

(19)



**Евразийское  
патентное  
ведомство**

(11) **047710**(13) **B1**(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ**

(45) Дата публикации и выдачи патента  
**2024.08.29**

(21) Номер заявки  
**202393195**

(22) Дата подачи заявки  
**2023.11.20**

(51) Int. Cl. **C01G 45/00** (2006.01)  
**C22B 3/38** (2006.01)  
**C22B 47/00** (2006.01)

---

(54) **СПОСОБ ИЗВЛЕЧЕНИЯ МАРГАНЦА ИЗ СУЛЬФАТНЫХ РАСТВОРОВ,  
СОДЕРЖАЩИХ МАГНИЙ И КАЛЬЦИЙ**

---

(43) **2024.08.28**

(96) **KZ2023/088 (KZ) 2023.11.20**

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:  
**ТОВАРИЩЕСТВО  
С ОГРАНИЧЕННОЙ  
ОТВЕТСТВЕННОСТЬЮ  
"КАЗЦИНК" (KZ)**

(72) Изобретатель:  
**Банникова Светлана Анатольевна,  
Азекенов Турарбек Анарбекович  
(KZ), Флейтлих Исаак Юрьевич,  
Григорьева Наталья Анатольевна  
(RU)**

(56) PAKARINEN J. et al. Effect of temperature on Mn-Ca selectivity with organophosphorus acid extractants. HYDROMETALLURGY, 2011, Vol. 106, No. 3-4, p. 159-164 doi:10.1016/j.hydromet.2011.01.003, весь документ  
FLEITLIKH I. YU. et al. Manganese extraction with mixtures of bis(2,4,4-trimethylpentyl)dithiophosphinic acid and trioctyl phosphine oxide. SEPARATION SCIENCE AND TECHNOLOGY, 2017, Vol. 52, No. 9, p. 1521-1530 doi:10.1080/01496395.2017.1291682, весь документ  
RU-C1-2359048

(57) Изобретение относится к гидрометаллургии цветных металлов и может быть использовано при извлечении марганца из технологических растворов, получаемых при переработке растворов марганцевого производства, никель-кобальтового производства и др. Получение чистого сульфата марганца является приоритетным, так как это самый важный исходный материал для литий-ионных катодов на основе марганцевых батарей. Целью изобретения является повышение эффективности процесса извлечения марганца с ди(2,4,4-триметилпентил)дитиофосфиновой кислотой в смеси с триалкилфосфиноксидом, где алкил C<sub>6</sub>-C<sub>8</sub>, или триоктилфосфиноксидом, что позволяет значительно повысить эффективность процесса по сравнению с использованием ди(2,4,4-триметилпентил)фосфиновой кислоты, существенно сократить затраты процесса, при этом заметно увеличивается селективность экстрагента по отношению к таким примесям как кальций и магний. Марганец извлекается из сульфатных цинковых растворов смесью ди(2,4,4-триметилпентил)дитиофосфиновой кислотой с концентрацией 0,5-1,0 моль/л с триалкилфосфиноксидом (Суапех 923) или триоктилфосфиноксидом (Суапех 925) с концентрацией 0,3-0,6 моль/л в инертном растворителе, с последующей реэкстракцией марганца раствором серной кислоты.

**B1****047710****047710****B1**

Изобретение относится к гидрометаллургии цветных металлов и может быть использовано при извлечении марганца из технологических растворов, получаемых при переработке растворов марганцевого производства, никель-кобальтового производства и др. Получение чистого сульфата марганца является приоритетным, так как это самый важный исходный материал для литий-ионных катодов на основе марганцевых батарей. Содержание примесей, особенно магния и кальция, в сульфате марганца аккумуляторного качества должны быть строго ограничено. Поэтому удаление кальция и магния является ключевым вопросом в процессе приготовления высокочистых соединений марганца.

Известен способ, по которому отделение марганца от примесей основано на его сорбции на катионитах. Марганец, с содержанием 0,2-2,0 г/л, извлекается из сульфатных растворов при pH 8,0-9,5. Недостатком этого способа является медленная кинетика сорбции и десорбции, невозможность получения концентрированных по марганцу элюатов и др. Так, например, при сорбции марганца катионитом Lewatit MonoPlus TP 207 процесс длится 3 ч, а десорбция около 1 ч [1].

