se vede că alura curbei este aceeași pentru un anumit profil și permite stabilirea eventuală de anomalii geochimice (Planșa II).

Ditzonatul format este exprimat ca zinc, deși aceeași colorație este produsă în aceste condiții de o cantitate de cupru de două ori mai mare și de una de plumb de patru ori mai mare decât acea de zinc. În probele analizate, conținutul în cupru și în plumb este practic inexistent, așa că nu afectează rezultatele. În



cazul unor probe deosebit de bogate în cupru sau plumb, aceste elemente pot fi determinate separat, aplicându-se apoi corecția cuvenită la valoarea globală obținută pentru zinc.

TABELUL Nr. 11

Nr. probei	Extracție în SO_4H_2 conc.	Extracție în NO_3H 1:7 Fierbere		Extracție în ClHN Fierbere		Desagregare cu SO_4HK Colorimetrie după	
		10'	60'	10'	60'	2 ore	5 ore
		Zn p. l. m.	Zn p. l. m.	Zn p. l. m.	Zn p. l. m.		
Probele							
Nr. I	37	28	56	41	46	120	96
II	57	52	66	58	56	120	160
III	62	17	32	22	32	64	74
IV	28	18	24	17	20	56	136
V	30	38	53	58	74	140	192

TABELUL Nr. 12

Nr. probei	Extracție în SO_4H_2 conc.	Extracție în NO_3H 1:7 Fierbere		Extracție în ClHN Fierbere		Desagregare cu SO_4HK Colorimetrie după	
		60'	60'	60'	60'	2 ore	5 ore
		Zn p. l. m.	Zn p. l. m.	Zn p. l. m.	Zn p. l. m.		
Probele							
Nr. 4 I	26	1064		1128		136	137
3 I	lipsă	52		58		147	96
2 I	26	76		66		147	87
I I	114	96		76		106	87
0 I	37	56		46		120	96
I' I	lipsă	80		66		136	128
2' I	26	73		66		160	144
3' I	87	91		100		160	144
4' I	lipsă	128		2376		1476	148

Se întâmplă uneori că peste coloarea purpurie, caracteristică ditizonatului de zinc, interferă o nuanță galbenă, datorită unei reacții de oxidare. Intrădevar, prin reducerea la cald cu $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{ClH}$, această colorație dispare și ditizonatul de zinc își recapătă culoarea sa obișnuită purpurie. Astfel este cazul probelor Nr. 1_{III}, 2_{III} și 3_{III} din Tabelul Nr. 14.



TABELUL Nr. 13

Nr. probei	Extracție în SO_4H_2 conc. Zn p. l. m.	Extracție în ClHN Fierbere 60° Zn p. l. m.
Probele		
Nr. 4 II	48	96
„ 3 II	38	35
„ 2 II	16	21
„ 1 II	32	36 -
„ 0 II	57	56
„ 1' II	42	64
„ 2' II	38	66
„ 3' II	38	87
„ 4' II	29	213

TABELUL Nr. 14

Nr. probei	Extracție în SO_4H_2 conc. Zn p. l. m.	Extracție în ClHN Fierbere 60° Zn p. l. m.
Probele		
Nr. 4 III	40	66
„ 3 III	lipsă	66
„ 2 III	38	66
„ 1 III	lipsă	66
„ 0 III	62	32
„ 1' III	36	77
„ 2' III	lipsă	66
„ 3' III	38	28
„ 4' III	36	58

Fără să afecteze rezultatul final în mod simțitor, această colorație este jenantă mai mult în colorimetria cu ochiul liber și în special pentru conținuturile scăzute în zinc, din cauza excesului de ditizonă care suferă oxidarea și capătă deci o culoare galbenă.

Reproductibilitatea rezultatelor este mulțumitoare în aceleași condiții de lucru (Tabelul Nr. 10, coloana III).

Ca și pentru cupru, se măsoară transmitența minimă a ditizonatului de zinc cu colorimetru cu celulă fotoelectrică și filtru verde la lungimea de undă 500—550



m μ , cu centrul de greutate la 530 m μ . Dreapta de etalonare zilnică are o pantă convenabilă pentru concentrația ditizonei de 0.003% în CCl_4 și este construită între valorile 0 (ditizonă) și 4 γ Zn.

Iată care este deci metoda de lucru precisă și rapidă, de aplicație imediată pentru prospecțiunea geochimică:

Se fierbe 30' pe o baie de apă salină 0,5 g sol (în prealabil calcinat) cu 10 cc ClH_N ; se completează cu apă bidistilată la volumul inițial, se omogenizează și se lasă să se limpezească (cca 2 ore). Se pipetează o cotă-partea, se agită energetic 30" cu 35 cc tampon + 15 cc ditizonă și se citește transmitența. În caz de emulsionare, se filtrează prin vată de sticlă în cuva de colorimetrie.

Dacă prin agitare se obține dintr-o dată o colorație roșie intensă, se repetă determinarea cu o porțiune mai mică de soluție, deoarece peste un conținut de 4 γ Zn, filtrul nu mai absoarbe lumina verde.

Pentru citirile cu ochiul liber, trebuie să se obțină coloarea albastră corespunzătoare unui conținut în zinc de 3 γ; sub acest conținut ditizona rămâne verde iar dela 4 γ purpurie, purpurie-roșie, fără însă a se putea percepe o deosebire.

