

terijal na bazi magnezita. Magnohrom proizvodi oko 130000 tona različitih baznih opeka, oko 200000 tona sinter-magnezita i oko 20000 tona različitih masa za potrebe crne i obojene metalurgije, industrije cementa, kreča itd.

LIT. Л. X. Стрелец, *Металлургия магния*, *Металлургиядзат*, Москва 1962. — П. А. Беляев, *Металлургия легких металлов*, *Металлургиядзат*, Москва 1962. — Л. И. Кюльниц, *Краткая химическая энциклопедия*, *Советская энциклопедия*, Москва 1963. — П. А. Беляев, С. Н. Грейвер, *Основы металлургии*, том III, *Легкие металлы*, *Металлургиядзат*, Москва 1963. — J. J. Kubbs, *Metals handbook*, vol I. American Society for Metals, New York 1970. — M. Pavlović, *Livenje obojenih i lakih metala*, Tehnološki fakultet, Beograd 1976. — L. L. Shreir, *Corrosion*, vol. 2. Newnes-Butterworths, London 1976.

D. Đurković

MANGAN (manganum, Mn), kemijski element s atomskim brojem 25 i relativnom atomskom masom 54,9380. Mangan se nalazi među prijelaznim elementima, između kroma i željeza u četvrtoj ili prvoj dugoj periodi na vrhu VIIA skupine periodskog sustava elemenata. Elektronska konfiguracija mangana u temeljnom stanju jest $[Ar]3d^54s^2$. Jedini stabilni izotop mangana u prirodi jest ^{55}Mn . U sljedećem nizu svrstani su prema rastućoj masi atoma do sada poznati nestabilni izotopi mangana, a poluvrijeme raspada, u zagradi, izraženo je u sekundama (s), minutama (min), satima (h), danima (d) ili godinama (a): ^{50}Mn (metastabilno stanje 2 min, osnovno stanje 0,286 s), ^{51}Mn (45 min), ^{52}Mn (metastabilno stanje 21 min, a osnovno 5,7 d), ^{53}Mn ($2 \cdot 10^6$ a), ^{54}Mn (303 d), ^{56}Mn (2,576 h), ^{57}Mn (1,7 min) i ^{58}Mn (1,1 min). Radioaktivni izotopi mangana, osim ^{53}Mn , imaju kratak život. Izotop ^{53}Mn nastaje u svemiru uglavnom nuklearnom reakcijom ^{56}Fe (p, α) ^{53}Mn , pa se može iz količine izotopa ^{53}Mn u meteoritima sa željezom odrediti njihova starost. Izotop ^{54}Mn nađen je u radioaktivnoj prašini nakon nuklearnih eksplozija, a zajedno s izotopom ^{56}Mn služi kao obilježivač prilikom proučavanja biološke uloge mangana. Radioaktivnost manganovih spojeva pobuđuje se djelovanjem neutrona u reakciji ^{55}Mn (n, γ).

Iako se godina 1774. smatra za godinu otkrića mangana, neke rude mangana bile su poznate u antičko doba i spominju se u spisima Plinija Starijeg. Najvažnija manganova ruda jest surac, suri kamen ili piroluzit (MnO_2), za koju je još u prvom stoljeću zapisano da služi za izbjeljivanje zelene i žute boje prilikom pripreme stakla. Dugo se smatralo da je piroluzit željezna ruda, sve dok nije 1774. godine poznati švedski kemičar C. W. Scheele prvi ustvrdio da piroluzit sadrži novi element. Iste je godine švedski mineralog J. G. Gahn izolirao mangan redukcijom ugljikom iz uzorka piroluzita koji mu je dostavio Scheele. Piroluzit nije magnetična supstanca, ali se zbog vanjske sličnosti s magnetičnim oksidima željeza nekada nazivao *lapis magnes*, što će reći magnetični kamen. Od latinske riječi *magnes* izvedeno je 1808. godine ime mangan.

Kao početak tehničkog iskorišćavanja mangana uzima se 1839. godina kada je Heath upotrijebio mangan u proizvodnji čelika. Primjenu mangana proširio je 1856. godine R. Mushet upotrebljavajući tzv. zračno željezo (manganova slitina) kao dodatak u proizvodnji čelika. Neki literarni izvori spominju godinu 1856. kao početak gospodarske primjene mangana, navodeći da je te godine engleski inženjer i pronalazač H. Bessemer upotrijebio mangan kao dodatak željezu. Važan doprinos u metalurgiji mangana dao je iste godine W. Siemens patentirajući postupak za upotrebu feromangana kao sredstva za reguliranje količine sumpora u čeliku. R. Hadfield uveo je u proizvodnju čelik s visokim sadržajem mangana, tzv. Hadfieldov čelik. Budući da su sirovine za dobivanje mangana oksidni spojevi, proizvodni postupak u kemijskom je smislu redukcija, koja se može izvesti kemijski ili elektrokemijski. Prvi industrijski postupci za dobivanje mangana bili su kemijski, a provodili su se u visokim pećima u kojima se industrijski dobiva željezo. Kasnije su u upotrebu ušle i električne peći, a kao redukcijaska sredstva najviše su se upotrebljavali ugljik, silicij i aluminij, a rijetko magnezij i natrij. Shelton je 1939. godine u SAD uveo elektrokemijski postupak za dobivanje mangana, koji je danas usavršen i ima prednost pred kemijskom redukcijom jer daje čišći i jeftiniji proizvod.

Mangan ima golemo značenje u metalurgiji. U upotrebi su brojne slitine mangana, a najveće se količine manganovih ruda prerađuju u slitine mangana sa željezom, koje se zovu manganove ferolegure. Primjena manganovih ferolegura u metalurgiji kao sredstva za legiranje i pročišćavanje čelika, željeza i neželjeznih kovina toliko se proširila da se danas troši oko 7 kg mangana na svaku tonu proizvedenog čelika. Neke svjetske velesile, kao SAD, koje ne raspolažu rudama bogatim manganom, potrebnim za dobivanje feromangana, smatraju mangan za važan

strateški materijal i stvaraju velike zalihe mangana. Osim u metalurgiji, mangan se najviše troši u proizvodnji suhih baterija u kojima mangan(IV)-oksid služi kao depolarizator. Spojevi mangana služe u mnoge svrhe, npr. kao umjetna gnojiva, antidetonatori u motorima s unutrašnjim izgaranjem itd.

Obilnost je mangana u prirodi prilična, jer u mnoštvo mineralnih oblika sudjeluje u građi Zemljine kore otprilike sa 0,095%. Mangana ima više od bilo koje druge teške kovine osim željeza, a po obilnosti elemenata u Zemljinoj kori nalazi se na dvanaestom mjestu. U prirodi se mangan nalazi samo u spojevima, od kojih su za gospodarstvo najvažniji oksidi, a zatim sljede karbonati i silikati. Najčešće se pojavljuje kao suri kamen ili piroluzit MnO_2 , rodokrozit MnCO_3 , hausmanit Mn_2MnO_4 i braunit $\text{Mn}^{2+}\text{Mn}_6^{4+}(\text{O}_8/\text{SiO}_4)$. Mangan se gotovo redovito pojavljuje kao pratilac željeznih ruda, u kojima je najčešće u istom tipu kemijskog spoja kao i željezo. Bogata nalazišta manganovih ruda leže na obali Crnog mora, u Africi, Indiji, Kini, Brazilu i Australiji. Najveći je proizvođač mangana na svijetu Sovjetski Savez, koji podmiruje oko 40% svjetske potrošnje mangana. U Jugoslaviji se ležišta manganovih ruda nalaze u Bosni kod Čevljanovića, oko 25 km sjeverno od Sarajeva, u Bužimu kod Bosanske Krupe i u Makedoniji kod Cera u okolici Kičeva. U posljednje se vrijeme na mnogim mjestima istražuje dno mora i jezerâ, gdje su još 1873. godine primijećena ležišta mangana. Ta su ležišta nazvana manganski gomolji, a postoji više pretpostavki o njihovom postanku. Prema jednoj od njih, manganski gomolji nastali su kao posljedica podmorskih vulkanskih erupcija, a prema drugoj pretpostavci oni su se stvarali polaganim taloženjem koloidnih čestica manganovih i željeznih spojeva. Proces stvaranja manganovih gomolja traje još i danas, i to u oceanima brzinom od $6 \cdot 10^9$ kg/godinu. Sastav i vanjski oblik manganovih gomolja vrlo je raznolik, a drži se da danas na oceanskom dnu leži oko 10^{15} kg manganovih spojeva. U malim količinama mangan sadrže sve biljne i životinjske vrste.

ELEMENTARNI MANGAN

Svojstva. Elementarni je mangan srebrnastosiv, tvrd i vrlo krt. Po izgledu sličan je željezu, ali je od njega tvrdi i znatno krtiji. Pojavljuje se u četiri kristalne modifikacije: α , β , γ i δ . Temperatura pretvorbe ($u^\circ\text{C}$) jedne modifikacije u drugu iznosi: 700 ± 3 (α u β), 1079 ± 3 (β u γ) i 1140 ± 3 (γ u δ). Na sobnoj je temperaturi najstabilnija kubična α -modifikacija, kojoj jedinična ćelija sadrži čak 58 atoma. Prilikom elektrolitskog izlučivanja nastaje γ -modifikacija koja spontano prelazi u stabilnu α -modifikaciju. Ta stabilna modifikacija ima četiri vrste kristalografski neekivalentnih manganovih atoma s pripadajućim koordinacijskim brojevima 16, 16, 13 i 12. Udaljenost između susjednih manganovih atoma može biti 0,224–0,291 nm, što znači da veze između kovinskih atoma imaju različite jakosti, odnosno da se atomi mangana nalaze u različitim oksidacijskim stanjima. Takva struktura daje mehaničke odlike manganu kao što su jaka krtost i vrlo velika otpornost na trošenje i glodanje. Vrijednosti atomskog i ionskih polumjera mangana za najvažnija oksidacijska stanja iznose: 0,126 nm (Mn^0), 0,080 nm (Mn^{2+}), 0,066 nm (Mn^{3+}), 0,060 nm (Mn^{4+}) i 0,046 nm (Mn^{7+}). Gustoća mangana na sobnoj temperaturi iznosi $7,44 \text{ g cm}^{-3}$ (α), $7,29 \text{ g cm}^{-3}$ (β) i $7,21 \text{ g cm}^{-3}$ (γ). Tvrdoća mu je na Mohsovoj skali 5,0. Mangan se tali na $1244 \pm 3^\circ\text{C}$, a ključa na otprilike 2000°C . Entalpija taljenja jest $14,63 \text{ kJ mol}^{-1}$, a entalpija isparivanja 229 kJ mol^{-1} . Specifični toplinski kapacitet mangana je na 25°C $0,4770 \text{ JK}^{-1}\text{g}^{-1}$ (α), $0,482 \text{ JK}^{-1}\text{g}^{-1}$ (β) i $0,502 \text{ JK}^{-1}\text{g}^{-1}$ (γ). Linearni koeficijent toplinskog rastezanja na 20°C jest $22,3 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (α), $24,9 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (β) i $14,8 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (γ). Električna je otpornost pojedinih kristalnih oblika sljedeća: $150 \cdot 260 \cdot 10^{-6} \Omega \text{ cm}^{-1}$ (α), $90 \cdot 10^{-6} \Omega \text{ cm}^{-1}$ (β) i $40 \cdot 10^{-6} \Omega \text{ cm}^{-1}$ (γ). Standardni elektrodni potencijal E^\ominus (Mn^{2+}/Mn) iznosi $-1,1 \text{ V}$. Ionizacijski potencijali mangana imaju sljedeće vrijednosti: prvi 7,432 eV, drugi 15,636 eV, treći 33,690 eV, peti 76,006 eV i sedmi ionizacijski potencijal 119,240 eV.

Prema svojim kemijskim svojstvima mangan je sličan željezu. Elektronegativnost mu je mala, pa se lako otapa uz razvijanje vodika i stvaranje dvovalentnog iona u razrijeđenim kiselinama koje ne djeluju oksidirajuće. Na sobnoj temperaturi praktički se ne spaja s nekovinama, dok na višoj temperaturi snažno reagira s mnogim elementima. Izgaranjem u kloru daje $MnCl_2$, a u dušiku Mn_3N_2 . U reakciji s fluorom stvara MnF_2 i MnF_3 , a s kisikom Mn_2MnO_4 . Neposredno reagira s borom, ugljikom, sumporom, silicijem, arsenom, fosforom i selenom, ali ne reagira s vodikom. Na zraku površinski oksidira u smeđu prevlaku, u hladnoj vodi sporo razvija vodik, a brže uz zagrijavanje.