Раствор сульфата марганца может быть очищен от  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$  электролизом, при этом возможно получение как анодного продукта (диоксида марганца), так и катодного продукта (металлического марганца) [2]. Однако метод электролиза для получения сульфата марганца высокой чистоты представляет длительный технологический процесс, с низкой эффективностью и высоким энергопотреблением.

В последнее время предложено использовать метод химического осаждения магния и кальция в виде фторидов. Из марганцевого раствора, содержащего 0,14 г/л Ca и 0,4 г/л  $\text{Mg}^{2+}$  степень осаждения составила 95,1% и 97,93%, соответственно. Вместе с тем, проблема этого метода связана с трудностью фильтрации коллоидных осадков  $\text{MgF}_2$  и  $\text{CaF}_2$ . Другая проблема заключается во введении новой примеси  $\text{F}^-$ , что приводит к большому превышению содержания фтора в конечных продуктах. Кроме того, оборудование легко подвергается коррозии, если содержание фтора достигает 0,1% [3].

Возможно использование экстракционных процессов с ди(2-этилгексил) фосфорной кислотой (Д2ЭГФК). Как показано в [4], использование смесей Д2ЭГФК с эфиром алкил-4-пиридинкарбоксилата (4PC) в керосине при очистке раствора, содержащего 22 г/л марганца, 4,0 г/л магния и 0,1 г/л кальция, позволяет получить в конечных растворах (реэкстрактах) массовые отношения продуктов Ca/Mn и Mg/Mn ниже  $5,6 \times 10^{-5}$  и  $2,5 \times 10^{-5}$ , соответственно. Извлечение марганца составило 99,9%.

Несмотря на положительные результаты, система имеет ряд недостатков: емкость экстрагента по марганцу низкая, всего 4 г/л, что приводит к большому потоку экстрагента (O:B=6:1), коэффициенты разделения марганца и примесей невысоки ( $\beta_{\text{Mn-Ca-Mg}}=25-50$ ), после реэкстракции марганца серной кислотой часть кислоты будет оставаться в экстрагенте (из-за ее экстракции алкил-4-пиридинкарбоксилатом), поэтому перед стадией экстракции ее необходимо нейтрализовать, что потребует дополнительных расходов щелочи и т.д.

Наиболее близким по технической сущности и достигаемому эффекту к заявляемому способу является способ [5], по которому извлечение марганца и отделение его от кальция и магния осуществляется 25% (0,55 моль/л) раствором ди(2,4,4-триметилпентил)фосфиновой кислоты (Суапекс 272) в алифатическом разбавителе Eххsol D-80. Степень извлечения марганца ( $\epsilon$ ;%) из раствора, содержащего; г/л: 17,05 Mn, 0,17 Mg, 0,8 Ca, 0,69 Na и 1,1 моль/л сульфата аммония при соотношении органической и водной фаз равном 3:2 и pH=5,0-5,2 составило 92,8 и 99,1%, соответственно. При этом степень извлечения кальция ~3,8%, а магния - 6,7-12,7% соответственно.

Недостатками способа следует считать низкое извлечение марганца при pH ниже 5,0 ( $\epsilon=48\%$  при pH=4,3), что приводит к возрастанию текущих затрат процесса при нейтрализации раствора, а также достаточно высокая соэкстракция примесей (Ca, Mg).

Для устранения указанных выше недостатков, согласно предлагаемому изобретению, марганец из сульфатных растворов, содержащих кальций и магний, извлекается раствором ди(2,4,4-триметилпентил)дитиофосфиновой кислоты (Суапекс 301) в смеси триалкилфосфиноксидом (Суапекс 923, где алкил  $\text{C}_6-\text{C}_8$ ) или триоктилфосфин оксидом (Суапекс 925) в инертном растворителе. Экстракция проводится при pH в интервале 1,8-2,5 при концентрации Суапекс 301 0,5-1,0 моль/л и фосфиноксида (Суапекс 923, или Суапекс 925) 0,3-0,6 моль/л. Реэкстракция марганца из органической фазы осуществляется раствором серной кислоты.