Soluțiile necesare sunt: 1, soluție de 0.003% g ditizonă în CCl_4 (preparată prin diluarea soluției 0.03%); 2, soluție-tampon conținând 5% CH_3COONa și 1% FNH_4 . Se prepară din: 200 cc soluție 25% CH_3COONa (sau 41,5% $\text{CH}_3\text{COO NA}$. 3 H_2O) + 100 cc soluție 10% FNH_4 + rest la 1000 cc de apă. 3, soluție-etalon ce conține 1 γ Zn pe cc și se obține din diluarea soluției de 0,01 g Zn^{++} + 1 cc ClH d = 1.19 + rest la 100 cc apă.

CONCLUZIUNI

Prin aceste metode, într-un laborator cu 10 chimici se pot executa cca 200 dozaje pe zi. Pentru elaborarea unor hărți geochimice cu probe luate la distanțe de 20 m, sunt necesare 2500 dozaje pe km^2 , reprezentând cca 2 săptămâni de lucru în laborator. În general însă, se va recurge la executarea de profile, eventual cu o echidistanță mult mai redusă, chiar la 5 m, situate la depărtare de 60 — 100 m. O astfel de metodă ar putea fi aplicată cu succes în cazul zăcămintelor filoniene a căror direcție, măcar aproximativ, este cunoscută.

Cu această repartizare a punctelor de colectare, reprezentând cca 1000 — 3000 probe pe km^2 , se poate ajunge la o prospectare geochimică de chiar 5 km^2 pe lună.