Ispitivanja biljnih i životinjskih stanica pokazala su da je mangan u njima prisutan u vrlo malim količinama, svega nekoliko mikrograma po gramu biološkog materijala. Ustanovilo se, također, da pomanjkanje mangana usporuje rast. Tijelo odrasla čovjeka sadrži 10...20 mg mangana, a nedostatak mangana nije zapažen u ljudi, već samo u životinja i biljaka. U ljudskoj hrani dnevno se mora nalaziti 3...9 mg mangana. Mangana ima u žitaricama i različitim sjemenkama, a osobito su manganom bogati kava i čaj, za razliku od, npr., mliječnih proizvoda. U nekim se zemljama dodaju spojevi mangana u vitaminske preparate kao sredstva za jačanje i kao dodaci hrani životinja koje služe za ljudsku hranu. Smatra se da je mangan bitan element u onom dijelu biljke u kojem se zbiva pretvorba energije. U vrlo složenom procesu fotosinteze bitan je kompleks mangana nepoznatog sastava. Mangan može aktivirati i druge enzimske procese kao što je oksidacijska fosforilacija i aktivacija enzima arginaze, enolaze i peroksidaze. Drži se da je mangan uključen u sintezu kolesterola i u strukturu nukleinskih kiselina.

bolesti i skleroze. U toj fazi za oboljelog više nema lijeka, dok se kao lijek za početne simptome uzima L-hidroksifenilalanin. Zahvaljujući suvremenim mjerama sigurnosti rada, danas su kronična trovanja manganom rijetka pojava. Propisi higijensko-tehničke zaštite na radu su strogi. Tako u metalurškim pogonima mangana ne smije biti više od 5 mg prašine oksida mangana ili pare kovinskog mangana u kubnom metru zraka. Početkom sedamdesetih godina ovog stoljeća u gradskoj atmosferi u SAD nađeno je prosječno oko 0,1 μm mangana, a u Engleskoj 0,005...0,130 μm mangana u kubnom metru zraka. Unošenje manganovih spojeva u organizam u obliku injekcija ili oralno nije toliko opasno jer se većina manganovih soli izluči iz organizma. Ipak je najviša dopuštena koncentracija mangana u pitkoj vodi samo 0,05 mg dm^{-3} .

Sirovine. Najvažniji minerali mangana jesu piroluzit i psi-lomelan. Iako je u prirodi nađeno više od 200 minerala mangana, samo ih jedanaest ima gospodarsko značenje (tabl. 1).

Manganove rude pojavljuju se u prirodi zajedno s različitim sastojcima, koji se s gledišta metalurgije mangana smatraju nečistoćama. Tim se nečistoćama poklanja velika pažnja, jer o njima uvelike ovisi postupak proizvodnje manganovih ferolegura i mangana. S obzirom na svoje fizikalne i kemijske karakteristike i na značenje u metalurgiji mangana, nečistoće se svrstavaju u četiri skupine. U prvu se ubrajaju kovinska onečišćenja koja potječu najviše od različitih željeznih spojeva, zatim od spojeva cinka, olova i srebra, a rjeđe od nikla, volframa i bakra. Cinkove nečistoće ne zadaju poteškoća jer se prilikom taljenja mangana cink ispari. Ostale nečistoće te skupine reduciraju se tijekom taljenja i prelaze u mangan bez štetnog djelovanja ako se nalaze u malim količinama. Dopuštena koli-

Tablica 1
NAJVAŽNIJI MINERALI MANGANA

Mineral	Kemijski sastav	Udio mangana %	Gustoća $g\ cm^{-3}$	Tvrdoća prema Mohsu	Boja
Hausmanit	Mn_2MnO_4	72	4,8	5½	smedastocrna
Braunit	$Mn^{2+}Mn_2^{4+}(O_8/SiO_4)$	52...63	4,8	6...6½	crna ili smedastocrna
Kriptomelan	$K_2(Mn^{2+}, Mn^{4+})_8O_{16}$	do 62	4,3	vrlo različita	sivocrna; u najtanjim iglicama smeda
Manganit	$\gamma-MnO(OH)$	62	4,2...4,4	4	čeličnosiva ili željezocrna
Piroluzit (suri kamen, surac)	$\beta-MnO_2$	do 62	5,2	2...6	čeličnosiva ili željezocrna; katkad modrikasta
Psilomelan	$BaMn^{2+}Mn_6^{4+}O_{16}(OH)_4$	oko 50	3,7...4,7	5...6	željezocrna prelazeći u tamno čeličnosivu
Rodokrozit (dijalogit, manganski kalavac)	$MnCO_3$	47,6	3,45...3,7	3½...4	svijetlo do tamno ružičasta, kadšto crvena
Rodonit	$CaMn_4(Si_5O_{15})$	31	3,4...3,7	5½...6½	svijetlocrvena ili ružičastocrvena; često smedecrvena
Biksbitt (sitaparit)	$(Mn, Fe)_2O_3$	30...40	4,9...5,0	6...7	crna polumetalnog sjaja s brončanom primjesom
Bementit	$Mn_6[Si_4O_{11}OH]$	31	3,1	6	svijetlosivožuta
Jakopsit	Fe_2MnO_4	23,8	4,8...4,9	5½...6½	crna do smedecrna

Iako je mangan u malim količinama bitan za ljudski organizam, u velikim je količinama vrlo otrovan. Ustanovljena su kronična trovanja i bolesti rudara koji rade u rudnicima mangana i radnika koji rade u industrijskoj preradbi manganovih slitina i spojeva. Od ukupnog broja ljudi koji su nezastičeno izloženi utjecaju mangana i njegovih spojeva od trovanja manganom oboli 2...25%. Čini se da dugotrajni suvišak mangana u ljudskom organizmu uzrokuje strukturne promjene u mozgu. Trovanje manganom (manganosa) nastaje udisanjem zraka u kojemu ima prašine netopljivog mangan(IV)-oksida ili para kovinskog mangana. Kronične se bolesti obično javljaju nakon tri mjeseca do tri godine rada u takvim uvjetima. Prvi vanjski znakovi trovanja jesu umor, iscrpljenost, klonulost mišića, zatim napadaji smijeha ili plača, a oboljela osoba može čak počiniti i samoubojstvo. Ti simptomi traju jedan do tri mjeseca, bez obzira da li se takva osoba ukloni ili ne ukloni iz rudnika. U kasnijoj fazi javljaju se neurotske promjene, a bolesnik trpi od drhtavice i općih simptoma Parkinsonove

čina primjena ovisi o vrsti slitine za koju se mangan proizvodi. Tako, npr., u proizvodnji feromangana omjer željezo/mangan ne smije biti veći od 1:9. Međutim, mangan za proizvodnju stakla i baterija ne smije sadržavati željezo.

Druga vrsta nečistoća jesu one koje u procesu dobivanja mangana stvaraju trosku. To su uglavnom oksidni spojevi silicija, aluminija i magnezija. Oni mogu imati povoljno djelovanje jer stvaraju trosku koja tijekom taljenja mangana služi za čišćenje od drugih sastojaka rude. Međutim, nastajanje velike količine troske može stvarati i teškoće kao što je povlačenje velike količine mangana u trosku, što opet uzrokuje veću potrošnju koksa i porast prijevoznih troškova zbog veće mase izvorne rudače.

Hlapljivi sastojci poput vode, ugljik-dioksida i organskih tvari ubrajaju se u treću skupinu nečistoća. Njihovo uklanjanje isparivanjem ne čini teškoće u tehničkom pogledu, ali poskupljuje proizvodnju mangana zbog potrošnje veće količine topline. Dakako da će se pri jačem isparivanju gubiti i mangan. Ti

se nedostaci mogu ukloniti ranijim kalciniranjem rude, tj. zagrijavanjem prije taljenja do temperature na kojoj se isplinjuje ugljik-dioksid. Kalciniranje se osobito mnogo primjenjuje za manganove rude bogate karbonatima kao što je rodokrozit, koji može sadržavati i do 38,3% ugljik-dioksida u obliku karbonata.

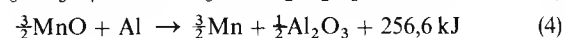
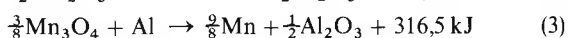
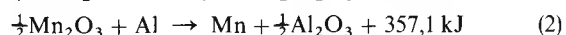
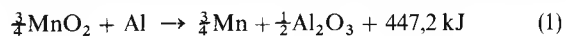
Konačno, u četvrtoj su skupini nekovinska onečišćenja kao što su fosfor i sumpor. Fosfor se ne može ukloniti i ostaje u manganu tijekom taljenja, pa se manganove rude s puno fosfora ne mogu upotrijebiti za proizvodnju feromangana. Najveći dopušteni udio fosfora u rudama za čelik je 0,05%. Prisutnost sumpora u rudi ne umanjuje vrijednost rude, jer se sumpor veže na mangan ili kalcij te odlazi u trosku.

Proizvodni postupci. Za dobivanje kovinskog mangana primjenjuju se četiri postupka: 1) silikotermijski, u kojem se tehnički mangan proizvodi redukcijom manganovih ruda ili troske bogate mangan(II)-oksidom, 2) aluminotermijski, u kojem se manganove rude reduciraju u tehnički mangan pomoću aluminija, 3) elektrolitički, tj. elektroliza vodene otopine mangan(II)-sulfata i 4) destilacija feromangana.

Silikotermijski i aluminotermijski postupci jesu pirometalurške metode proizvodnje kovinskog mangana za koje su kao sirovine potrebne visokovrijedne rude mangana. Silikotermijski postupak je zbog niže cijene silicija u prednosti pred aluminotermijskim, koji je skuplji zbog visoke cijene aluminija. Zbog toga se aluminotermijski postupak primjenjuje samo kada se iz nekog razloga ne može provesti neki drugi elektrotermijski ili elektrolitički postupak. To, npr., može biti neredovita ili povremena potreba za kovinskim manganom ili zahtjev za relativno malom količinom mangana. Elektrolitička metoda veoma je važna za one zemlje koje imaju rude siromašne manganom. Za takve rude može se primijeniti samo postupak elektrolize, a kao sirovina može također služiti i troska bogata mangan(II)-oksidom. Elektrolitički se postupci osobito ispituju i razvijaju u SAD, Južnoafričkoj Republici i Japanu. Metode destilacije nemaju opće značenje i primjenjuju se samo u posebne svrhe, npr. za proizvodnju vrlo čistog kovinskog mangana, potpuno slobodnog od sumpora ili fosfora.

Silikotermijski postupak provodi se na način koji će biti opisan kod dobivanja srednjougljičnog i niskougljičnog feromangana. Međutim, prilikom proizvodnje kovinskog mangana postavljaju se na polazne sirovine veći zahtjevi s obzirom na čistoću. Tako manganova ruda ne smije sadržavati puno željeza, a silikomangan mora imati oko 33% silicija i manje od 3% željeza. Kao sirovina može služiti i troska bogata mangan(II)-oksidom. Električne peći s uronjenim lukom, koje se upotrebljavaju u tom postupku, imaju snagu 1000...3000 kW. Proizvedeni tehnički mangan najčešće sadrži Mn 95%, C do 0,1%, Si do 1,5% i P do 0,06%.