При pH ниже 1,8 заметно падает извлечение марганца, тогда как повышение pH > 2,5 не имеет смысла, поскольку уже при pH=2,5 извлечение марганца близко к 100%.

Аналогично, при концентрации Суапекс 301 менее 0,5 моль/л ухудшается экстракция марганца, а при концентрации более 1,0 моль/л извлечение марганца практически не увеличивается и близко к 100%.

Целесообразно использовать концентрации фосфиноксида в интервале 0,3-0,6 моль/л, поскольку при его большей или меньшей концентрации извлечение марганца падает.

В этом случае извлечение марганца как на стадии экстракции, так и реэкстракции остается высоким, при этом экстракция проходит в гораздо более кислой области, чем в известном способе (прототипе). Кроме того существенно сокращается соэкстракция примесей (Ca и Mg).

В качестве разбавителей могут быть использованы "инертные" растворители из класса алифатических растворителей, типа декана, толуола, керосина, нефтяных парафинов и др.

Техническим результатом изобретения является повышение эффективности процесса в результате использования смесей ди(2,4,4-триметилпентил)дитиофосфиновой кислоты с фосфиноксидом (Суапех 923 или Суапех 925) вместо Суапех 272.

Способ иллюстрируется следующими примерами.

Пример 1.

Проведена экстракция марганца и примесей (Ca и Mg) раствором ди(2,4,4-триметилпентил)дитиофосфиновой кислоты в смеси с триалкилфосфиноксидом (Суапех 923) в керосине в зависимости от pH равновесной водной фазы.

Условия эксперимента и полученные результаты представлены в табл. 1.

Табл. 1. Влияние pH на экстракцию Mn, Ca Mg смесью Суапех 301 и триалкилфосфиноксида (Суапех 923) в керосине.

Водная фаза; г/л: 11,25 Mn, 1,35 Mg, 0,53 Ca; Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> -1,0 моль/л. pH<sub>исх</sub>=4,44.

Органическая фаза: Суапех 301 с концентрацией 1,0 моль/л (45%) + 0,5 моль/л (23%) Цианекс 923 в керосине.

Условия эксперимента : О:В=1:1; Т=25°С; τ=60 мин.

pH	1,85	2,25	2,5
C <sub>Mn(в)</sub> ; г/л	3,38	1,62	0,02
C <sub>Mn(о)</sub> ; г/л	8,10	9,83	11,23
ε <sub>Mn</sub> ; %	72,0	87,37	99,8
C <sub>Mg(в)</sub> ; г/л	1,352	1,349	1,34
C <sub>Mg(о)</sub> ; г/л	0,007	0,009	0,01
ε <sub>Mg</sub> ; %	0,51	0,66	0,75
C <sub>Ca(в)</sub> ; г/л	0,512	0,513	0,51
C <sub>Ca(о)</sub> ; г/л	0,019	0,019	0,02
ε <sub>Ca</sub> %	3,6	3,6	3,67

Пример показывает, что при pH водной фазы=2,5 извлечение марганца практически полное, при этом извлечение примесей, особенно магния, крайне незначительно и составляет всего 0,51-0,75%.

По известному способу (прототип) при экстракции марганца 25% (0,55 моль/л) раствором ди(2,4,4-триметилпентил)фосфиновой кислоты (Суапех 272) в разбавителе Еххsol D-80 степень извлечения марганца равная 99,1% достигается при гораздо более высоком значении pH=5,2, при меньшем значении pH извлечение значительно падает, так при pH=4,3 извлечение составляет всего 48%. При этом степень извлечения примесей в прототипе, особенно магния значительно выше, чем в предлагаемом способе (12,7%).

Пример 2.

В этом примере показано влияние ди(2,4,4-триметилпентил)дитиофосфиновой кислоты в смеси с триоктилфосфиноксидом (Суапех 925) в толуоле на экстракцию марганца.

Условия эксперимента и полученные результаты представлены в табл. 2.