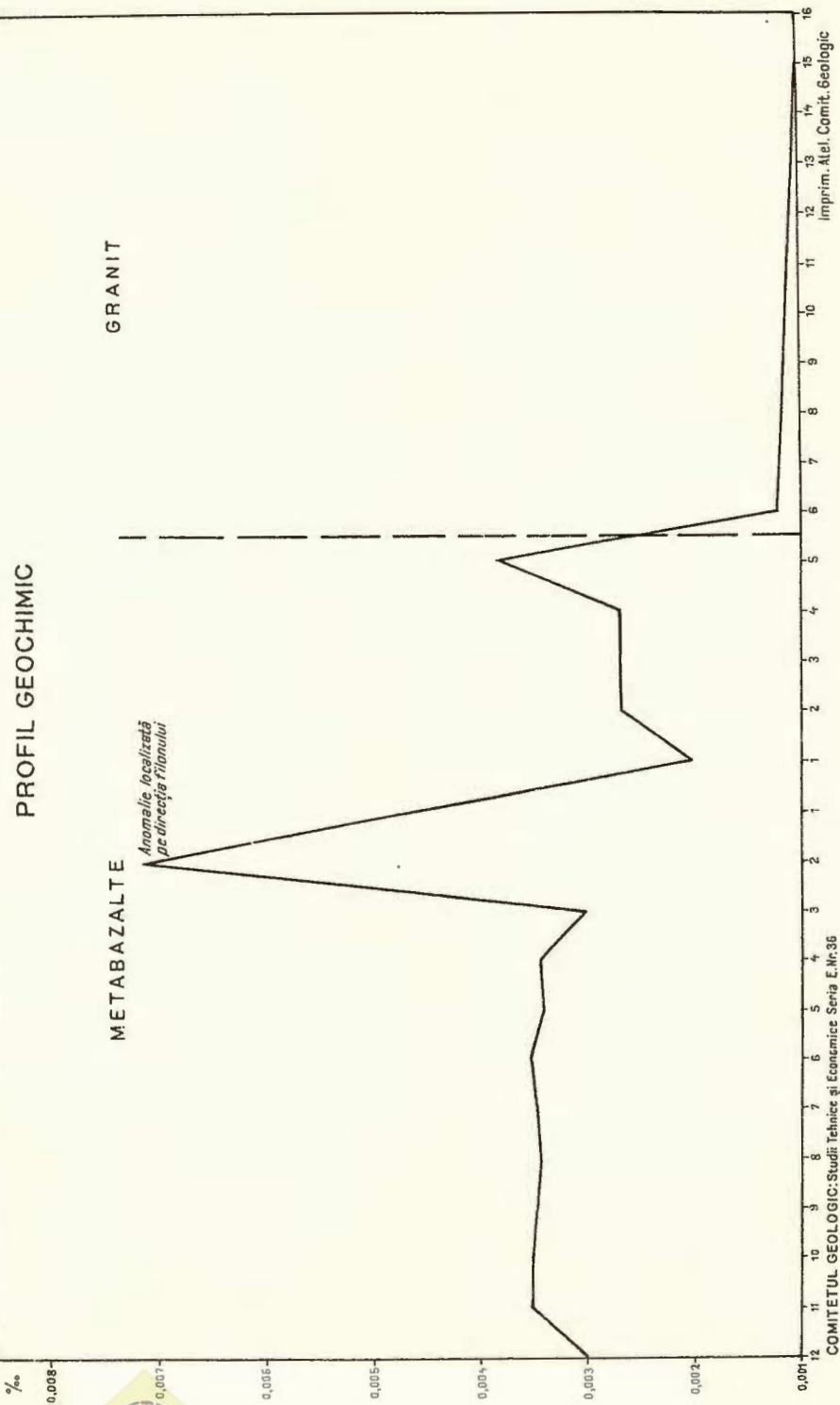


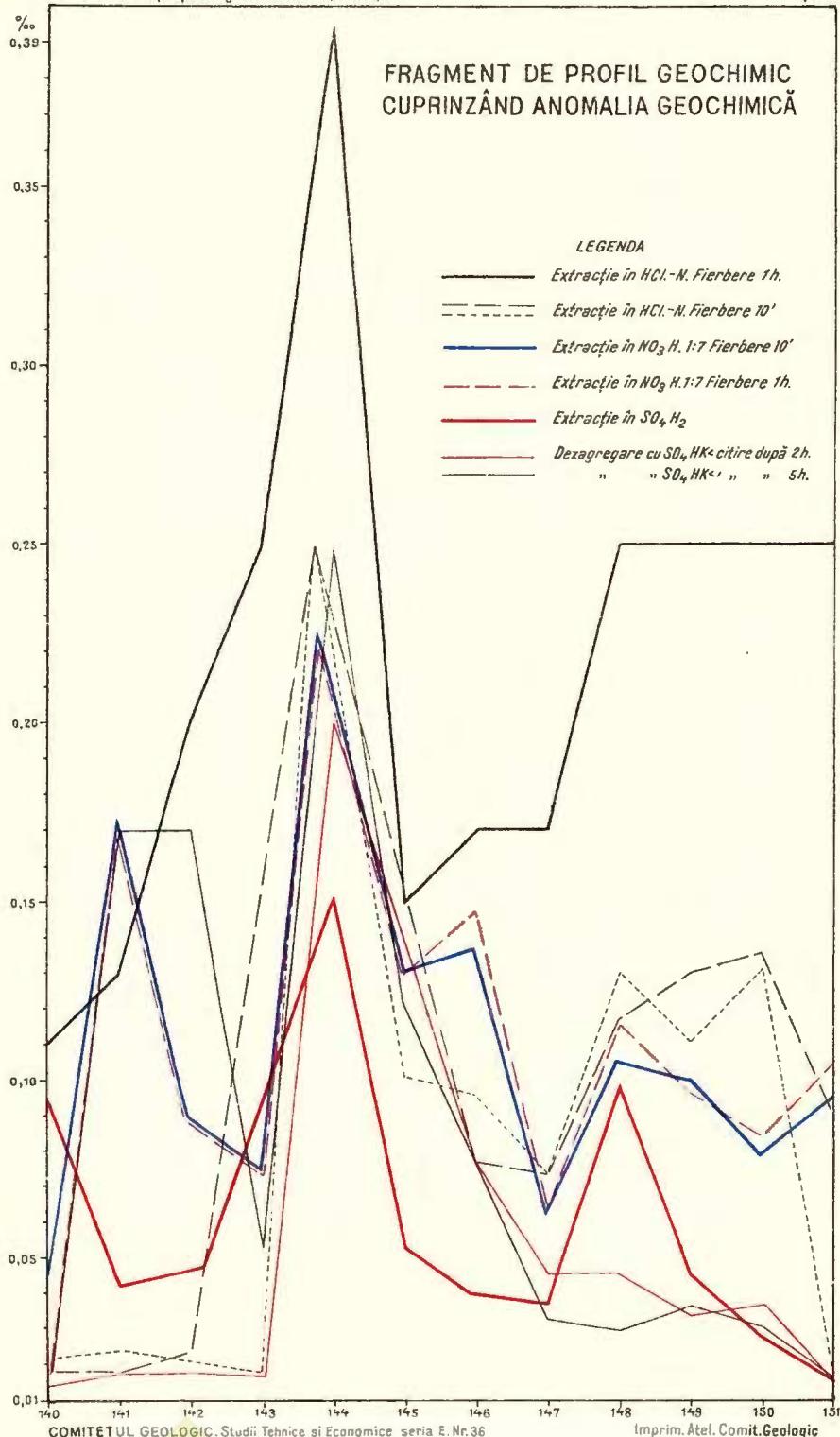
BIBLIOGRAFIE

1. FERSMAN A. E.. *Geo chimia*, Vol. I—IV. Moscova, 1934.
 2. SPACU G. și DICK J. O metodă rapidă pentru dozarea cuprului *Bul. Soc. St. Cluj.* Vol. IV Partea I-a, p. 23—27 (31.I. 1928).
 3. SANDELL E. B. Ph. D. Determinarea colorimetrică a urmelor de metale *Edit. de Stat tehnico-științifică pt. literatură de chimie*. Moscova, Leningrad, 1949.
 4. SAUCOV A. *Geo chimia*. Moscova, (1950).
 5. SOCOLOV V. A. Metode geochimice de exploatare a țărei. *Editura de Stat tehnico-științifică a literaturii țărei și a combustibilului minier*. Moscova-Leningrad (1946).
-



PROFIL GEOCHIMIC





EXTRACTIA HIDROMETALURGICĂ A MANGANULUI DIN RODONITE ȘI MINEREURI DE MANGAN SĂRACE¹⁾

DE

Dr. SANDA LUPAN

1. INTRODUCERE

Manganul se prezintă în zăcăminte sub formă de oxizi (piroluzită, psilomelan, hausmanit, etc.), sub formă de silicat (rodonită) sau carbonat (rodocrozit). La noi în țară zăcămintele de minereu de mangan, se intercalează în general în zona șisturilor cristaline, prezentând în cele mai multe cazuri forma lenticulară.

Aceste zăcăminte apar de obiceiu, în zona de oxidație, sub forma de oxizi și hidroxizi de mangan, iar în zonele nealterate (primare) ele sunt constituite din carbonați și silicați de mangan.

In majoritatea cazurilor, zonele exploatației sunt acele de oxidație, unde se face în acelaș timp o triere a materialului, deoarece se prelucrează numai minereul bogat.

Minereul sărac în mangan, ca și minereul în care manganul se găsește sub formă de silicat, nu sunt utilizate, acesta din urmă din pricina dificultății de a extrage manganul.