Aluminotermijski postupak u kemijskom je pogledu povoljan jer se prilikom oksidacije aluminija oslobađa velika količina topline, kako prikazuju sljedeće jednadžbe kemijske reakcije:

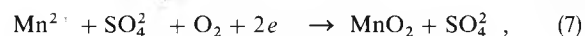
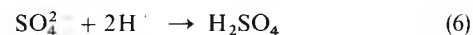
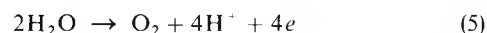


Ispitivanja su pokazala da je za spontano odvijanje reakcije najpovoljnije kada se oslobađa 272...314 kJ po molu aluminija. Taj uvjet zadovoljavaju prve tri reakcije, dok se u četvrtoj reakciji oslobađa nedovoljno topline. Također je ustanovljeno da prva reakcija teče eksplozivno, pa su za spontanu i kontroliranu reakciju u aluminotermijskom postupku najpovoljnije sirovine mangan(III)-oksid i mangan(II)-manganat(IV) (Mn_3O_4). Zbog toga se ranijim žarenjem otprilike na 1000 °C prevodi mangan(IV)-oksid u mangan(III)-oksid i mangan(II)-manganat(IV). Aluminotermijski postupak provodi se u industriji u cilindričnim pećima visine 1...1,5 m i promjera do 1,5 m. Mješavina za peć sastoji se od pržene rude, aluminijske krupice i živog vapna. Jedan dio mješavine dobro se osuši i stavi u peć koja se prethodno predgrijala spaljivanjem magnezijevih traka

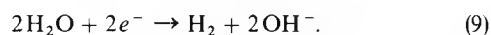
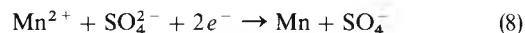
ili reakcijom aluminija i barij-peroksida. Nakon početka reakcije doda se preostali dio mješavine. Reakcija traje oko 45 minuta, a dobivaju se kovinski blokovi teški oko 2000 kg. Dobiivena troska ima prosječni sastav: MnO 10%, MgO 8%, CaO 15% i Al_2O_3 67%, a kovinski mangan sadrži Mn 92...98%, C 0,1%, P do 0,3%, Fe do 4% i Si do 3%. Iskorištenje mangana iznosi 85...87%. Dio mangana gubi se ishlapljanjem zbog visoke temperature koja vlada u peći (2000...2200 °C).

Elektrolitički postupak. U svim se elektrolitičkim postupcima uzima za elektrolizu vodena otopina mangan(II)-sulfata, iz koje se usprkos relativno jakom negativnom potencijalu izlučuje na katodi mangan zahvaljujući svom visokom prenaponu. Iskorištenje električne struje osobito je povoljno ako se mangan izlučuje iz neutralne otopine. Zbog toga je katodni prostor posude za elektrolizu skoro neutralan i odijeljen pomoću polupropusne membrane od anodnog dijela, koji je kisela karakterna.

Manganova se ruda najprije samelje i miješa s koksom, koji zatim u rotacijskoj peći na 600...900 °C reducira različite manganove okside u mangan(II)-oksid. U takvu se obliku mangan lako otapa u slabo kiselj otopini, koja se nakon toga pročišćuje i šalje u posude za elektrolizu. Umjesto manganove rude uzima se kao sirovina u nekim elektrolitičkim postupcima troska bogata mangan(II)-oksidom. Otopina za otapanje mangan(II)-oksida jest anolit koji dolazi iz anodnog dijela posude za elektrolizu, a sadrži $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 135 g dm⁻³, H_2SO_4 33 g dm⁻³ i manganovih spojeva izraženih kao Mn 3 g dm⁻³, dok mu je pH 1,0...1,5. Kiselost anolita mora se prije otapanja smanjiti na pH 6,5 dodavanjem amonijaka, kalcij-hidroksida ili pržene rude. U takvoj se otopini otapa mangan(II)-oksid, a taloži se željezo-hidroksid i amonij-hidroksid, koji na svojoj površini apsorbiraju ostale nečistoće kao što su molibden, arsen i silicij. Nakon filtracije u filtrat se dodaje sumporovodik ili amonij-sulfid, koji talože preostala onečišćenja: željezo, arsen, bakar, cink, olovo, nikal, kobalt i molibden. Zatim se koloidne čestice sulfida, sumpora, molibdena i arsena uklanjaju dodavanjem topljivog željezo(II)-sulfata, koji oksidacijom prelazi u netopljivi željezo(III)-hidroksid na kojemu se apsorbiraju netopljive čestice. Tako pročišćena otopina uvodi se u katodni prostor posude za elektrolizu, a elektrolitičke su reakcije, koje se odvijaju na temperaturi 35...45 °C, na anodi:



a na katodi:



Razvijanje vodika na katodi osobito je jako ako je otopina nečista. Posude za elektrolizu izrađuju se od materijala otpornog prema kiselinama kao što je drvo, olovo i neke plastične mase, a temperatura kupelji iznosi 75...80 °C. Anoda je izrađena od slitine olova sa 1% srebra, kako bi se na njoj bitno smanjilo izlučivanje mangan(IV)-oksida. Izlučivanje mangan(IV)-oksida sprečava i amonij-sulfat, koji djeluje kao pufer i kojim je elektrolitska otopina zasićena. Pod takvim okolnostima oksidira se na anodi samo oko 2,5% mangan(II)-sulfata u mangan(IV)-oksid. Katoda se izrađuje od titana ili od nerđajućeg čelika koji sadrži 18% kroma, 21% nikla i 2% molibdena. Gustoća struje iznosi na katodi 470 A m⁻², a na anodi 900 A m⁻². Potrošak električne energije iznosi 9 kWh po kg mangana, a iskorištenje je struje 70%. Na početku elektrolize prvo se izlučuje mangan u γ -modifikaciji, a iskorištenje struje opada. Izlučeni sloj γ -mangana debeo je nekoliko mikrometara. Ako je prisutan sumpor u nekoj prikladnoj formi, npr. kao sumpor(IV)-oksid, tada se istaložena γ -modifikacija mangana brzo mijenja u stabilnu i krutu α -modifikaciju, te se mangan dalje izlučuje samo u tom obliku, a iskorištenje struje se povećava. Kada izlučeni mangan dosegne na katodi

debljinu 1-3 mm, sloj se skida u obliku listića kovanjem ili savijanjem. Izlučeni sloj uranja se u otopinu natrij-karbonata, pere vodom i strojno obrađuje. U promet dolazi u obliku ploča debljine 15...50 mm, koje sadrže 99,97% mangana. Iskorištenje mangana iznosi 87%, glavna je nečistoća sumpor, a prisutni vodik lako se uklanja zagrijavanjem na 500 °C.

Opisani postupak izvodi se s čvrstom katodom, a postoje razrađene metode i pokusni poluindustrijski pogoni s tekućom živinom katodom. Velika je prednost postupka sa živinom katodom u tome što se otopina za elektrolizu ne mora tako temeljito pročišćivati, jer se prilikom upotrebe čvrstih katoda nečistoće obično prve izlučuju iz otopine. Anoda se u tom postupku sastoji od 60% olova, 32% kositra, 4% srebra i 4% kobalta, a pokazala se vrlo uspješnom u sprečavanju izlučivanja mangan(IV)-oksida na površini anode. Međutim, zbog opasnosti od nesreća, s obzirom na otrovnost žive, elektroliza s tekućom živinom elektrodom ne primjenjuje se još u industrijskom mjerilu.

Destilacija feromangana. Taj postupak ima vrlo ograničenu industrijsku primjenu. Destilacija se provodi u vakuumu na temperaturi od 1200-1300 °C. Tlak para mangana na tim temperaturama iznosi $1,1 \cdot 10^5$, odnosno $3,71 \cdot 10^5$ Pa, a u peći za destilaciju vlada tlak otprilike 1000 Pa. Ako se destilira feromangan sljedećeg sastava: Mn 76%, Fe 19%, Si 1,17%, P 0,16%, C 0,97% i S 0,001%, dobiva se destilat kovinskog mangana sljedećeg sastava: Mn 99,9%, Fe 0,01%, Si 0,006%, Ni < 0,001%, Cu 0,01%, Pb 0,003%, S 0,001%, C 0,01%, O 0,001%, H 0,0002% i N < 0,001%. Iskorištenje manganskog kondenzata s obzirom na polazni feromangan iznosi oko 75%.

Upotreba. Od svih manganskih sirovina proizvedenih u svijetu samo se oko 5% prerađuje u svrhe koje nisu metalurgijske. U metalurgiji oko 5% manganskih sirovina služi za proizvodnju čistog elementarnog kovinskog mangana, a oko 90% sirovina troši se za proizvodnju manganovih slitina. Tako se, npr., 1974. godine u SAD proizvelo $1,2 \cdot 10^9$ kg manganovih slitina, a elementarnog mangana svega $3,2 \cdot 10^7$ kg, što je manje od 3% s obzirom na slitine. Prema tome je i upotreba elementarnog mangana u usporedbi s upotrebom slitina vrlo mala.

Suvremena proizvodnja čelika ne može se zamisliti bez mangana, jer gotovo svi čelici sadrže mangan. Prilikom proizvodnje čelika mangan se dodaje u obliku ferolegura u rastaljeno željezo, a time se postiže nekoliko korisnih učinaka. Sumpor je u čeliku vrlo štetan sastojak koji bitno slabi mehanička svojstva čelika, kao što je npr. kovkost. Tada je obrada čelika u valjaonicama otežana jer se materijal lako kida i puca. Prisutni mangan spaja se sa sumporom u mangan-sulfid i odlazi u trosku, pa tako mangan služi za čišćenje željeza od sumpora. Štetan sastojak u željezu je i kisik, koji, ako se ne ukloni, stvara prilikom hlađenja sitne mjehuriće u čeliku. Mangan veže kisik, bilo slobodan bilo iz željeznog oksida, te u obliku mangan-oksida odlazi u trosku. Osim toga, prisutnost mangana u čeliku veoma povećava tvrdoću čelika i otpornost na trošenje. Zbog tog učinka skoro svi čelici sadrže mangan i do danas nije još pronađena zamjena za mangan u čelicima.

U proizvodnji čelika može se upotrijebiti slitina mangana ili, rjeđe, čisti elementarni mangan dobiven elektrolizom (elektrolitski mangan). Upotreba elementarnog mangana ima prednost u slitinama prednost, jer se lakše postiže željeni sastav čelika, naročito ako se traži niski sadržaj ugljika i fosfora u čeliku, ali i zbog toga što čisti mangan ne snižuje toliko temperaturu rastaljenog željeza. Osim toga, u tvornici se lakše rukuje elementarnim manganom, jer se lakše važe i zauzima manje mjesta. Elektrolitski mangan upotrebljava se u proizvodnji plemenitih čelika, čeličnih limova i traka te čelika za strojnu obradu. Unatoč nabrojenim prednostima potrošnja manganovih slitina u industriji čelika ipak mnogo nadmašuje potrošnju elementarnog mangana, u prvom redu iz gospodarskih razloga.

Osim u slitinama sa željezom, mangan se nalazi i u mnogim slitinama koje ne sadrže željezo. U neželjeznim slitinama mangan također djeluje dvojako kao i u čeliku: kemijski tako što veže sumpor i kisik ili kao slitinski sastojak koji poboljšava mehanička svojstva kao što su žilavost, kovkost, sposobnost obrade u vrućem itd. Za proizvodnju slitina kojima je potrebno povećati krtost, a poželjan je minimalan sadržaj željeza i ugljika, uzima se elementarni mangan. Ako je potrebno prirediti slitinu visoke čistoće, mora se upotrijebiti čisti mangan, a ne manganova slitina. Tako se, npr., elektrolitski mangan upotrebljava za proizvodnju slitina mangana s bakrom od kojih se izrađuju bimetalni za regulaciju temperatura u različitim uređajima.

Kovinski mangan služi za izradbu elektroda za zavarivanje s oblogom. U oblozi se nalazi 10...20% praškastog mangana, koji treba da spriječi apsorpciju plinova na rastaljenim rubovima vara. U istu svrhu može poslužiti i srednjougljični feromangan. Kovinski mangan služi i u proizvodnji manganovih slitina s dušikom. Takve slitine pogodna su sredstva za dodavanje dušika kao slitinskog sastojka drugim kovinama ili slitinama koje neposredno ne mogu vezati dušik.

