

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



ПАТЕНТ

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2225842

СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ОКИСЛОВ МАРГАНЦА

Патентообладатель(ли): *Общество с ограниченной ответственностью "ДИОМА"*

Автор(ы): *Марков Александр Сергеевич, Марков Сергей Сергеевич*

Заявка № 2002104696

Приоритет изобретения 19 февраля 2002 г.

Зарегистрировано в Государственном реестре изобретений Российской Федерации 20 марта 2004 г.

Срок действия патента истекает 19 февраля 2022 г.



Генеральный директор Российского агентства по патентам и товарным знакам

А.Д. Корчагин



РОССИЙСКОЕ АГЕНТСТВО
ПО ПАТЕНТАМ И
ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

Формула изобретения к патенту

(51) МПК⁷
С 01 G 45/02

(19) **RU** (11) **2225842** (13) **C2**

(21) Регистрационный номер заявки: 2002104696

(22) Дата подачи заявки: 19.02.2002

(43) Дата публикации сведений о заявке:
27.08.2003 Бюл. № 24

(46) Дата публикации сведений о выдаче патента:
20.03.2004 Бюл. № 8

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
19.02.2002

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ОКИСЛОВ МАРГАНЦА

(73) Патентообладатель(ли): Общество с ограниченной ответственностью "ДИОМА"

A, 22.09.1978. RU 741 564 A1, 10.08.1999. GB 1 019 072 A, 02.02.1966. DE 1 205 067 A, 09.10.1963.

(72) Автор(ы): Марков А.С., Марков С.С.

Адрес для переписки: 197101, Санкт-Петербург, Кронверкский пр., 45, кв.20, А.С.Маркову

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: US 2 122 735 A, 05.07.1938. SU 741 564

(57) Формула изобретения

1

Способ получения окислов марганца, включающий обработку раствора сульфата марганца реагентом с получением осадка, **отличающийся** тем, что обработку раствора сульфата марганца ведут кислородом или кислородом

2

воздуха в присутствии аммиака, причем концентрации компонентов рабочего раствора поддерживают по сульфату марганца 0,1-0,7 моль/л, аммиаку 0,1-1,5 моль/л и сульфату аммония 1,2-1,6 моль/л.



РОССИЙСКОЕ АГЕНТСТВО
ПО ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ
ЗНАКАМ

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ**
к патенту Российской Федерации

(19) RU (11) 2225842 (13) C2
(51) 7 C 01 G 45/02

1

(21) 2002104696/15 (22) 19.02.2002
(24) 19.02.2002
(46) 20.03.2004 Бюл. № 8
(72) Марков А.С., Марков С.С.
(73) Общество с ограниченной ответственностью "ДИОМА"
(56) US 2 122 735 A, 05.07.1938. SU 741 564 A, 22.09.1978. RU 741 564 A1, 10.08.1999. GB 1 019 072 A, 02.02.1966. DE 1 205 067 A, 09.10.1963.
Адрес для переписки: 197101, Санкт-Петербург, Кронверкский пр., 45, кв.20, А.С.Маркову
(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ОКИСЛОВ МАРГАНЦА
(57) Изобретение относится к области обогащения марганцевых руд, в частности, к способам

2

получения марганцевых концентратов химического обогащения. Способ получения окислов марганца включает обработку раствора сульфата марганца кислородом или кислородом воздуха в присутствии аммиака и получение осадка в виде окислов марганца, причем концентрации компонентов рабочего раствора поддерживаются в пределах: по сульфату марганца 0,1-0,7 моль/л, аммиаку 0,1-1,5 моль/л, по сульфату аммония 1,2-1,6 моль/л. Предлагаемый способ позволяет упростить процесс получения окислов марганца, пригодных как для непосредственного применения в металлургии, так и для получения всей номенклатуры марганцевых соединений.

RU

2225842

C2

C2

2225842

RU

Изобретение относится к области обогащения марганцевых руд, в частности, к способам получения марганцевых концентратов химического обогащения (КХО).

Все известные способы получения КХО включают в себя две основные стадии - выщелачивание марганца из руды с переводом его в раствор в виде сульфата, нитрата или хлорида марганца и осаждение из раствора в виде твердой фазы. Ключевым для процесса является этап осаждения, определяющий экономичность всего процесса в целом, а также качество целевого и состав побочных продуктов.