Lucrarea de față a avut drept scop să găsească o metodă care să permită o valorificare a zăcămintelor de rodonită.

Pe lângă aceasta s-au mai făcut câteva încercări de extractie a manganului și din minereurile sărace (oxizi sau carbonați).

¹⁾ Comunicare făcută la Comitetul Geologic, în ședința din 23 Mai 1952.



2. MATERIA PRIMĂ

S'a lucrat cu un minereu provenit din Cristalinul Carpaților orientali cu un conținut de 21,2 g % oxid de mangan, sub formă de carbonat și oxizi și 25,6 g % oxid de mangan, sub formă de silicat.

Analizând acest minereu, s'a obținut următoarele rezultate:

Bioxid de siliciu SiO_2	29,1 g %
Oxid de mangan (Total) MnO	46,8 g %
Oxid de fer (Fe III) Fe_2O_3	3,7 g %
Oxid de aluminiu Al_2O_3	0,6 g %
Oxid de calciu CaO	2,7 g %
Oxid de magneziu MgO	1,8 g %
Pentoxid de fosfor P_2O_5	absent
Pierdere la calcinare ($\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$)	15,0 g %
Total	99,7 g %
Din manganul total:	
Oxid de mangan solubil în acid clorhidric	21,2 g %
Oxid de mangan sub formă de silicat	25,6 g %

3. INCERCĂRI DE EXTRAGERE A MANGANULUI DIN RODONITĂ

Extragerea manganului din rodonită este anevoieasă, fiind foarte rezistentă la diferenții agenti de desagregare.

Incercările de topire cu sulfat acid de potasiu, calcinare cu cărbune la temperaturi ridicate (1100°C), sau calcinare cu sulfat de amoniu, nu au dat rezultate. Numai prin calcinare cu un amestec de oxid de calciu și fluorură de calciu, s'a obținut în soluție 91% din cantitatea totală de mangan. Metoda necesită însă multă fluorură de calciu și este costisitoare.

S'a făcut atunci o serie de încercări de a trece manganul în soluție prin topire cu un amestec de clorură de calciu și carbonat de calciu anhidru. După terminarea topirii, s'a extras cu apă topitura răcită. Manganul reacționează cu calciul cu formarea unui manganit de calciu insolubil.

Precipitarea este cantitativă, deoarece în filtrat nu s'a mai găsit urme de mangan. După filtrare rezidiul insolubil a fost dissolvat în acid clorhidric și manganul, trecut astfel în soluție, a fost dozat după metoda Volhardt.

S'a lucrat cu 1 g minereu.

Rezultatele obținute sunt trecute în tabela I.

Un adăos mai mare de clorură de calciu are drept scop să mărească fluiditatea masei, topitura putând fi astfel turnată, fierbinte, în vase mai mici, și sfărâmată.



TABELA I

Trecerea în soluție a manganului prin topire cu CO_3Ca și $CaCl_2$.

Nr.	CO_3Ca	$CaCl_2$	NaCl	MnO trecut în soluție %	Randament
1	6 g	2 g	—	47,0	100 %
2	6 g	2 g	—	46,8	100 %
3	4 g	2 g	—	46,8	100 %
4	2 g	2 g	—	46,8	100 %
5	2 g	1 g	—	45,1	96,4 %
6	3 g	1 g	—	45,2	96,7 %
7	1 g	1 g	—	44,7	95,5 %
8	1 g	2 g	—	44,5	95,1 %
9	1 g	4 g	—	46,0	98,1 %
10	—	6 g	—	46,4	99,1 %
11	1 g	—	4 g	35,3	75,4 %
12	1 g	1 g	4 g	37,9	81 %

Chiar numai prin topire cu clorură de calciu singură, se poate obține aproape totalitatea manganului în soluție. Clorura de calciu are însă o acțiune corosivă asupra vaselor metalice în care se face topirea. Adaosul de carbonat de calciu are drept efect o micșorare a acestei acțiuni corosive.

La ultimele două încercări (11 și 12) s'a adăugat în amestecul de topit și clorură de sodiu. Masa topită este mai fluidă decât cu clorură de calciu, însă randamentele au fost mai puțin mulțumitoare.

In toate încercările care au urmat, s'a lucrat cu 1 g minereu la care s'a adăugat 1 g carbonat de calciu și 4 g clorură de calciu anhidră. După topire s'a extras apoi topitura cu apă caldă, s'a filtrat și s'a analizat rezidiul.

S'au obținut 1,65 — 1,81 g reziduu uscat la 105°C, care, analizat, a dat următoarele rezultate:

Bioxid de siliciu	15—16%
Oxid de mangan	24—27%
Oxid de calciu	33—37%

Rezultatele obținute sunt foarte satisfăcătoare, după cum reiese din tabela I.