MANGANOVE SLITINE

Mangan tvori brojne slitine (tabl. 2), koje se obično svrstavaju u one koje sadrže željezo (a u praksi se nazivaju manganove ferolegure) i u slitine bez željeza. Najvažnije su svakako manganove slitine sa željezom, jer je mangan još i danas najjeftiniji i nezamjenjivi dodatak čeliku. Značenje mangana u čelicima i željezu koje sadrži niski i srednji postotak mangana opisano je ranije (v. Čelik, TE 3, str. 47, 53 i 106). U ovom će se članku opisati samo one manganove slitine sa željezom koje sadrže visoki udio mangana. Glavni metalurški oblik mangana jest slitina feromangan, a zatim je po važnosti silikomangan. Feromangan se odlikuje visokim postotkom mangana (75...92%), a prema udjelu ugljika razlikuje se visokougljični feromangan sa 6...8% ugljika (prema carburu, karburirani feromangan), zatim srednjougljični feromangan sa 0,5...2,0% ugljika (prema afinu, afinirani feromangan) i niskougljični feromangan sa 0,05...0,5% ugljika (prema surafinu, surafinirani feromangan). Visokougljični feromangan najčešće se dodaje željezu radi dezoksidacije i legiranja. Velike količine

Tablica 2
NAJVAŽNIJE VRSTE KOVINSKOG MANGANA I NJEGOVIH SLITINA S VISOKIM UDJELOM MANGANA

Naziv	Kemijski sastav (%)					
	Mn	C	Si	P ¹	S ¹	N
Elektrolitski mangan ²	99,9 ³	0,010 ⁴	0,01 ¹	0,010	0,040	
Mangan s dušikom ⁴	88...90	0,050 ⁴	0,50 ¹	0,050	0,010	6,0...7,0
Visokougljični feromangan	75...80	6,0...8,0	1,5 ¹	0,35	0,030	
Visokougljični feromangan s niskim udjelom fosfora	75...80	6,0...8,0	1,5 ¹	0,15	0,030	
Srednjougljični feromangan	75...80	0,5...2,0	0,5...1,5	0,25	0,030	
Srednjougljični feromangan	80...85	1,0...1,5	2 ¹	0,20	0,030	
Srednjougljični dušikom	80...90	0,5...2,0	0,5...1,5	0,25	0,030	1,0...2,0
Niskougljični feromangan	80...92	0,05...0,50	1,0...1,5	0,25	0,030	
Niskougljični feromangan	80...85	0,10...0,50	2 ¹	0,25	0,030	
Niskougljični feromangan s dušikom i niskim udjelom fosfora	80...92	0,05...0,50	1,0...1,5	0,15	0,030	2,0...2,5
Silikomangan	58...72	0,1...0,5	23...35	0,20	0,010	
Silikomangan	65...75	2 ¹	15...20	0,35	0,030	
Silikomangan	65...75	0,50 ¹	25...30	0,20	0,030	

¹ Maksimalna količina; ² smije sadržavati do 0,010% željeza;

³ minimalna količina; ⁴ smije sadržavati do 2% željeza.

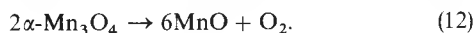
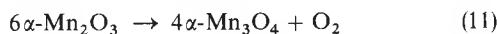
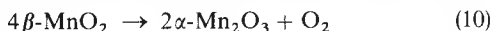
visokougličnog feromangana troše se u proizvodnji Bessemerovih čelika, Siemens-Martinovih čelika, elektročelika za kovanje, valjanih proizvoda i za lijevanje. Srednjouglični feromangan dodaje se željezu kad se proizvode čelici s niskim udjelom ugljika, pa se ne smije upotrijebiti visokouglični feromangan. U praškastom stanju srednjouglični feromangan služi kao dodatak elektrodama za zavarivanje, ali se u tom stanju mora njime pažljivo rukovati zbog moguće eksplozije i otrovanja. U proizvodnji čelika s vrlo malo ugljika čeliku se dodaje niskouglični feromangan ili rjeđe kovinski mangan.

Silikomangan je slitina mangana koja sadrži relativno velik udio silicija (15...35%). Silikomangan u proizvodnji čelika čini da mangan i silicij smanjuju u čeliku što je više moguće nekovinske primjese, u prvom redu kisik. Silikomangan ima, nadalje, vrlo važnu primjenu u proizvodnji srednjougličnog i niskougličnog feromangana. Nađena je ovisnost topljivosti ugljika u slitinama o udjelu prisutnog silicija. Pokazalo se da je udio ugljika to manji što je veći udio silicija.

Proizvodnja feromangana

Postupci za proizvodnju visokougličnog feromangana. Visokouglični feromangan proizvodi se u visokim pećima i u električnim pećima, a izbor peći ovisi o odnosu cijena koksa i električne energije. Danas u industriji prevladava postupak u električnim pećima, koji ima tehnoloških i ekonomskih prednosti. Za proizvodnju 1 kg feromangana u visokoj peći potrebno je utrošiti 1,27...2,0 kg koksa, a u električnoj peći 0,4...0,6 kg koksa. Od koksa za električnu peć traži se veća kemijska reaktivnost, dok je koks u visokoj peći ujedno i reduktor i gorivo, te mora imati posebne mehaničke odlike. Zbog toga je koks za visoku peć skuplji. Određeni dio mangana uvijek odlazi u trosku, ali se može regenerirati samo mangan iz troske električne peći.

Proizvodnja visokougličnog feromangana u visokoj peći. Visoka peć za proizvodnju feromangana nalik je na peć za proizvodnju sirovog željeza. Kao sirovina služe manganove rude koje su po kemijskom karakteru oksidi ili hidroksidi, odnosno koje već zagrijavanjem prije taljenja prelaze u okside mangana. Među rudama mangana nalaze se samo četiri oksida: mangan(II)-oksid, mangan(III)-oksid, mangan(II)-manganat(IV) i mangan(IV)-oksid, iako su poznata još dva oksida: Mn_2O_7 i Mn_5O_8 . Smjesa (punjenje) za visoku peć sastoji se od manganove rude, vapnenca ili dolomita i krutog goriva. Sastav smjese mora biti takav da odgovara sastavu konačne slitine, i to naročito s obzirom na omjer željeza i mangana. Uz pretpostavku da su prisutna sva četiri oksida mangana, odigravaju se u visokoj peći pri zagrijavanju do 900 °C sljedeće reakcije:



Konačni proizvod tih reakcija disocijacije jest mangan(II)-oksid, koji se iznad 900 °C, a pogotovo na temperaturi od 1135 °C, na kojoj se u peći stvara talina, reducira u mangan:



Uz te se uvjete reducira i prisutni željezni oksid:



Rastaljeni mangan i željezo međusobno se prilikom hlađenja vežu u slitinu feromangan, a preostali čvrsti sastojci čine trosku. Rastaljeni feromangan gušći je od troske, koja stoga na njemu pliva, pa se lako jedno od drugoga odvajaju.

Koks, koji služi kao gorivo i kao redukcijsko sredstvo, ne smije stvarati mnogo pepela, kako bi se izbjeglo nastajanje prevelikih količina troske, koja odvodi mangan i toplinsku energiju. Izračunato je da na svaki kilogram suviše troske treba potrošiti kilogram koksa. Visoki sadržaj silicija u rudi nije povoljan, jer i to povećava masu troske. Tada se mora u punjenje za visoku peć dodati više dolomita ili vapnenca, koji vežu silicij i tako smanjuju masu mangana što odlazi u trosku.

Osim toga, silicij može preko feromangana dospjeti u čelik. Budući da silicij štetno utječe na mehanička svojstva čelika, to se svakako nastoji izbjeći. Iako mu je kemijsko ponašanje slično željezu, ipak mangan pokazuje tako velik afinitet prema kisiku u uvjetima reakcije u visokoj peći da je redukcija mangan(II)-oksida ugljik-monoksidom endotermna reakcija, dok je ista redukcija željezo(II)-oksida egzotermna. Posljedica toga jest veća potrošnja koksa u proizvodnji feromangana, što uzrokuje i stvaranje veće količine plinova. Plinovi zbog toga napuštaju visoku peć većom brzinom i s višom temperaturom, što uzrokuje nove gubitke u manganu, koji ima relativno visok tlak para i odlazi kroz dimnjake u obliku pare. Dalja se razlika sastoji u tome što se redukcija željeza može izvesti i s plinskom smjesom ugljik-monoksida i ugljik-dioksida, dok ugljik-dioksid u redukciji mangan(II)-oksida smeta. Zbog toga se redukcija odvija samo u sredini visoke peći, gdje su ruda i koks u neposrednom kontaktu i gdje je koncentracija ugljik-monoksida najveća.

Gubici isparivanjem pribrajaju se gubicima zbog odlaska određene količine mangana u trosku, tako da je iskorištenje mangana između 75 i 85% (iskorištenje željeza prilikom proizvodnje u visokoj peći iznosi 100%). Količina mangana u troski ovisna je o bazičnosti troske, koja je definirana izrazom $(\text{CaO} + \text{MgO})/\text{SiO}_2$. Što je bazičnost troske veća, to je u troski manje mangana. Visoke peći za feromangan međusobno se razlikuju prema kapacitetu, tako da se dnevno proizvodi 50...500 t feromangana uz potrošnju koksa 1,27...2,0 kg po kilogramu proizvedenog visokougličnog feromangana.

Proizvodnja visokougličnog feromangana u električnoj peći. Visokouglični feromangan proizvodi se i u elektrolučnim pećima (v. *Elektrotermija*, TE5, str. 195). U peć se stavlja mješavina koja sadrži manganovu rudu i koks, a po potrebi i vapnenac ili dolomit. Prema tome postoje dva postupka u električnim pećima za proizvodnju visokougličnog feromangana: postupak s dodatkom vapnenca ili dolomita i postupak bez tih dodataka. U oba se postupka primjenjuju jednake električne peći, a kao konačni proizvodi dobivaju se feromangan i troska. Međutim, dodatkom vapnenca ili dolomita u mješavinu dobiva se troska bazičnog karaktera, pa stoga ima u troski malo mangana, a iskorištenje je mangana veliko. Bez dodatka vapnenca ili dolomita u mješavinu iskorištenje je manje, a troska je kisela i bogata mangan(II)-oksidom. Takva



Sl. 1. Odvajanje rastaljenog mangana od troske u tvornici karbida i ferolegura »Dalmacija« u Dugom Ratu

troska služi kao sirovina u proizvodnji silikomangana ili niskougljičnog feromangana. U metalurgiji mangana taj se način može primjenjivati kada se raspolaze rudama siromašnima manganom, u kojima ima dosta željeza i fosfora. Taljenjem i djelomičnom redukcijom tih ruda u električnoj peći dobit će se slitina koja, doduše, sadrži mangan, ali je bogata željezom i u nju je prešao gotovo sav fosfor. Metalurška je vrijednost takve slitine neznatna, ali je osim slitine nastala i troska, u koju je prešao velik dio mangana u obliku mangan(II)-oksida, a ne sadrži željeza i fosfora. Za mehanička svojstva kovina naročito je štetan fosfor, koji se i vrlo teško uklanja. Zbog toga je dobivena troska vrijedna sirovina za proizvodnju feromangana i silikomangana, jer u njoj nema željeza i fosfora.

Električna energija služi za zagrijavanje mješavine u električnoj peći, a koks se troši samo za redukciju manganovih oksida, pa potrošnja koksa iznosi svega 0,4...0,6 kg po kilogramu feromangana. Zbog manje količine koksa manja je i opasnost da različiti sastojci, u prvom redu fosfor, prijeđu kao nečistoće iz koksa u feromangan. Proces u peći odvija se na temperaturi oko 1300 °C. Niži slojevi taline brže se ugriju, a manganovi oksidi djelomično se reduciraju u dvovalentni mangan pomoću plina u kojemu ima ugljik-monoksida. Djelomična redukcija već je opisana pri postupku u visokim pećima. Potpuna redukcija krutim koksom zbiva se u sredini peći, tako da se u redukcijskoj zoni stvara troska, a troši koks. Rastaljeni mangan i troska skupljaju se na dnu peći, odakle se kovina i troska u određenim vremenskim razmacima tzv. ubodom liju u posebne lonce koji su u nizu stepenasto poravnani (sl. 1). Rastaljena kovina i troska odvajaju se na osnovi razlike u gustoći, tako da u prvom loncu zaostaje gušća kovina, a troska se kao rjeđa tvar prelijeva u drugi lonac. Kovina se iz lonca lije u plitke masivne posude (kokile) radi lakšeg razbijanja. Troska se pak razlijeva na otvorenom prostoru i granulira mlazom vode.



