



УКРАЇНА

(19) UA

(11) 87489

(13) C2

(51) МПК (2009)

C22B 3/00

C01G 45/00

C22B 47/00

C05D 9/00

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ  
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ  
ВЛАСНОСТІОПИС  
ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

## (54) СПОСІБ ПЕРЕРОБКИ КАРБОНАТНОЇ МАНГАНОВОЇ РУДИ

1

(21) а200610166

(22) 25.09.2006

(24) 27.07.2009

(46) 27.07.2009, Бюл. № 14, 2009 р.

(72) ДУЛЬНІВ ПЕТРО ГЕОРГІЙОВИЧ, БІЛОКОНЬ  
ЄВГЕН МИКОЛАЙОВИЧ

(73) ДУЛЬНІВ ПЕТРО ГЕОРГІЙОВИЧ

(56) SU 115032, 17.01.1957

SU 1054302, A, 15.11.1983

RU 2096512, C1, 20.11.1997

RU 2138571, C1, 27.09.1999

RU 2280089, C2, 20.07.2006

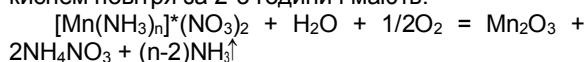
2

(57) 1. Спосіб переробки карбонатної манганової руди, який **відрізняється** тим, що руду обробляють в суміші з хлоридом калію азотною кислотою у присутності каталізатора - діоксиду мангану, з виділенням хлор-газу при температурі 60-180°C, регенерацією вказаного каталізатора при температурі 180-200°C та відділенням діоксиду мангану.

2. Спосіб переробки карбонатної манганової руди за п. 1, який **відрізняється** тим, що при переробці вказаної руди додатково одержують мінеральні солі, придатні як добрива.

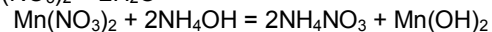
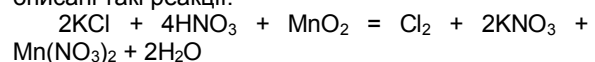
Спосіб відноситься до галузі гірничодобувної промисловості.

Україна має манганні руди: окисні та карбонатні у співвідношенні 30:70. Але прийнятної технології переробки карбонатної руди досі немає. Карбонатна манганна руда вмістить солі:  $MnCO_3$ ,  $CaCO_3$ ,  $SiO_2$ , заліза, алюмінію, фосфору та інші. За прототип технології автори приймають процес [1], який був перевірений у Грузії: руда обробляється азотною кислотою, після відділення шламу ( $SiO_2$ ) розчин обробляють аміаком і при рН 4-4,5 в осад ідуть фосфорні солі  $FePO_4$ ,  $AlPO_4$ ,  $MnHPO_4$ ,  $Fe(OH)_3$ . Після відділення цих солей розчин обробляють аміаком і при рН 8,5 в осад іде гідроокис мангану  $Mn(OH)_3$ , але тільки на 80-85%. Цю пасту відфільтровують, промивають, висушують і прокалюють при 700°C з отриманням концентрату, який має 62-65% Mn та <1% ( $CaO + MgO$ ). А розчин, який має комплекс  $[Mn(NH_3)_n]^+(NO_3)_2$  окислюють киснем повітря за 2-3 години і мають:

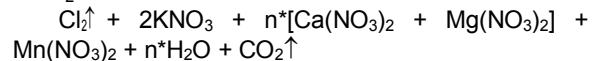
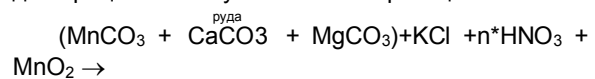


Фосфорний шлам використовують як мікродобрива, а з розчину  $NH_4NO_3$  отримують тверде мікродобриво.

За прототип автори приймають ще патент України №26469 від 30.08.1998р. (бюл. №5), де описані такі реакції:

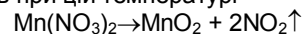


Автори пропонують винахід, який об'єднає ці два процеси і описується такими реакціями:

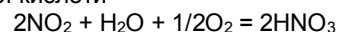


Тобто, технологія процесу наступна.

В реактор подають карбонатну манганну руду, хлорид калію та двооксид мангану і азотну кислоту, перемішують, іде розігрів маси до 60°C і починає виділятися хлор-газ. Далі суміш підігрівують до 180°C поки не припиняється відділення хлору. Далі масу прогрівають до 200°C, тобто розкладають при цій температурі



Останній відправляють в цех отримання азотної кислоти



Суміш розбавляють, відділяють  $MnO_2$ , а розчин солей  $KNO_3$ ,  $Ca(NO_3)_2$ ,  $Mg(NO_3)_2$  та фосфорні

(13) C2

(11) 87489

(19) UA

мікродобрива доводять до твердої кондиції і використовують як мінеральні добрива з мікродобривами.

Такий процес виключає процес прокалювання при 700°C, дозволяє отримати  $MnO_n$ , де  $n=2$ , а не  $n=1,5-2,0$ , тобто повністю регенерувати двооксид мангану та використовувати його як товарний продукт, і отримати добриво з фосфорними та манганними мікродобривами. Спосіб легко реалізується. Процес отримання хлор-газу випробувано на ОАО "ДнепрАзот" [2], але там на дослідно-промисловій установці не використали цей спосіб для обробки окисних манганних руд та відходів виробництва сплавів мангану (феросплавів та ін.) [3] та отримання  $MnO_n$ , де  $n=2$ , а досягли тільки  $n=1,5-2,0$ .

Таким чином, пропонується спосіб переробки манганної сировини шляхом зміщення манганних

руд з хлоридом калію, обробки суміші азотною кислотою у присутності каталізатору  $MnO_2$ , відділення хлор-газу при температурі 60-180°C, нагрівання маси до 200°C для розкладу нітромагану, розбавлення реакційної маси, відділення двооксиду мангану як товарного продукту та отримання мінеральних добрив з домішками фосфорних та манганних солей.

Література:

1. М.Е. Позин «Технология минеральных солей», Москва, Химия, 1970г., т.1.
2. Патент України 26469, бюлетень №5 за 2005р.
3. Е.И. Емлин, М.И. Гасик «Справочник по электротермическим процессам», Москва, Металлургия, 1978г., с.288.