4. INCERCĂRI PENTRU SOLUBILIZAREA MANGANULUI DIN MANGANITUL DE CALCIU FORMAT PRIN TOPIRE

Pentru trecerea în soluție a manganului din manganitul de calciu, format prin topire, s'au studiat două metode și anume:

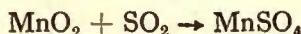
a) Extracție cu binoxid de sulf;

b) Extracție cu sulfat feros.



a) METODA DE EXTRACTIE CU BIOXID DE SULF

După extragerea cu apă a topiturii, s'a decantat soluția limpede de deasupra reziduuului obținut și s'a spălat de câteva ori prin decantare cu apă fierbinte. Reziduul a fost trecut cu puțină apă, într'un mojar, unde a fost sfărâmat, obținând un terciu, care s'a tratat cu acid sulfuric 2 N și s'a introdus apoi un curent de bioxid de sulf, până la saturarea soluției. În soluție acidă manganitul de calciu se descompune, cu formare de MnO_2 . Acesta trece, sub acțiunea bioxidului de sulf, în sulfat de mangan, după reacția:



In acelaș timp are loc însă și o formare de ditionat de mangan, a cărui prezență nu este de dorit:



Ditionatul de mangan trece însă ușor, prin încălzirea soluției, în sulfat de mangan:



De aceea, pentru a evita formarea acestui ditionat de mangan, după trecerea curentului de bioxid de sulf, s'a încălzit soluția pe baia de apă și s'a menținut la temperatura de $70^\circ - 80^\circ C$, tot timpul reacției.

Rezultatele obținute, lucrând în diferite condiții, sunt trecute în tabela II.

TABELA II

Solubilizarea manganiului prin tratare cu acid sulfuric și bioxid de sulf

Nr.	SO_4H_2 2N cm ³	Temperatura	Timp	MnO trecut în soluție %	Randament
1	10	$70^\circ - 80^\circ C$	1 oră	43,4	92,8 %
2	10	• •	1 oră, apoi 24 ore la 20°	42,6	91 %
3	5	• •	2 ore	43,8	93 %
4	12,5	• •	5 ore	42,6	91 %

Randamentul obținut reprezintă randamentul total, în care se include și desagregarea cu clorură de calciu.

La încercarea 2 și 3 s'a făcut și analiza filtratului. Rezultatele sunt trecute în tabela III.



TABELA III
Compoziția soluției după extracție cu bioxid de sulf

Nr.	$\text{CaCl}_2 + \text{CO}_3\text{Ca}$ utilizat la desagregare	Analiza filtratului
2	4 g $\text{CaCl}_2 + 1$ g CO_3Ca	SiO_2 21,9% CaO 11,8% Fe_2O_3 3,9% MnO 42,6%
3	1 g $\text{CaCl}_2 + 1$ g CO_3Ca	SiO_2 14,0% CaO 7,6% Fe_2O_3 3,7% MnO 43,8%

Rezultatele sunt raportate la 100 g minereu. După cum se vede în încercarea 3, (unde s'a utilizat mai puțină clorură de calciu), silicea trecută în soluție este în cantitate mai mică, decât în încercarea 2. Cantitatea de fer trecută în soluție este egală cu cantitatea de fer conținută inițial în minereu.

După cum reiese din rezultatele menționate, randamentul obținut prin extracția manganului cu bioxid de sulf, în soluție acidă, sunt foarte mulțumitoare. Metoda prezintă și avantajul că nu se mai introduc elemente străine în soluție.

Date fiind însă disponibilitățile reduse în bioxid de sulf, s'a studiat și metoda de extracție cu sulfat feros, în soluție acidă.

b) METODA DE EXTRACTIE A MANGANULUI CU SULFAT FEROS

Sulfatul feros are o acțiune reducătoare asupra oxizilor superiori de mangan, cu formare de MnO . Acesta trece mai departe în sulfat de mangan. Un adăos de acid sulfuric ușurează reacția.

După topirea minereului cu carbonat de calciu și clorură de calciu, s'a tratat topitura cu apă, s'a decantat soluția limpede, iar rezidiul a fost mojarat și tratat în diferite condiții cu acid sulfuric 2 N și cu sulfat feros.

Condițiile de lucru, ca și rezultatele obținute, sunt trecute în tabela IV.

Din rezultatele menționate în tabela IV se pot trage următoarele concluzii:

a) Sulfatul feros, singur, acționează mult mai încet. Trebuesc tratări repetitive și timp mai îndelungat (încercarea 1).

b) Prezența acidului sulfuric ușurează reacția. Se poate ajunge până la randamente de 94 — 96%. Aceste randamente includ și randamentul obținut prin



TABELA IV

Solubilizarea manganiului prin tratarea cu sulfat feros

Nr.	Reactivul utilizat	Condiții de lucru	MnO trecut în soluție	Randament
1	10 g $\text{SO}_4\text{Fe} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	Sulfatul feros adăugat în două reprezente: întâi 5 g și ținut 3 ore pe baia de apă. Lăsat apoi 24 ore la 20°. Dozat manganul. Repetat operația cu încă 5 g sulfat feros. Dozat manganul.	21,6% 23 %	
2	5 g $\text{SO}_4\text{Fe} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ + 6 cm ³ $\text{SO}_4\text{H}_2 \cdot 2\text{N}$	Adăugat întâi 4 cm ³ $\text{SO}_4\text{H}_2 \cdot 2\text{N}$ și după 1 oră încă 2 cm ³ . Ținut în total 3 ore pe baia de apă.	Total 44,6%	95 %
3	5 g $\text{SO}_4\text{Fe} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ + 10 cm ³ $\text{SO}_4\text{H}_2 \cdot 2\text{N}$	Ținut 2 ore pe baia de apă. Reziduul complet alb.	38,3%	82 %
4	2 g $\text{SO}_4\text{Fe} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ + 10 cm ³ $\text{SO}_4\text{H}_2 \cdot 2\text{N}$	Tratat întâi cu SO_4H_2 și încălzit. Adăugat SO_4Fe . Ținut 1 oră pe baia de apă. Reziduu complet alb.	41,7%	89 %
5	2 g $\text{SO}_4\text{Fe} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ + 10 cm ³ $\text{SO}_4\text{H}_2 \cdot 2\text{N}$	Adăugat treptat SO_4H_2 și SO_4Fe . Lăsat să se evapore pe baia de apă, până aproape de uscare.	42,6%	91 %
6	3 g $\text{SO}_4\text{Fe} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ + 10 cm ³ $\text{SO}_4\text{H}_2 \cdot 2\text{N}$	Tratat întâi cu SO_4H_2 și încălzit. Adăugat SO_4Fe . Ținut 3 ore pe baia de apă. Identic cu 6. Ținut însă la cald numai 1 oră și 30 minute.	40,6%	86,7%
7	...	Identic cu 6. Ținut însă la cald numai 1 oră și 30 minute.	45,1 %	96 %
8	10 g $\text{SO}_4(\text{NH}_4)_2$ + 2 g $\text{SO}_4\text{Fe} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ + 10 cm ³ $\text{SO}_4\text{H}_2 \cdot 2\text{N}$	Adăugat 5 g $\text{SO}_4(\text{NH}_4)_2$ și 10 cm ³ SO_4H_2 . Evaporat până rămâne un terciu. Repetat tratarea cu $\text{SO}_4(\text{NH}_4)_2$. Ținut în total 15 ore la cald. Reziduul e tot brun. La adăugarea a 2 g SO_4Fe reziduul se albește complet.	44,3 % 42,6%	94,6% 91 %