Sl. 2. Gornji stroj peći za proizvodnju feromangana u tvornici karbida i ferolegura »Dalmacija« u Dugom Ratu

Danas prevladavaju zatvorene električne peći pa oslobođeni plinovi ne izgaraju u peći, već nakon čišćenja mogu služiti za predgrijavanje mješavine kako bi se uštedjela električna energija. U protivnom plinovi izgaraju kao trajna baklja. Rad peći je kontinuiran, a mješavina ne smije biti u obliku sitnih čestica kako bi se osigurao nesmetani prolaz plinovima koji se u peći oslobađaju.

Električne se peći razlikuju prema veličini i snazi. Velike električne peći jesu peći snage 20...40 MW, iako se danas već grade i peći snage 70 MW, pa i iznad 100 MW. Električna peć snage 30 MW daje u jednom ubodu 45...50 t feromangana i troske. Elektrolučna peć nalazi se u tvornici karbida i ferolegura »Dalmacija« u Dugom Ratu (sl. 2) i ima snagu od 14 MW, a dnevna proizvodnja feromangana iznosi 85...100 t. Feromangan proizvodi i tvornica elektroda i ferolegura u Šibeniku (sl. 3). I u toj se tvornici upotrebljavaju trofazne elektrolučne peći,

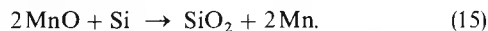


Sl. 3. Pogled na tvornicu elektroda i ferolegura u Šibeniku

ali manje snage. Tehnologija primjenjena u objema tvornicama daje pored feromangana i trosku s visokim sadržajem mangana (oko 30%). Tako bogata troska služi kao sirovina za proizvodnju silikomangana, pa se u istoj peći naizmjenično proizvode feromangan i silikomangan. Obje tvornice uvoze manganovu rudu za proizvodnju feromangana, a za proizvodnju silikomangana u tvornici u Šibeniku služi domaća sirovina iz okolice Bosanske Krupe. Redukcija koksom provodi se na 1300 °C, a troska i feromangan izljevaju se otprilike svaka tri sata.

Postupci za proizvodnju srednjougljičnog i niskougljičnog feromangana. Za dobivanje srednjougljičnog i niskougljičnog feromangana ne može se kao redukcijско sredstvo upotrijebiti koks zbog relativno malog udjela ugljika u tim vrstama feromangana. Zbog toga se za redukciju rude upotrebljava silicij (silikotermijski postupak). U posljednje vrijeme razrađena je i metoda za proizvodnju srednjougljičnog feromangana u kojoj kao sirovina služi visokougljični feromangan, a sadržaj ugljika smanjuje se oksidacijom pomoću kisika.

Silikotermijski postupak. Ta se metoda osniva na reakciji silicija s mangan(II)-oksidom:



Silicij kao redukcijско sredstvo dodaje se u obliku slitine silikomangana, koji ne smije sadržavati puno ugljika, jer praktički sav ugljik iz silikomangana prelazi u konačni proizvod, feromangan. Tako se za proizvodnju srednjougljičnog feromangana sa oko 1% ugljika mora uzeti silikomangan koji sadrži 1% ugljika i 20% silicija, a za proizvodnju niskougljičnog feromangana sa 0,1% ugljika služi kao reducens silikomangan koji sadrži 30% silicija i 0,1% ugljika. Mješavina za peć sastoji se od manganove rude ili troske silikomangana i kalcij-oksida (živog vapna). Zadatak je kalcij-oksida da veže nastali silicij-oksid i tako pomiče ravnotežu reakcije (15) nadesno. Kalcij-oksid i silicij-dioksid tvore kalcij-silikat koji čini trosku. Peći za silikotermijski postupak jesu iskretne elektrolučne peći snage 1...3 MW. Na početku rada najprije se na dno peći stavi manja količina silikomangana i peć se uključi. Nakon toga dodaje se živo vapno uz stijenke peći i tek se tada stavlja glavna količina mješavine. Kad se sva mješavina rastali, odlije se troska s malim udjelom mangana (6...8%). Preostala kovina sadrži oko 10% silicija, pa se u peć dodaju nove količine manganove rude i živog vapna dok udjel silicija u kovinskoj slitini ne padne na željenu vrijednost od 0,5...1,5%. Proces se može vremenski skratiti ako se talina miješa. Konačna troska sadrži 10...14% mangan(II)-oksida, pa se može ponovno upotrijebiti u tzv. kružnom procesu.

Podaci za tipičan silikotermijski postupak za proizvodnju 1000 kg srednjougljičnog feromangana koji sadrži 85,1% mangana, 1,5% silicija i 1,4% ugljika bili bi sljedeći: mješavina je sastavljena od ranije pržene manganove rude koja sadrži 49,5% mangana u obliku Mn_3O_4 . Masa rude iznosi 860 kg.

Slitina silikomangana sadrži 20,1% silicija i 67,5% mangana, a masa joj je 885 kg. Promjer zrna silikomangana i rude iznosi manje od 1 mm. Živo vapno sadrži 96% kalcij-oksida, masa mu je 870 kg, a promjer zrna do 2 mm. U mješavinu ulazi i 240 kg kalcij-fluorida. Masa dobivene troske jest 1750 kg sa 6,0% mangana. Iskorištenje mangana je 86%, a potrošak električne energije 1320 kWh. Istovrsni podaci za proizvodnju 1000 kg niskougljičnog feromangana (89% mangana, 0,1% ugljika i 1% silicija) jesu sljedeći: u mješavinu ulazi 1320 kg manganove rude, 825 kg silikomangana sa 33% silicija i 1050 kg živog vapna. Potrošnja električne energije iznosi 2150 kWh, a iskorištenje je mangana 75%.

Proizvodnja srednjougljičnog feromangana iz visokougljičnog feromangana. Visokougljični feromangan dobiven u visokoj ili električnoj peći prebacuje se još u vrućem stanju i po mogućnosti bez troske u posebne posude, tzv. konvertere. Na dnu konvertera nalaze se cjevčice (sapnice) kroz koje propuhivanjem ulazi kisik i prolazi kroz rastaljeni feromangan. Zbog oksidacije temperatura se kupelji povećava otprilike od 1370 °C na 1840 °C, pa prisutni ugljik izgara u ugljik-monoksid. Tim se načinom može udio ugljika smanjiti sve do 0,5%. U tim uvjetima izgara samo neznatna količina mangana. Tako, npr., visokougljični feromangan sa 76,8% mangana, 6,3% ugljika, 0,61% silicija, 0,18% fosfora i 0,013% sumpora daje opisanim postupkom srednjougljični feromangan koji sadrži 81,0% mangana, 0,61% silicija, 0,96% ugljika, 0,18% fosfora i 0,008% sumpora. Iskorištenje izračunato prema manganu iznosi 91,8%.

Proizvodnja silikomangana

Silikomangan se proizvodi slično kao i visokougljični feromangan u elektrolyčnim pećima. Mješavina za peć sadrži manganovu rudu, zatim koks kao redukcijsko sredstvo i kvarcitu, u kojemu je glavni sastojak silicij(IV)-oksid. Pod uvjetima koji vladaju u peći koks reducira i mangan i silicij do elementarnog stanja, pa se dobiva silikomangan, koji može sadržavati do 35% silicija.

U suvremenoj metalurgiji postoje brojne metode za pripremu silikomangana, a sve se mogu svrstati u tri glavne skupine. U prvoj su skupini metode u kojima se kao sirovine uzimaju manganove rude siromašne željezom i fosforom, a mogu imati znatan udio silicij-dioksida. U drugoj su skupini metode u kojima se kao sirovina uzima troska bogata mangan-oksikom. Takva troska nastaje prilikom proizvodnje feromangana. U treću skupinu ubrajaju se metode u kojima je sirovina feromangan. Tim se metodama dobiva silikomangan s visokim udjelom silicija (30...35%). Metode iz prvih dviju skupina obično se tako kombiniraju da se u mješavinu za peć stavlja i manganova ruda i troska bogata mangan(II)-oksidom. Tako proizvedeni silikomangan sadrži 15...25% silicija.

Za ilustraciju količinskih odnosa prilikom proizvodnje silikomangana služi sljedeći primjer. Za 1000 kg silikomangana sa 67,05% mangana, 0,65% ugljika i 21,1% silicija bilo je potrebno utrošiti 6800 kWh električne energije, 1196 kg manganove rude, 1103 kg troske, 970 kg koksa i 88 kg kvarcita. Troska je bila bogata mangan(II)-oksidom, a sadržavala je 50,2% mangan(II)-oksida, 0,59% željezo(II)-oksida i 29,4% silicij(IV)-oksida. Manganova ruda imala je 33,5% mangana, 9,4% željeza i 26,4% silicij(IV)-oksida.

Dobivanje troske s visokim udjelom mangan(II)-oksida

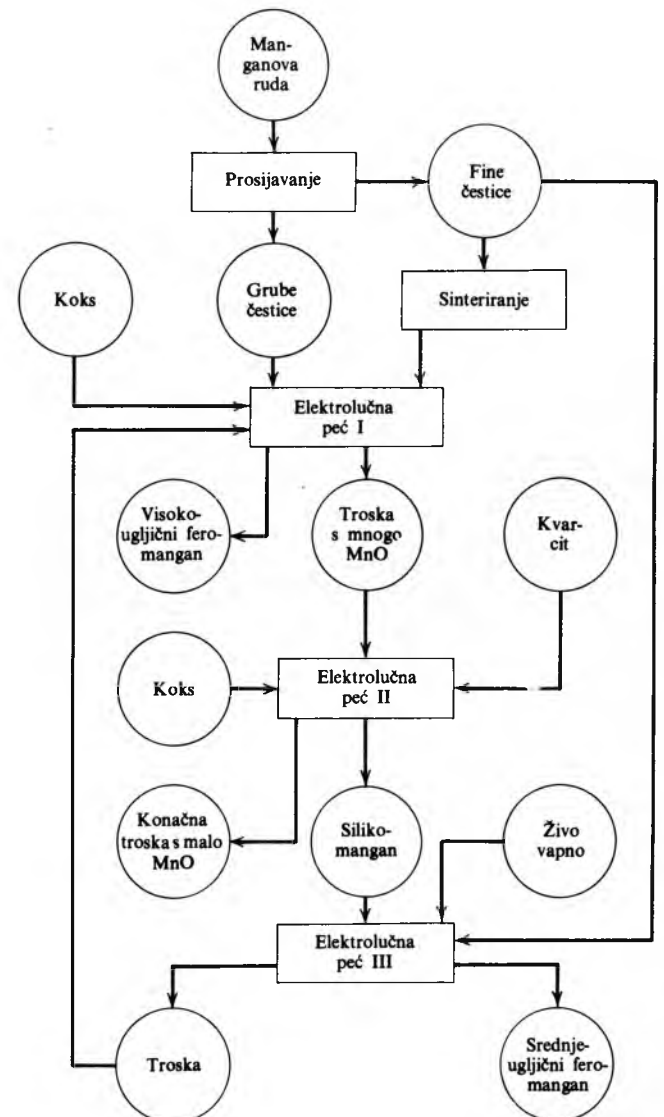
Prilikom redukcije manganovih ruda koksom dobiva se feromangan i troska koja, pod određenim okolnostima, npr. ako živo vapno nije dodano u mješavinu za peć, sadržava znatnu količinu mangan(II)-oksida, tako da udio mangana može biti i više od 50%. Takva troska bogatija je manganom od nekih prirodnih ruda mangana, pa se smatra umjetnom manganovom rudom i služi kao sirovina u industrijskoj proizvodnji kovinskog mangana i silikomangana. Velika je metalurška odlika dobivene troske što ne sadrži željezo i fosfor jer su ti elementi prilikom redukcije rude prešli u feromangan. To je naročito važno za preradbu ruda s mnogo željeza i fosfora.

U jednom od primjera iz industrije dobiva se troska bogata mangan(II)-oksidom sa 50% mangana, 29,4% silicij(IV)-oksida, 10,2% kalcij-oksida i 0,59% željezo(II)-oksida, a uz to i feromangan sa 71,6% mangana i 6,88% ugljika. Početna ruda imala je 43,4% mangana, 11,86% silicij(IV)-oksida, 4,11% kalcij-oksida i 6,54% željeza. Djelomična redukcija provodila se u elektrolyčnoj peći koksom kao redukcijskim sredstvom. Dobivena troska djelomično se upotrijebila za proizvodnju silikomangana, a djelomično za dobivanje srednjougljičnog feromangana s vrlo niskim udjelom fosfora.