Табл. 2. Влияние концентрации ди(2,4,4-триметилпентил)дитиофосфиновой кислоты (Суапех 301) в смеси с триоктилфосфиноксидом (Суапех 925) в толуоле на экстракцию марганца.

Водная фаза; г/л: 2,75 Mn, 1,3 Mg, 0,5 Ca; Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> -1,0 моль/л. pH<sub>исх</sub>=4,6.

Органическая фаза: Суапех 301 переменной концентрации + 0,3 моль/л Цианекс 925 в толуоле.

Условия эксперимента: О:В=1:1; Т=25°С; τ=60 мин.

C <sub>Цианекс 301</sub> ; моль/л	0,2	0,3	0,4	0,6	0,8
pH	1,95	1,9	1,85	1,85	1,84
C <sub>Mn(в)</sub> ; г/л	0,86	0,51	0,36	0,2	0,022
C <sub>Mn(о)</sub> ; г/л	1,89	2,24	2,39	2,55	2,73
ε <sub>Mn</sub> ; %	68,7	81,5	86,8	92,9	99,2

Из таблицы видно, что эффективная экстракция марганца имеет место при концентрациях экстрагента (Суапех 301) в интервале 0,5-1,0 моль/л. При концентрации Суапех 301 менее 0,5 моль/л ухудшается экстракция марганца, а при концентрации более 1,0 моль/л извлечение марганца практически не увеличивается и близко к 100%.

Видно также, что извлечение марганца проходит в достаточно кислой области (pH=1,84-1,85), тогда как в известном способе (прототипе) уже при pH=4,3 извлечение низкое и составляет всего 48%.

Пример 3.

В этом примере показано влияние триоктилфосфиноксида (Суапех 925) на экстракцию марганца и примесей в смеси с Суапех 301 в толуоле.

Условия эксперимента и полученные результаты представлены в табл. 3.

Табл. 3. Влияние концентрации триоктилфосфиноксида (Суапех 925) на экстракцию Mn, Ca Mg со смесью с Суапех 301 в толуоле.

Водная фаза; г/л: 3,0 Mn, 1,3 Mg, 0,5 Ca; Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> -1,0 моль/л. pH<sub>исх</sub>=4,6.

Органическая фаза: Суапех 301 с концентрацией 0,5 моль/л (45%) + переменное содержание Цианекс 925 в толуоле.

Условия эксперимента: О:В=1:1; Т=25°C; τ=60 мин.

$C_{\text{Цианекс 925; моль/л}}$	---	0,2	0,3	0,4	0,5	0,7
рН	2,8	1,9	1,8	1,75	1,78	1,78
$C_{\text{Mn(в); г/л}}$	2,565	0,6	0,275	0,25	0,21	0,34
$C_{\text{Mn(о); г/л}}$	0,435	2,4	2,725	2,75	2,79	2,66
$\varepsilon_{\text{Mn; \%}}$	14,5	80,0	90,8	91,7	93,0	88,8
$C_{\text{Mg(в); г/л}}$	---	1,295	---	1,293	1,293	1,295
$C_{\text{Mg(о); г/л}}$	---	0,005	---	0,007	0,007	0,005
$\varepsilon_{\text{Mg; \%}}$	---	0,4	--	0,57	0,56	0,4
$C_{\text{Ca(в); г/л}}$	---	0,485	---	0,485	0,484	0,487
$C_{\text{Ca(о); г/л}}$	---	0,015	---	0,015	0,016	0,013
$\varepsilon_{\text{Ca \%}}$	---	3,0	---	3,0	3,2	2,6

Как видно из таблицы, наиболее эффективная экстракция марганца имеет место при концентрации фосфиноксида в интервале 0,3-0,6 моль/л; при его большей или меньшей концентрации извлечение марганца падает.

Как и в предыдущих примерах эффективная экстракция проходит в достаточно кислой области (рН=1,78-1,8), в отличие от известного способа (прототипа), где при рН=4,3 извлечение низкое и составляет всего 48%.

Кроме того, извлечение примесей, особенно, магния в предлагаемом способе гораздо ниже, чем в прототипе, 0,4-0,57% и 6,7-12,7%, соответственно.

Пример 4.