topirea cu clorură de calciu și carbonat de calciu. Cum reziduul este complet alb, după tratarea cu sulfat feros, (dacă a fost mojarat înainte), se poate spune că aproape totalitatea manganului din manganitul de calciu trece în soluție, după reducere cu sulfat feros.

Utilizarea sulfatului feros la extractia manganului prezintă inconvenientul că împreună cu sulfatul de mangan, trece în soluție și o mare cantitate de fer.

In cazul când soluția de sulfat de mangan obținută va trebui supusă electro-lizei pentru a obține mangan electrolitic, ea nu va trebui să conțină fer. Prezența ferului chiar în cantitate mică îngreunează electroliza, mărand consumul de curenț și micșorând randamentul.

Chiar în cazul extractiei cu bioxid de sulf, se obține în soluție totalitatea ferului din minereu, care va fi cu atât mai mare, cu cât minereul va fi mai bogat în fer.

Deasemenea soluția mai conține, după cum am văzut, și o cantitate importantă de silice, care va trebui separată. Pentru cazurile când se pune problema obținerii unui sulfat de mangan cât mai curat s-au făcut o serie de încercări pentru a separa silicea și, în special, ferul de mangan.

5. INCERCĂRI DE A SEPARA SILICEA ȘI FERUL DE MANGAN

Încercările făcute de a precipita ferul din soluție cu carbonat de calciu, nu au dat rezultate, deoarece, pe de o parte, ferul nu se precipită cantitativ, iar, pe de altă parte, precipitatul format reține mult mangan.

Prin tratare cu oxid de zinc se obține o separare bună, însă este o metodă scumpă și care prezintă și inconvenientul introducerii ionilor de zinc în soluție.

Am utilizat atunci pentru separare proprietatea sulfatului feros de a se disocia prin calcinare, trecând în oxid feric și liberând bioxid și trioxid de sulf. Sulfatul de mangan însă nu se descompune, ci rămâne ca atare, putând fi trecut ușor în soluție. Prin această calcinare se obține în același timp și o insolubilizare a silicei aflată în soluție. În timpul calcinării materialul trebuie amestecat mereu. Bioxidul și trioxidul de sulf care se desvoltă pot fi colectați și trecuți mai departe în acid sulfuric. Calcinarea se continuă până la desagregarea completă a sulfatului feros.

La tratarea masei calcinate cu apă, pentru solubilizarea sulfatului de mangan, s-au întâmpinat unele dificultăți, deoarece o parte din fer trece sub o formă coloidală, în soluție. Prin încălzirea la fierbere a soluției obținute, ferul trecut în soluție hidrolizează. Precipitarea nu este însă cantitativă decât numai dacă se oxidează soluția. Oxidând cu apă oxigenată, se obține prin fierbere o preci-



pitare aproape cantitativă a ferului, iar precipitatul este liber de mangan. Încercările de a oxida ferul prin trecerea unui curent de aer nu au dat rezultate, trebuie trecut aer timp îndelungat, fără ca oxidarea și precipitarea ferului să fie cantitative.

Rezultatele tuturor acestor încercări sunt consemnate în tabela V.

TABELA V
Încercări de separare a ferului de mangan

Nr.	Temperatura soluției de extracție a SO_4Mn	Agentul de precipitare a ferului în soluție	Fe_2O_3 trecut în soluție	MnO rămas în precipitat de hidroxizi
1	20°C	—	1,44 g	.
2	20°C	Hidrolizat prin fierbere după oxidare cu H_2O_2	0,05 g	absent
3	20°C	“	0,07 g	“
4	20°C	Hidrolizat prin introducere de curent de aer în soluția încălzită la (80°C)	0,39 g	absent
5	20°C	“	0,50 g	“
6	20°C	CO_3Na_2 mai puțin decât e necesar pentru tot ferul și oxidat cu curent de aer	0,42 g	absent
7	20°C	CO_3Na_2 întreaga cantitate p. tot ferul oxidat cu curent de aer	0,05 g	Mai mult de 10% rămas în precipitatul de hidroxizi.