U drugom primjeru iz industrije dobiva se preko troske bogate mangan(II)-oksidom kovinski mangan iz rude siromašne manganom, koja ima relativno visoki udio fosfora. U elektrolyčnu peć snage 2,5 MW stavlja se 8100 kg manganove rude, koja sadrži 48% mangana, 850 kg silikomanganske troske, 950 kg koksa i 650 kg kvarcita. Proizvodi redukcije jesu slitina (58% mangana, 33% željeza, 0,26% silicija, 5,5% ugljika i 3,4% fosfora), te troska (65% mangan(II)-oksida, 25% silicij(IV)-oksida, 0,4% željezo(II)-oksida i 0,015% fosfora). Ta se troska zatim reducira silikomanganom u kovinski mangan. U tom se postupku troši 1,3 kWh električne energije za 1 kg troske.

Kontinuirani proces proizvodnje feromangana

U kontinuiranom kružnom procesu proizvode se visokougljični i srednjougljični feromangan, a međuproizvodi su troska bogata mangan(II)-oksidom i silikomanganom (sl. 4). Polazna



Sl. 4. Kružni tok kontinuirane proizvodnje visokougljičnog i srednjougljičnog feromangana

je sirovina manganova ruda, koja se prosijavanjem podijeli na grube i na fine čestice. Dio finih čestica okrupni se sintiranjem. Mješavina za prvu peć sadrži grube čestice rude, sintirane čestice i koks. Prema potrebi može se u mješavinu dodavati i troska iz treće peći. Proizvodi prve peći jesu visokouglični feromangan i troska bogata mangan(II)-oksidom, koja odlazi na dalju preradu u drugu peć. Silikomangan iz druge peći služi za silikotermijski postupak koji se odvija u trećoj peći, u kojoj se kao konačni proizvod dobiva srednjouglični feromangan. Troska iz druge peći ne može se više upotrijebiti, a troska iz treće peći može se dalje preradivati u prvoj ili drugoj peći.

Slitine bez željeza

Osim sa željezom, mangan tvori brojne slitine s mnogim drugim kovinama, no njihovo značenje nije tako važno kao što je ono koje imaju slitine mangana sa željezom. Dodatak mangana kovinama i slitinama povećava njihovu čvrstoću u hladnom i vrućem stanju, zatim plastičnost i otpornost prema koroziji. Najvažnije slitine mangana koje ne sadrže željezo jesu one u kojima je uz mangan glavni sastojak bakar ili aluminij. Za proizvodnju manganovih slitina važna je samo γ -modifikacija mangana, jer samo ona pokazuje svojstva rastezljivosti i kovnosti. Ta se modifikacija dobro miješa s α -bakrom, α -kobaltom i γ -niklom. Za pripremu manganovih slitina bez željeza može se upotrijebiti samo mangan koji ne sadrži mnogo ugljika. Detaljniji opisi pojedinih manganovih slitina bez željeza nalaze se u Tehničkoj enciklopediji u člancima o onoj kovini koja je i glavni sastojak te slitine. U ovom se članku opisuju važnije manganove slitine koje sadrže mnogo mangana.

Općenito se slitine bez željeza, a s visokim postotkom mangana, upotrebljavaju u elektrotehnici za izradbu različitih električnih sprava i otpornika. Takve slitine skoro redovito, osim mangana, sadrže i bakar, a ponekad i nikal. Odlikuju se velikim toplinskim koeficijentom rastezanja. Za slitinu sa 72% mangana, 18% bakra i 10% nikla taj koeficijent iznosi $27 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, pa ta slitina služi kao bimetal u termostatičkim uređajima. Slitina sastavljena od 60% mangana, 20% bakra i 20% nikla ima električnu otpornost $1,9 \cdot 10^{-4} \Omega \text{ cm}^{-1}$.

Poznata je slitina manganin, koja se upotrebljava za izradbu mjernih instrumenata jer se njezin električni otpor neznatno mijenja s promjenom temperature. Sastav manganina je sljedeći: 84% bakra, 12% mangana i 4% nikla. Prema nekim standardima manganin može sadržavati i 0,2% cinka. Električna otpornost manganina iznosi $7,5 \cdot 10^{-5} \Omega \text{ cm}^{-1}$, a temperaturni je koeficijent na 20°C samo 10^{-5} K^{-1} .

Dodatak mangana magneziju i nekim drugim slitinama kao npr. duraluminiju, povoljno utječe na svojstva kaljenja i starenja kovina. Duralumin je najvažnija slitina mangana s aluminijem, a sastavljena je od 93...95% aluminija, 0,5% mangana, 3,5...5,5% bakra i 0,5% magnezija.

Slitina sa 80% mangana i 20% bakra ima izvanredna elastična svojstva, pa se upotrebljava za izradbu bregastih dijelova različitih strojeva. U slitinama s bakrom mangan oduzima kisik i poboljšava mehanička svojstva do te mjere da se takve slitine upotrebljavaju za izradbu brodskih propelera i lopatica za parne turbine. Slitine mangana i bakra u praksi se često nazivaju manganskim broncam.

Na povišenoj temperaturi mangan tvori s dušikom nitride. U industriji se to provodi tako da se u peći za žarenje kovinski mangan zagrije na temperaturu $700\text{--}1100^\circ \text{C}$ u atmosferi čistog dušika. Dobiveni nitrid može sadržavati i više od 10% dušika. Umjesto kovinskog mangana mogu se upotrijebiti i manganove slitine, ali je udio dušika to manji što je u polaznoj slitini manje mangana. Kovinski je mangan, dakle, najpogodnija sirovina za pripremu manganovih nitrida. Glavna im je primjena u tome što mogu služiti kao sredstva za uvođenje dušika u druge kovine i slitine.

MANGANNOVI SPOJEVI

Mangan se odlikuje mnoštvom različitih spojeva u kojima je vrijednost njegova oksidacijskog broja između -3 i $+7$.

Prema svojim kemijskim svojstvima mangan ne nalikuje puno na halogene elemente, koji se također nalaze u sedmoj skupini periodskog sustava. Sličnost postoji samo među spojevima najvišega oksidacijskog broja. Tako je npr. Mn_2O_7 analogan spoju Cl_2O_7 , a soli permanganatne kiseline HMnO_4 izomorfne su sa solima perklorne kiseline HClO_4 . Općenito su kemijske i fizikalne značajke mangana sličnije željezu nego halogenim elementima. Najvažniji i pod normalnim okolnostima najstabilniji spojevi mangana jesu oni u kojima mangan ima oksidacijski broj $+2$. U neutralnim ili kiselim otopinama mangan(II)-ion postoji u obliku akva-kompleksa $\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$, koji je otporan na oksidaciju i koji otopini daje ružičastu boju. U lužnatim otopinama taloži se mangan(II)-hidroksid koji se lako oksidira atmosferskim kisikom u više okside mangana. Od spojeva u višim oksidacijskim stanjima u tehničkom su pogledu najvažniji mangan(IV)-oksid i kalij-permanganat. Spojevi s nulnim i negativnim oksidacijskim brojem, u kojima je mangan vezan na karbonile, nitrozile ili organske ostatke, za sada su bez veće tehničke primjene.

Najvažniji spojevi mangana jesu oni koji sadrže vezu Mn—O . Poznato je šest oksida mangana: Mn_2O_7 , MnO_2 , Mn_2O_3 , Mn_5O_8 , Mn_3O_4 i MnO , od kojih se u prirodi pojavljuju samo četiri: MnO_2 , Mn_2O_3 , Mn_3O_4 i MnO .

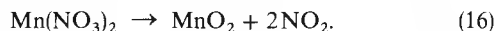
Mangan(II)oksid, MnO , nastaje žarenjem prikladnog manganova spoja, npr. mangan(IV)-oksida, u atmosferi vodika na 1200°C . Na temperaturi višoj od 1200°C reducira se mangan(II)-oksid u kovinski mangan. Druga metoda pripreme polazi od mangan(II)-karbonata ili mangan(II)-oksalata, koji se termički raspadaju na MnO ako se zagrijavaju bez pristupa zraka. Mangan(II)-oksid je sivozelene do tamnozeleno boje. Talište mu je na temperaturi oko 1700°C , a gustoća iznosi $5,2 \text{ g cm}^{-3}$. Bazičnog je karaktera i netopljiv u vodi, a topljiv u kiselinama. U finom razdjeljenju poprima na zraku smeđu boju jer prelazi u više okside, uglavnom u Mn_3O_4 . Mangan(II)-oksid služi kao polazni spoj za sintezu ostalih spojeva dvovalentnog mangana, zatim kao umjetno gnojivo, reagens u analitičkoj kemiji, u tekstilnim štamparijama i za pripremu farmaceutskih preparata. Mangan(II)-oksid visoke čistoće upotrebljava se u elektrotehnici prilikom izradbe posebnih keramičkih i staklastih materijala.

Mangan(II)-klorid, MnCl_2 , ubraja se među najstabilnije halogenide mangana. Pripravljiva se nekom od brojnih mogućih sinteza, npr. djelovanjem organskim kloridom (acetilkloridom ili tionilkloridom) u benzenu na acetat, karbonat ili nitrat dvovalentnog mangana. Anorganska sinteza bezvodnog mangan(II)-klorida polazi od otapanja kovinskog mangana u koncentriranoj solnoj kiselini, a zatim se suši u struji klorovodika na 580°C . Kristali bezvodne soli ružičaste su boje, tale se na 690°C , a ključaju otprilike na 1200°C . Mangan(II)-klorid veoma je topljiv u vodi. Iz vodene otopine mogu se kristalizacijom dobiti tri vrste hidrata: $\text{MnCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ i $\text{MnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, što ovisi o temperaturi na kojoj se kristalizira. Dvovalentni mangan tvori brojne kompleksne spojeve s klorom, od kojih su najvažniji heksakloromanganat(II)-ion, tetrakloromanganat(II)-ion i trikloromanganat(II)-ion. Ti anioni kristalizacijom s alkalijama tvore alkalne soli, a dobivaju se taljenjem smjese klorida alkaljskih kovina i mangana u točnom stehiometrijskom odnosu. Kompleksni kloridi mangana bili su predmet mnogih kristalografskih istraživanja.

Mangan(II)-klorid nalazi primjenu u industriji opeka za postizanje tamnoplave boje, zatim u industriji baterija kao dodatak elektrolitu za povećanje vodljivosti. To je također i sredstvo za uvođenje mangana u slitine ili kovine kada je njihovo talište znatno niže od tališta mangana, pa se ne može pripremiti talina obiju kovina. Tako se, npr., slitina mangana i magnezija može dobiti samo taljenjem mangan(II)-klorida i magnezij-oksida. Iz mangan(II)-klorida pripravljiva se antidetonator metilciklopentadienilmangantrikarbonil.

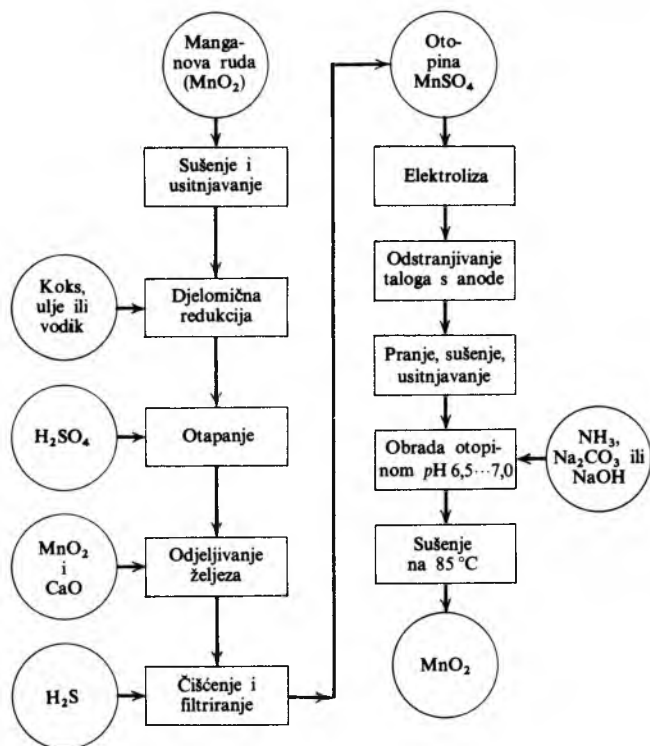
Mangan(IV)-oksid, mangan-dioksid, MnO_2 , jedan od najvažnijih spojeva mangana, pojavljuje se u prirodi kao mineral piroluzit (suri kamen). Struktura mangan(IV)-oksida je složena, pa se on nalazi u mnogo različitih oblika. Najbolje je istra-

žena modifikacija β - MnO_2 , koja je jedini stehiometrijski oblik mangan(IV)-oksida. Takve je strukture i mineral piroluzit. Mangan(IV)-oksid industrijski se proizvodi termijskim raspadom mangan(II)-nitrata na 150°C u struji zraka ili kisika, koja odnosi nastali dušik-oksid i vodenu paru:



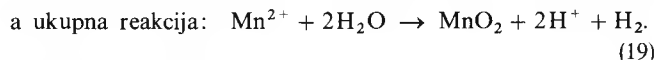
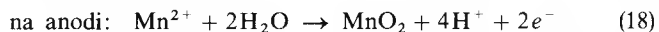
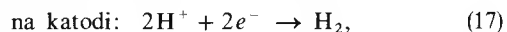
Nakon ispiranja nitratnom kiselinom i vodom dobiva se sušenjem tamnosivi prah, koji sadrži $>99\%$ mangan(IV)-oksida. Na temperaturama $500\text{--}600^\circ\text{C}$ prelazi MnO_2 u Mn_2O_3 , a iznad 890°C u Mn_3O_4 .