Известны способы получения КХО, включающие в себя выщелачивание карбонатной или восстановленной окисной марганцевой руды серной кислотой с последующей обработкой сульфата марганца карбонатом аммония, или известковым молоком или аммиаком. Так, например, обработкой сульфата марганца аммиаком в автоклаве с последующим обжигом осадка-гидрата закиси марганца, был получен продукт состава в %: 68 Mn; 0,01 P; 0,06 Fe; 1,0 Mg; 0,5 Ca ("Состояние марганцево-рудной базы России и вопросы обеспечения промышленности марганцем". Труды 1 научно-технической конференции. Под ред. Л.А.Смирнова. Екатеринбург, 2000, с.210).

Общим недостатком этих способов является то, что окислы марганца при осаждении увлекают вещества, находящиеся в растворе, и конечный продукт в итоге получается с большим количеством примесей, а осадки плохо фильтруемы.

Известен способ получения окислов марганца обработкой сульфата марганца карбонатом аммония с получением в виде осадка карбоната марганца и последующим его обжигом до окислов марганца. (О.И.Дзюба "Получение концентратов из растворов сульфата и дитионата марганца". Автореферат. С-Пб, Механобр 1994, с.3-10, 17).

Одной из проблем данного способа является получение хорошо фильтруемых осадков. Для решения этой задачи применяется ультразвук, поверхностно-активные вещества, дробное осаждение и другие технологические приемы. Для получения конечного продукта для металлургии карбонат марганца обжигается при $T=650^{\circ}\text{C}$. При этом удаляется CO_2 и продукт окисляется до Mn_2O_3 . Далее продукт отмывается от растворимых соединений. В результате получают окислы марганца, содержащие 69% Mn,

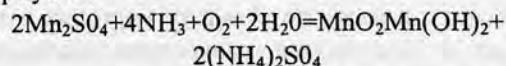
0,1 S, остальные компоненты (Si, Al, Fe, K, Na, Mg) в пределах 0,01-0,02%. Такое качество окислов марганца позволяет применять их в производстве ферритов. Процесс сложный, малопродуктивный, продукт имеет ограниченную область применения.

Данный способ по наибольшему количеству сходных признаков выбран в качестве прототипа.

Задачей, решаемой заявляемым изобретением, является упрощение процесса получения окислов марганца, расширение области их применения и снижение себестоимости конечного продукта.

Сущность настоящего изобретения заключается в том, что обработку раствора сульфата марганца ведут кислородом, или кислородом воздуха, в присутствии аммиака, причем концентрации компонентов рабочего раствора поддерживают в пределах: по сульфату марганца 0,1-0,7 моль/л, аммиаку от 0,1-1,5 моль/л и сульфату аммония 1,2-1,6 моль/л.

Процесс получения окислов марганца по заявляемому способу протекает в соответствии с формулой:



Для получения качественного осадка в виде $\text{MnO}_2\text{Mn}(\text{OH})_2$, состав жидкой фазы подбирается в вышеобозначенных пределах, чтобы в отсутствие окисляющего агента (O_2) раствор был устойчив и не шла побочная реакция образования гидрата закиси марганца $\text{Mn}(\text{OH})_2$.

Реакция получения окислов марганца протекает при нормальных температуре и давлении и не требуется никаких дополнительных технологических приемов для улучшения фильтруемости осадка.

Процесс позволяет получить наиболее простым способом сходный с прототипом конечный продукт - Mn_2O_3 . Гидратная вода, имеющаяся в окислах в момент осаждения, легко удаляется при сушке при $T=60-120^{\circ}\text{C}$. Продукт содержит 68% Mn, 0,1 S, по 0,01 Fe, Si, Al, а также небольшое количество окислов щелочных и щелочноземельных металлов, и полностью удовлетворяет требованиям к КХО для металлургии.