In încercările 6 și 7 din acest tabel s'a dozat ferul prezent în soluție și s'a adăugat cantitatea de carbonat de sodiu strict necesară pentru precipitarea ferului. Carbonatul de sodiu a fost adăugat treptat și s'a trecut în acest timp un curent de aer, până la oxidarea completă a ferului. Atât timp cât cantitatea de carbonat de sodiu este mai mică decât cantitatea necesară pentru precipitarea totală a ferului, precipitatul obținut nu conține mangan. Când s'a adăugat întreaga cantitate de carbonat de sodiu necesară, precipită tot ferul, însă în același timp începe să precipite și manganul, astfel încât precipitatul de hidroxid de fer conține cantări însemnante de mangan.

Încercări calitative făcute cu un amestec de sulfat feros și sulfat de mangan, calcinate, au arătat că dacă se tratează rezidiul cu o soluție fierbinte de carbonat de sodiu, foarte diluată, atunci ferul nu mai trece în soluție, iar manganul nu precipită în aceste condiții.



După calcinarea sulfatilor reziduu a fost trecut în soluția de carbonat de sodiu încălzită la 80° — 90°C . S'a agitat soluția timp de 1—2 minute și s'a filtrat, spălând cu apă caldă. S'a dozat apoi ferul trecut în soluție și manganul rămas în reziduu.

Condițiile de lucru și rezultatele obținute sunt trecute în tabela VI.

TABELA VI

Incercări de a separa ferul de mangan prin solubilizare în carbonat de sodiu

Nr.	Temperatura soluției de CO_3Na_2	Fe_2O_3 trecut în 100 cm^3 soluție	Fe_2O_3 calculat la cantitatea totală de mangan	MnO rămas în reziduu	MnO în reziduu calculat la cant. totală de mangan.
1	80° — 90°	0,003 g	0,7%	0,013 g	2,8%
2	—	0,004 g	0,9%	0,019 g	4 %
3	—	0,0048 g	1 %	0,032 g	7 %
4	—	0,024 g	5 %	absent	—
5	—	0,012 g	2,5%	0,002 g	0,5%

Prin tratarea reziduului calcinat cu o soluție diluată de carbonat de sodiu, se reduce și cantitatea de calciu trecută în soluție. Astfel, soluția inițială conținea, după tratarea cu sulfat feros 7,5 — 8% oxid de calciu. După calcinare și tratare cu carbonat de sodiu, soluția conține 2—3% oxid de calciu, sau cca 8%, calculat față de cantitatea totală de mangan.

Din rezultatele obținute reiese deci că se poate obține o bună separare a ferului de sulfatul de mangan, prin evaporarea soluției la uscare, calcinarea reziduului și extracție cu o soluție foarte diluată și fierbinte de carbonat de sodiu.

6. VALORIZAREA REZIDUULUI DELA CALCINARE

Reziduu rămas după extracția sulfatului de mangan, este constituit din oxizi de fer, care mai cuprind sub 5% silice și săruri de calciu.

Acest reziduu, uscat la 105°C , s'a arătat a fi foarte indicat ca pigment. Este foarte fin și cu putere de acoperire mare.

Amestecat cu ulei de înălță o vopsea destul de bună.

Obținerea acestui pigment va micșora mult din prețul de obținere al sulfatului de mangan.



7. METODA PROPUȘĂ PENTRU EXTRAGEREA HIDROMETALURGICĂ A MANGANULUI DIN RODONITE

In urma încercărilor făcute, metoda propusă pentru extracția hidrometalurgică a manganului din rodonită, este următoarea:

Minereul, fin pulverizat, este amestecat cu o cantitate egală de carbonat de calciu și cu de 3—4 ori aceeași cantitate de clorură de calciu. Carbonatul, ca și clorura de calciu, trebuie să fie uscate. Se topește amestecul. Topitura se scoate fierbinte din cuptor și se trece în vase mai mici unde se sfarmă și se tratează cu apă. Se decantează soluția, care conține excesul de clorură de calciu, iar reziduul este tratat cu cantitatea corespunzătoare de soluție acidă de sulfat feros. Canticitatea de soluție reducătoare necesară va depinde de cantitatea de mangan existentă.

Se filtrează apoi soluția, care conține sulfatul de mangan, sulfatul feros în exces, ceva silice, sulfat de calciu și eventual mici cantități de acid sulfuric.

Această soluție se evaporă la uscare. În cazul unui exces de acid sulfuric, acesta se poate neutraliza prin adăugare de puțin carbonat de mangan. Aceasta se va adăuga în mici porțiuni și amestecând până ce tot carbonatul adăugat a fost disolvat. Se evită astfel corodarea vaselor și soluția se poate evapora la uscare.

Reziduul se măruntește și se trece în cuptoare rotative, unde se calcinează. Aceste cuptoare vor trebui prevăzute cu un dispozitiv de captare a vaporilor de bixoxid și trioxid de sulf, care se degajă. După terminarea calcinării, se tratează reziduul cu o soluție fierbinte de carbonat de sodiu. Se amestecă și se filtrează imediat, spălând de câteva ori cu apă caldă.

În soluție trece sulfatul de mangan, care poate fi supus electrolizei pentru obținerea bixoxidului de mangan, sau poate fi calcinat, cu formare de Mn_3O_4 .

Analizând un sulfat de mangan obținut, s'a găsit că el mai conține ca impuriță:

Fe_2O_3	0,85 %
SO_4Ca	18,3 %

După cum s'a arătat mai sus, reziduul constituie din oxizi de fer, poate fi utilizat ca pigment.