Drugi, rašireniji tehnički način proizvodnje mangan(IV)-oksida jest anodna oksidacija mangan(II)-iona (sl. 5). Polazna je sirovina manganova ruda koja sadrži mangan(IV)-oksid.



Sl. 5. Shema proizvodnje elektrolitskog mangan(IV)-oksida anodnom oksidacijom otopine mangan(II)-sulfata

Ruda se nakon sušenja i usitnjavanja reducira koksom, uljem ili vodikom, pri čemu se dobiju soli dvovalentnog mangana. Te se soli otapaju u sulfatnoj kiselini u koju se dodaje mala količina mangan(IV)-oksida (radi oksidacije Fe^{2+} u Fe^{3+}) i kalcij-oksida (za održavanje pH 4–6). Pod tim okolnostima taloži se $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Pb}(\text{OH})_2$, $\text{Ni}(\text{OH})_2$ i $\text{Co}(\text{OH})_2$. Uvođenjem sumporovodika u otopinu preostali se ioni talože kao sulfidi. Nakon pročišćavanja i filtriranja dobiva se otopina mangan(II)-sulfata, koja se podvrgava elektrolizi na temperaturi $90\text{--}98^\circ\text{C}$. Anoda je građena od grafit, olova ili titana, gustoća struje na anodi iznosi $70\text{--}120\text{ A m}^{-2}$, a napon je ćelije $2,2\text{--}3,0\text{ V}$. Kemijske reakcije na elektrodama su sljedeće:



Reakcijski mehanizam vrlo je složen i uključuje niz međuproduktova koji nisu prikazani gornjim jednadžbama. Kako elektroliza napreduje, tako opada koncentracija mangan(II)-sulfata, a raste koncentracija sulfatne kiseline. Iskorištenje električne struje iznosi $70\text{--}95\%$. Elektroliza se prekida kad se na anodi izluči sloj mangan(IV)-oksida u debljini $20\text{--}30\text{ mm}$.

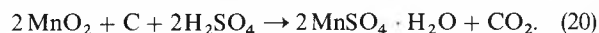
Proizvod se mehanički odijeli od elektrode, suši i usitni, a zatim se još jednom ispere otopinom sa pH $6,5\text{--}7,0$. Bazičnost te otopine prilagodi se na željenu vrijednost dodatkom amonijaka, sode ili natrij-hidroksida. Konačno se proizvod suši na 85°C i priprema za tržište.

Mangan(IV)-oksid mnogo se primjenjuje u proizvodnji baterija (v. *Baterija*, TE 1, str. 690), ali samo kao γ -modifikacija. Rad baterije osniva se na elektrokemijskom sustavu $\text{Zn}/\text{NH}_4\text{Cl}$, $\text{ZnCl}_2/\text{MnO}_2$, C, u kojemu se odvija čitav niz reakcija. Na složeni sustav reakcija veoma utječe sastav i kiselost elektrolita. Zbog važnosti mangan(IV)-oksida opsežno je istraživana struktura β - MnO_2 , i ustanovljeno je da standardni potencijal poprima vrijednost $1,195\text{--}1,244\text{ V}$, što ovisi o strukturnim značajkama. Što je u ispitivanom uzorku kristalna struktura jače izražena, to je standardni potencijal elektrode niži.

Mangan(IV)-oksid upotrebljava se u keramičkoj industriji i proizvodnji crijeva kao pigment koji daje proizvodima smeđu boju. Osim toga, služi i u proizvodnji urana, žica za zavaranje, prilikom dobivanja hidrokina, kalij-permanganata, mangan(II)-oksida, mangan(II)-sulfata i cinka. Upotreba mangan(IV)-oksida uključuje i katalitičko djelovanje u mnogim anorganskim i organskim reakcijama, kao što su oksidacija ugljik-monoksida u ugljik-dioksid na sobnoj temperaturi i oksidacije mnogih organskih spojeva, poput oksidacije aromatičnih ugljikovodika u pripadne aldehide i ketone. Mangan(IV)-oksid služi i kao oksidirajuća tvar u zapaljivoj masi za šibice, rakete i prilikom vatrometa. Važna je primjena mangan(IV)-oksida kao adsorbensa za sumporovodik.

Mangan(IV)-oksid nalazi primjenu i u industriji stakla. Željezo(II)-oksid neizbježni je prtilac sirove staklene mase kojoj daje plavozelenu boju. Ta se boja uklanja stvaranjem komplementarne crvenosmede boje zbog prisutnog iona Mn^{3+} . Taj ion nastaje u staklu ako se mangan(IV)-oksid ranije doda u rastaljenu staklenu masu gdje se on polagano i djelomično raspada. Zbog toga se ljudskom oku staklo pričinja sivo, odnosno bezbojno. Očito je da se za postizanje tog učinka mora strogo paziti da se postigne koncentracija iona Mn^{3+} . To je u suvremenoj tehnologiji stakla teško izvedivo, pa se mangan(IV)-oksid nastoji zamijeniti selenom ili kobaltom.

Mangan(II)-sulfat, MnSO_4 , industrijski se proizvodi djelovanjem sulfatne kiseline na mangan(II)-karbonat ili mangan(II)-oksid ili reakcijom sulfatne kiseline i nekog reducirajućeg sredstva s mangan(IV)-oksidom:



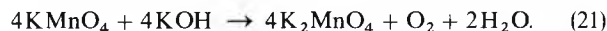
Drugi način proizvodnje sastoji se u redukciji suspenzije mangan(IV)-oksida u otopini sulfatne kiseline sumpor(IV)-oksidom, nakon čega se djelovanjem vodene pare nastali mangan(II)-dionat raspada na mangan(II)-sulfat. Mangan(II)-sulfat može se proizvesti i tako da se ruda piroluzit prži zajedno sa željezo(II)-sulfatom i koksom. Nakon hlađenja i ispiranja taline kristalizacijom se iz otopine izdvaja mangan(II)-sulfat. Postoje i industrijski postupci u kojima se mangan(II)-sulfat dobiva kao sporedni proizvod, npr. prilikom oksidacije anilina u kinon pomoću mangan(IV)-oksida.

Mangan(II)-sulfat jedan je od najstabilnijih spojeva mangana, pa se ne raspada ni pri zagrijavanju do crvenog žara. Bezvodni mangan(II)-sulfat bijele je boje, a kada tvori neki od pet vrsta hidrata (sa 1, 2, 4, 5 ili 7 molekula vode), po prima ružičastu boju. Od tih je hidrata najvažniji monohidrat, $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, koji je glavni tehnički oblik mangan(II)-sulfata. Mangan(II)-sulfat dobro se topi u vodi, a ima negativni temperaturni koeficijent otapanja (zasićena vodena otopina na 24°C sadrži $39,3\%$, a na 100°C $26,2\%$ soli). Umjesto s vodom, mangan(II)-sulfat može stvarati adicijske spojeve i s drugim donorskim molekulama, kao što su amonijak i hidrazin. U spojevima tipa $\text{MnSO}_4 \cdot n\text{NH}_3$ vrijednosti za n mogu biti $1\text{--}6$.

Mangan(II)-sulfat tehnički je vrlo važan spoj. On služi za proizvodnju elektrolitičkog mangana, zatim kao umjetno gnojivo, upotrebljava se u tekstilnim štamparijama, prilikom izradbe anorganskih pigmenta, sredstava za sušenje boja i lakova (sikativi) i staklenih boca za žestoka pića. U tvornicama

kože sumporovodik se iz otpadnih voda uklanja pomoću mangan(II)-sulfata.

Kalij-manganat(VI), K_2MnO_4 , dobiva se kao vrlo čisti spoj reakcijom kalij-manganata(VII) i kalij-hidroksida u vodi slobodnoj od ugljik(IV)-oksida:



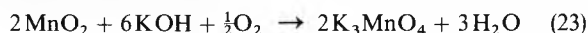
U prisutnosti ugljik-dioksida nastupa raspadanje iona MnO_4^{2-} . Drugi način pripreve kalij-manganata(VI) sastoji se u taljenju smjese kalij-nitrata (ili kalij-klorata), kalij-hidroksida i mangan(IV)-oksida. Ako se tali pod tlakom, može nastati snažna eksplozija. Raspadanjem kalij-manganata(VII) u koncentriranoj otopini kalij-hidroksida također nastaje kalij-manganat(VI).

Kalij-manganat(VI) tvori kristale tamnozeleno boje koji se na temperaturi višoj od $640^\circ C$ raspadaju na K_3MnO_4 i Mn_2O_3 . Često je po vanjskom izgledu sličan kalij-manganatu(VII), jer u reflektiranom svjetlu izgleda ljubičastosmeđe i jer se na površini može oksidirati u kalij-manganat(VII). U vodenim otopinama lužnatog karaktera raspada se polagano, a u kiselim otopinama brzo prema sljedećoj jednadžbi:

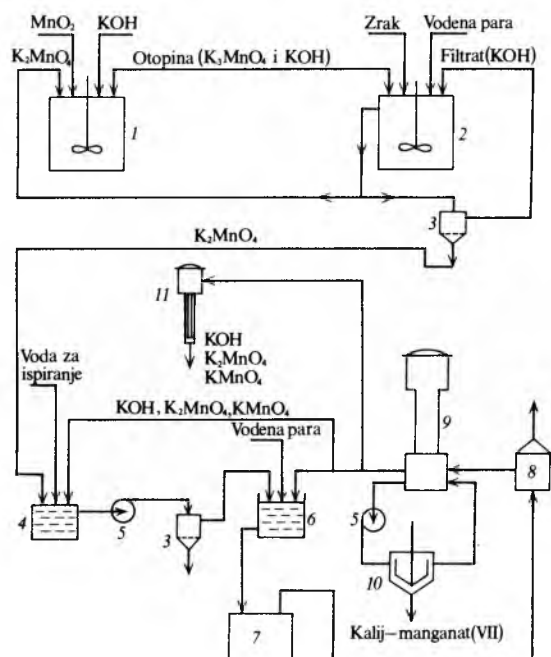


U jako lužnatim otopinama gotovo je stabilan. Najveće količine tehnički dobivenog kalij-manganata(VI) prerađuju se u kalij-manganat(VII). Upotrebljava se i pri površinskoj obradi magnezija i kao oksidacijsko sredstvo u organskim reakcijama.

Kalij-manganat(VII), kalij-permanganat, $KMnO_4$, priprema se oksidacijom spojeva dvovalentnog mangana ili mangan(IV)-oksida u lužnatoj otopini. Skoro u svim industrijskim postupcima najprije se oksidacijom u alkalnoj talini pripravi kalij-manganat(VI):



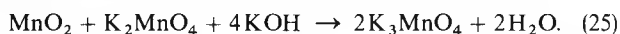
Nastali kalij-manganat(VI) oksidira se zatim elektrokemijski u kalij-manganat(VII).