Так как продукт не подвергался высокотемпературному обжигу, он обладает существенно отличными от прототипа свойствами. В результате дальнейшей обработки продукта серной кислотой образуется высококачественная γ -модификация диоксида марганца, исполь-

зубаемая в химических источниках тока и в качестве катализаторов В случае, если сульфат марганца, образующийся при получении γ -модификации, использовать вместо первичного сульфата марганца из руды, то получим продукт на порядок более чистый, т.е. процесс позволяет получить окислы и соли марганца любой заданной чистоты.

Таким образом, заявляемый процесс позволяет наиболее простым способом получить универсальный продукт, пригодный как для непосредственного использования в металлургии, так и для дальнейшей переработки во всю номенклатуру марганцевых соединений, чего не обеспечивает ни одна из известных технологий.

Процесс осуществляется следующим образом.

В реактор с устройством для диспергирования газа в жидкости, заполненном рабочей смесью, непрерывно в стехиометрическом соотношении подают раствор сульфата марганца, водный раствор аммиака и воздух. Пульпу непрерывно отводят на фильтр, отделяют твердый осадок, промывают его, сушат и отправляют потребителю или на дальнейшую переработку. Поддержание требуемых пределов концентраций жидкой фазы по сульфату марганца и аммиаку осуществляется количеством подаваемых в реактор в единицу времени реагентов-соот-

ветственно сульфата марганца и аммиака, а концентрация сульфата аммония концентрацией подаваемых в реактор растворов сульфата марганца и аммиака.

Пример.

В открытый реактор, емкостью 100 л с аэрирующей мешалкой заливают 50 л 20% сульфата аммония, что составило 1,68 моль/л. Затем при перемешивании одновременно в него подали 4,5 л 25% водного раствора аммиака и 13 л 25% раствора сульфата марганца. При этом концентрация в начальный момент по сульфату марганца составила 0,38 моль/л, а по аммиаку 0,83 моль/л. Процесс вели до полного исчерпания реагентов, аммиака и сульфата марганца, что определялось по отсутствию изменения остаточной концентрации аммиака. Производительность реактора составила в конкретных условиях опыта 30 кг/м³ рабочего объема. После отделения осадка, его промывки и сушки получили 2,1 кг Mn₂O₃, содержащего 68% Mn, 0,2 Mg, по 0,1 Ca, K, Na и S и по 0,01 Si, Al, Fe.

Предлагаемое изобретение позволяет наиболее простым способом при минимальных затратах на исходные реагенты, получить универсальный продукт, пригодный как для непосредственного применения в металлургии, так и для переработки по простейшим технологиям во всю номенклатуру марганцевых соединений.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

Способ получения окислов марганца, включающий обработку раствора сульфата марганца реагентом с получением осадка, отличающийся тем, что обработку раствора сульфата марганца ведут кислородом или кислородом

воздуха в присутствии аммиака, причем концентрации компонентов рабочего раствора поддерживают по сульфату марганца 0,1-0,7 моль/л, аммиаку 0,1-1,5 моль/л и сульфату аммония 1,2-1,6 моль/л.

Заказ 8 Подписное
ФИПС, Рег. ЛР № 040921

Научно-исследовательское отделение
по подготовке официальных изданий

Федерального института промышленной собственности
Бережковская наб., д.30, корп.1, Москва, Г-59, ГСП-5, 123995

Отпечатано на полиграфической базе ФИПС
Отделение по выпуску официальных изданий

РОССИЙСКОЕ АГЕНТСТВО
ПО ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ
(РОСПАТЕНТ)



ФЕДЕРАЛЬНЫЙ ИНСТИТУТ
ПРОМЫШЛЕННОЙ СОБСТВЕННОСТИ

Бережковская наб., 30, корп. 1, Москва, Г-59, ГСП-5, 123995
Телефон 240 60 15. Телекс 114818 ПДЧ. Факс 243 33 37

197101, Санкт-Петербург,
Кронверкский пр., 45,
кв.20, А.С.Маркову

На № 41-92-12

63/200304

пат. № 2225842 (заявка № 2002104696/15)

Направляю Вам патент № 2225842 на изобретение

- описание изобретения к нему
- с отметкой о внесенных в Государственный реестр изобретений Российской Федерации и патент изменениях

Заведующий ОРОИ

Червякова В. М.

тел. 240-30-49
тел. 240-65-76