8. EXTRAGEREA HIDROMETALURGICĂ A MANGANULUI DIN MINEREURILE SĂRACE DE OXIZI SAU CARBONAT DE MANGAN

In continuarea studiului întreprins, s'a căutat să se aplique metoda de extracție a manganului cu sulfat feros și direct asupra unor minereuri sărace, în care manganul se găsea sub formă de oxizi sau carbonat și la care deci nu mai era nevoie de topirea cu clorură de calciu.



Din minereurile luate în lucru s-au cântărit câte două probe paralele de câte un gram. Una din probe a fost trecută într'un pahar și tratată cu soluție de sulfat feros la cald.

Cealaltă probă a fost trecută într'un mojar, tratată cu aceeași cantitate de soluție de sulfat feros și apoi mojarată timp de o oră la temperatura camerei ($18^{\circ} - 20^{\circ}\text{C}$).

S'a filtrat apoi reziduul, iar în soluția obținută s'a dozat manganul după metoda Volhardt. Bine înțeles înainte de titrare, s'a oxidat ferul, s'a precipitat manganul împreună cu ferul, cu amoniac în prezență de apă oxigenată, precipitatul s'a filtrat, spălat bine și după disolvarea în acid clorhidric, s'a putut titra manganul după Volhardt.

Rezultatele obținute sunt trecute în tabela VII.

TABELA VII

Extraction manganului din minereuri de oxizi sau carbonat de mangan

Nr.	Proba	Conținut în MnO solubil	Forma sub care se găsește manganul	Temperatura de extracție	MnO trecut în soluție, calculat la cantitatea totală de mangan.
1	I	41,7 %	oxizi	20°C	94%
2	I	41,7 %	oxizi	$70^{\circ}-80^{\circ}\text{C}$	100%
3	I	41,7 %	oxizi	$70^{\circ}-80^{\circ}\text{C}$	100%
4	II	25,75%	oxizi + carbonat	20°C	99%
5	II	25,75%	» »	$70^{\circ}-80^{\circ}\text{C}$	99%
6	III	19,6 %	carbonat	20°C	91%
7	III	19,6 %	»	$70^{\circ}-80^{\circ}\text{C}$	96%
8	III	8,9 %	oxizi + carbonat	20°C	96%
9	III	8,9 %	» »	$70^{\circ}-80^{\circ}\text{C}$	96%

Din minereul Nr. I, cu un conținut de 41,7% oxid de mangan, s'a tratat o probă de 100 g cu 1,6 litri soluție de sulfat feros. Soluția de sulfat feros a fost adăugată treptat, până s'a văzut că o nouă cantitate nu mai extrage decât foarte puțin mangan. Dacănd manganul, rămas neextras în reziduu, s'a constatat că 97% din manganul total a trecut în aceste condiții în soluție.

Din aceste încercări, reiese că soluția acidă de sulfat feros, poate fi utilizată cu succes la extracția manganului din minereuri de oxizi sau carbonat de mangan.

Reacția merge aproape tot atât de bine la rece, ca și la cald.



Soluția obținută, care cuprinde sulfatul de mangan și sulfatul feros, este evaporață la uscare, iar reziduul calcinat și apoi tratat cu o soluție fierbinte de carbonat de sodiu. Se obține în soluție sulfatul de mangan aproape liber de fer, dacă operația calcinării a fost bine condusă.

Având în vedere importanța pe care o are prezența fosforului în mangan, s'a căutat să se vadă, dacă prin tratarea unui minereu de mangan cu soluție de sulfat feros, fosforul trece în soluție.

S'a constatat că atâtă vreme cât fosforul este conținut în minereu sub formă de apatit (floro-cloro-fosfat de calciu), el nu trece în soluție prin tratarea cu soluție de sulfat feros.

9. CONCLUZII

a) Manganul conținut sub formă de silicat poate fi adus într'o formă solubilă prin topire cu un amestec de carbonat de calciu și clorură de calciu. Se formează manganit de calciu, care la tratare cu o soluție slab acidă, de sulfat feros, se reduce, cu formare de sulfat de mangan, care trece în soluție. Randament peste 90%.

b) Soluția slab acidă de sulfat feros, poate fi utilizată și la extragerea directă a manganului din minereurile sărace de oxizi sau carbonat de mangan. Randament peste 90%.

c) Pentru separarea ferului de mangan, se obțin rezultate bune prin calcinarea amestecului de sulfat feros și sulfat de mangan și extracție ulterioară cu o soluție foarte diluată de carbonat de sodiu fierbinte.

d) Ca produs secundar se obține un pigment de oxid de fer, care va micșora din prețul de cost al sulfatului de mangan.





Institutul Geologic al României

Redactori de carte: Florica Popea și Sanda Lupan.
Studii Tehnice și Economice. Seria B, Nr. 36. Tehnoredactor:
C. Olteanu. Corectori: Anca Petrescu și Gabriela Cazaban.

Dat la cules 9-XII-1952. Bun de tipar 3.II.1953. Tiraj 500 ex.
Hârtie cărți școlare de 45 gr. m.p. Ft. 70×100/16. Col. edito-
riale 3. Col. de tipar 2. Comanda 2701. pentru biblioteci Indicele de
clasificare: Fl. Popea 550.422: 546.3; S. Lupan 669.011: 669.743.

Tiparul executat la Intreprinderea Poligrafică Nr. 4
Cal. Șerban Vodă Nr. 133. București—R.P.R.



Institutul Geologic al României



Institutul Geologic al României



Institutul Geologic al României