Sl. 6. Shema proizvodnje kalij-manganata(VII) prema Carus Chemical Co. 1 prvi reaktor, 2 drugi reaktor, 3 filtar, 4 kada za otapanje, 5 pumpa, 6 kada za zagrijavanje, 7 ćelija za elektrolizu, 8 plinski separator, 9 kristalizator, 10 centrifuga, 11 isparivač

U industriji se kalij-manganat(VII) najčešće dobiva kontinuiranim postupkom koji je uvela američka tvrtka Carus Chemical Co (sl. 6). Manganova ruda otprilike sa 70% mangan(IV)-oksida samelje se i snažno miješa u reaktoru s

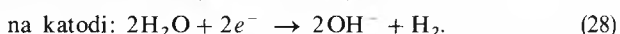
kalij-manganatom(VI) i 80%-tnom vodenom otopinom kalij-hidroksida na temperaturi $225^\circ C$. Pri tom se odvija sljedeća reakcija:



Da bi reakcijska smjesa, zapravo kaša, bila tekuća, kalij-hidroksid se nalazi u suvišku, pa molarni omjer $KOH:MnO_2$ iznosi 30:1 do 60:1. Vrlo je važno da se tijekom reakcije taj omjer zadrži kako bi se postiglo visoko iskorištenje u kalij-manganatu(V), K_3MnO_4 . Zbog toga se mangan(IV)-oksid dodaje kontrolirano, i to onom brzinom kojom se stvara kalij-manganat(V). Reakcijska smjesa nalikuje na suspenziju, a u gornjem tekućem sloju nalazi se otopljen kalij-manganat(V), koji se stalno odvodi u drugi reaktor i oksidira zrakom, također na temperaturi $225^\circ C$:



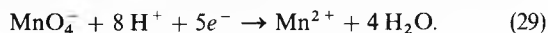
Treba dodati četiri puta više zraka od teorijski potrebne količine. Kalij-manganat(VI) kristalizira iz otopine, pa se sa dna drugog reaktora kontinuirano oduzima njegova suspenzija. Od toga se dvije trećine vraćaju u prvi reaktor uz dodatak 50%-tne otopine kalijeve lužine, kako bi se nadoknadila isparena voda i tako održala potrebna koncentracija lužine u prvom reaktoru. Preostala trećina suspenzije u vrućem se stanju filtrira. Filtrat, koji sadrži kalij-manganat(VI) i kalij-hidroksid, vraća se u drugi reaktor. Talog kalij-manganata(VI) pere se 60%-tnom otopinom kalij-hidroksida i uvodi u posudu za otapanje u vodi kojom su se ispirali kristali kalij-manganata(VII). Tako otopina za elektrolizu postigne sljedeći sastav: KOH 120...150 gdm^{-3} , K_2MnO_4 50...60 gdm^{-3} i $KMnO_4$ 35 gdm^{-3} . Na elektrodama se odvijaju sljedeće reakcije:



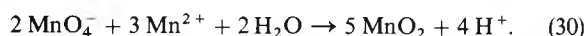
Nakon elektrolize otopina koja sadrži $KMnO_4$ 45...55 gdm^{-3} i K_2MnO_4 20...30 gdm^{-3} uvodi se u plinski separator u kojem se odjeljuje vodik i mala količina kisika, a zatim slijedi uparivanje u vakuumu i kristalizacija u kristalizatoru. Otopina s vrha kristalizatora vraća se u isparivač, a suspenzija sa dna kristalizatora podvrgava se filtraciji. Dobiveni se kristali peru i suše.

Kristali kalij-manganata(VII) blistave su tamno crvene boje, koja često prelazi u ljubičastu zbog površinske redukcije. U vodi se dobro topi: u 100 g vode na temperaturi $20^\circ C$ otopi se 6,34 g $KMnO_4$. Odlikuje se stanovitom topljivošću i u organskim otapalima kao što su piridin, ledena octena kiselina, metanol, aceton i sulfolan.

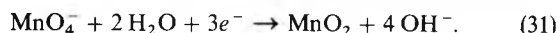
Najvažnije je svojstvo kalij-manganata(VII) sposobnost oksidacije drugih spojeva. Reakcija oksidacije ovisi o kiselosti reakcijske otopine. U kiselim otopinama i u suvišku tvari koja se oksidira manganat(VII)-ion reducira se do mangan(II)-iona:



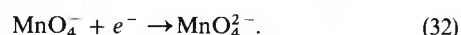
U slabo kiselim ili neutralnim otopinama uz suvišak manganat(VII)-iona i u prisutnosti iona Mn^{2+} nastaje mangan(IV)-oksid:



U lužnatim otopinama stvara se također mangan(IV)-oksid:

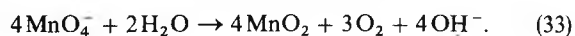


Ako je otopina veoma lužnata, a prisutan je suvišak manganat(VII)-iona, dobiva se manganat(VI)-ion:



Zagrijavanjem krutog $KMnO_4$ nastaju spojevi s nižim oksidacijskim brojem mangana: K_2MnO_4 , K_3MnO_4 i MnO_2 .

Vodne otopine kalij-manganata(VII) nisu stabilne jer se djelovanjem organskih tvari stvara mangan(IV)-oksid, koji katalitički djeluje na autodekompoziciju manganat(VII)-iona:



Tu reakciju raspadanja katalizira i danje svjetlo, pa se iz tih razloga otopine manganat(VII)-iona moraju čuvati u tamnim bocama i kalij-manganat(VII) ne može se upotrijebiti kao primarni standard u analitičkoj kemiji. Za analitičke se svrhe priređena otopina kalij-manganata(VII) najprije zagrijava, zatim otfiltrira mangan(IV)-oksid i konačno standardizira nekom drugom standardnom otopinom. Kalij-manganat(VII) otapa se u sulfatnoj kiselini stvarajući bistru zelenu otopinu. Ako se u tu otopinu doda malo vode ili veća količina kalij-manganata(VII), taloži se mangan(VII)-oksid, koji je vrlo eksplozivan. Do spontanog zapaljenja i eksplozije može doći i ako se kalij-manganat(VII) nalazi u neposrednom dodiru s hlapljivim i lako zapaljivim organskim tvarima, npr. s polihidroksi-spojevima.

Kalij-manganat(VII) služi kao oksidacijsko sredstvo u industriji u mnogim organskim reakcijama, kao što je sinteza nikotinske kiseline, sinteza saharina, pikolinske kiseline i *p*-sulfonbenzojeve kiseline. Mnoga organska otapala poput etanola, octene kiseline, metanola, kaprolaktama itd. čiste se pomoću kalij-manganata(VII). Različite primjese koje se nalaze u malim količinama u organskim otapalima i mogu ih obojiti ili im dati određeni miris obično se uspješno odstranjuju oksidacijom kalij-manganatom(VII). Tako se mogu pročišćivati i otpadne i pitke vode i onečišćeni zrak.

PROIZVODNJA I POTROŠNJA MANGANA I NJEGOVIH SLITINA I SPOJEVA

Najveći su proizvođači manganovih ruda u svijetu SSSR i Južnoafrička Republika (tabl. 3). Posljednjih se godina u svijetu proizvede i preradi godišnje skoro 25 milijuna tona manganovih ruda. Od te se količine preradi u manganove slitine, spojeve i kovinski mangan u Sovjetskom Savezu 27%,

Tablica 3
PROIZVODNJA MANGANOVIH RUDA U SVIJETU
(u tisućama tona kovinskog mangana)*

Područje	Godina						
	1950	1967	1969	1971	1973	1975	1976
SVIJET	5500	6790	7440	8380	8950	9310	9830
AFRIKA		2039	2342	2815	3121	3559	3796
Južnoafrička Republika	791	856	1151	1568	1735	2006	2409
Gabon		586	711	954	979	1116	1094
Gana		239	160	224	150	199	128
Zair		114	165	184	170	160	95
Maroko		120	68	51	75	89	60
EVROPA		2619	2513	2652	2938	3032	3072
SSSR	2000	2485	2386	2552	2839	2951	2992
Mađarska		44	33	31	32	28	26
Rumunjska		35	32	25	31	31	31
Bugarska		13	12	12	11	10	11
SJEVERNA AMERIKA		102	145	149	183	200	220
Meksiko		31	60	96	131	154	163
SAD		42	57	24	23	17	28
JUŽNA AMERIKA		654	1068	1224	1154	894	922
Brazil		572	1045	1264	1142	875	900
Argentina		12	11	4	4	11	12
AUSTRALIJA		269	379	374	633	673	765

* Približna masa manganove rude veća je oko 2,5 puta od navedenih podataka jer prosječan sadržaj mangana u tim rudama iznosi oko 40%.

u Sjedinjenim Američkim Državama 16%, Japanu 15%, Saveznoj Republici Njemačkoj 6%, Jugoslaviji oko 0,07% itd. Više od 90% manganovih ruda prerađuje se u crnoj metalurgiji u slitine mangana sa željezom, oko 5% upotrebljava se za proizvodnju manganovih spojeva, a manje od 5% služi za proizvodnju kovinskog mangana i različitih manganovih slitina koje ne sadrže željezo. Od najvažnijih manganovih spojeva u razdoblju od 1973. do 1976. godine proizvedeno je godišnje prosječno 635000 t mangan(IV)-oksida, 141000 t mangan(II)-sulfata, 40000 t kalij-manganata(VII) i 20000 t mangan(II)-oksida. Posljednji se podatak odnosi samo na proizvodnju u SAD.

Proizvodnja manganovih ruda (tabl. 4) u Jugoslaviji vezana je za sada samo uz nalazišta oko Bosanske Krupe, dok se ostale potrebe podmiruju uvozom (tabl. 5). Domaća ruda

Tablica 4
PROIZVODNJA MANGANOVIH RUDA U
JUGOSLAVIJI
(u tisućama tona)

Godina	Količina	Godina	Količina
1939	3	1973	10
1948	13	1974	13,6
1958	10	1975	16,9
1968	14	1976	19,0
1971	16	1977	24,8
1972	15	1978	27

Tablica 5
UVOZ MANGANOVIH RUDA U
JUGOSLAVIJU
(u kg kovinskog mangana u rudi)

Zemlja	Godina	
	1976	1977
Austrija	3000	10300
Vel. Britanija		45020
Japan	80740	233000
Kina		50000
Mađarska	20000	37000
Nizozemska	23212	7500
SAD		2728
SR Njemačka	50664	1541
Švedska	100000	50000
Švicarska	40000	—
UKUPNO	317616	437089

Tablica 6
PROIZVODNJA FEROMANGANA I SILIKOMANGANA U
JUGOSLAVIJI
(u tisućama tona)

Slitina	Godina	Ukupno	Tvornica	
			Šibenik	Dugi Rat
Visokouglični feromangan	1976	20,92	20,92	
	1977	54,48	34,26	20,22
	1978	36,25	19,14	17,11
	1979 ¹	31,75 ²		12,85
Srednjouglični feromangan	1976	1,32	1,32	
	1977	0,82	0,82	
	1978	1,22	1,22	
	1979 ¹	31,75 ³		
Silikomangan	1976	25,8	25,8	
	1977	8,74	8,74	
	1978	27,86	20,84	7,02
	1979 ¹	20,05		4,18

¹ Do mjeseca rujna; ² uključujući i srednjouglični feromangan;

³ uključujući i visokouglični feromangan.

služi u tvornici elektroda i ferolegura u Šibeniku za proizvodnju silikomangana. Tvornica »Dalmacija« u Dugom Ratu upotrebljava samo rudu iz uvoza, a tvornica u Šibeniku iz uvozne rude proizvodi visokouglični, srednjouglični i niskouglični feromangan (tabl. 6).

LIT.: F. A. Cotton, G. Wilkinson, Advanced inorganic chemistry. Interscience Publishers, New York 1972. — J. C. Bailar, Jr. et al., Comprehensive inorganic chemistry, vol. 3. Pergamon Press, New York 1973. — Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie: Mangan, Teil C1, 8. Auflage. Verlag Chemie, Weinheim 1973. — R. D. W. Kemitt, R. D. Peacock, The chemistry of manganese, technetium and rhenium. Pergamon Press, Oxford 1975. — I. Filipović, S. Lipanović, Opća i anorganska kemija. Školska knjiga, Zagreb ²1978. — Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie, Band 16. Verlag Chemie, Weinheim 1978.