Этот пример показывает возможность реэкстракции марганца раствором серной кислоты.

Экстрагент Суапех 301 с концентрацией 1,0 моль/л в смеси с 0,5 моль/л триоктилфосфиноксида (Суапех 925) в керосине при рН=2,5 предварительно контактировался с раствором сульфата марганца с концентрацией по марганцу 42,21 г/л для насыщения экстрагента марганцем.

Условия насыщения: О:В=1:1; Т=25°C; τ=30 мин.

Далее, с полученным экстрактом, содержащим 22,43г/л марганца методом переменных О:В была снята изотерма реэкстракции.

Табл. 4. Изотерма реэкстракции марганца.

Органическая фаза: Суапех 301 с концентрацией 1,0 моль/л в смеси с 0,5 моль/л Суапех 925 в керосине с содержанием марганца 22,43 г/л.

Водная фаза: реэкстрагент раствор  $\text{H}_2\text{SO}_4$  с концентрацией 2,0 моль/л (100г/л).

Условия реэкстракции : О:В=переменно; Т= 25°C; τ=30 мин.

О:В	рН	$C_{\text{Mn(о); г/л}}$	$C_{\text{Mn(в); г/л}}$	Степень реэкстракции $\varepsilon_{\text{Mn; \%}}$
20:1	----	17,27	103,2	23,0
10:1	1,08	13,03	95,27	41,9
5:1	<1	6,43	79,18	71,3
2,5:1	<1	1,23	53,44	94,5
1:1	<1	0,42	22,15	98,0

Как видно, при рН менее 1, реэкстракция проходит очень эффективно с достаточно большим концентрированием марганца в реэкстракте.

Таким образом, экстракция марганца с Суапех 301 в смеси с триал килфосфиноксидом (Суапех 923) или триоктилфосфиноксидом (Суапех 925) позволяет значительно повысить эффективность процесса по сравнению с использованием ди(2,4,4-триметилпентил)фосфиновой кислоты (Суапех 272), существенно сократить затраты процесса, при этом заметно увеличивается селективность экстрагента по отношению к таким примесям как кальций и магний.

Источники информации.

1. В.Р.Курдюмов, К.Л.Тимофеев, Г.И. Мальцев, А.Б.Лебедь.

Сорбционное извлечение никеля (II) и марганца (II) из водных растворов//

Записки горного института - 2020. - Т 242. - С. 209-217.

2. Chen, N.X., Liao, Z.W. The influence of the electrolytic composition on EMM (in Chinese)// China's Manganese Ind. - 2008. – Vol. 26 (4). С. 5-8.
3. Zefang C., Fang L., Laijun M. A novel method to remove  $\text{Ca}^{2+}$  and  $\text{Mg}^{2+}$  impurities from manganese sulfate solution// 5th International Conference on Measurement, Instrumentation and Automation (ICMIA 2016). - China, September 17-18, 2016. - P.105-109.
4. Y., Zeng L., Zhang G., Guan W., Sun Z., Zhang D., Qing J. A novel process on separation of manganese from calcium and magnesium using synergistic solvent extraction system// Hydrometallurgy. - 2019. - Vol. 185. - P.55-60.
5. J. Pakarinen, E. Paatero. Effect of temperature on Mn–Ca selectivity with organophosphorus acid extractants// Hydrometallurgy. - 2011. - Vol. 106. - P.159-164.

#### ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

Способ извлечения марганца из сульфатных растворов, содержащих магний и кальций, включающий экстракцию марганца фосфорорганической кислотой в разбавителе и реэкстракцию марганца раствором серной кислоты, отличающийся тем, что процесс ведут ди(2,4,4-триметилпентил)дитиофосфиновой кислотой с концентрацией 0,5-1,0 моль/л в смеси с триалкилфосфиноксидом, где алкил  $\text{C}_6\text{-C}_8$ , или триоктилфосфиноксидом с концентрацией 0,3-0,6 моль/л в инертном растворителе, экстракция проводится при pH в интервале 1,8-2,5.



Евразийская патентная организация, ЕАПВ

Россия, 109012, Москва, Малый Черкасский пер., 2

---