

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(21) **202393195** (13) **A1**

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ**

(43) Дата публикации заявки
2024.08.28

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

(22) Дата подачи заявки
2023.11.20

(54) **СПОСОБ ИЗВЛЕЧЕНИЯ МАРГАНЦА ИЗ СЕРНОКИСЛЫХ РАСТВОРОВ С ВЫСОКИМ СОДЕРЖАНИЕМ МАГНИЯ И КАЛЬЦИЯ**

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

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

(72) Изобретатель:

**Банникова Светлана Анатольевна,
Азекенов Турарбек Анарбекович
(KZ), Флейтгих Исаак Юрьевич,
Григорьева Наталья Анатольевна
(RU)**

(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. Технический результат от использования предлагаемого изобретения заключается в повышении эффективности процесса извлечения марганца с ди(2,4,4-триметилпентил)дитиофосфиновой кислотой (Суапех 301) в смеси с триалкилфосфиноксидом (Суапех 925 или Суапех 923, где алкил C₆-C₈), что 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. Марганец извлекается из сульфатных цинковых растворов смесью ди(2,4,4-триметилпентил)дитиофосфиновой кислотой (Суапех 301) с концентрацией 0,5-1,0 моль/л с триалкилфосфиноксидом (Суапех 925 или Суапех 923) с концентрацией 0,3-0,6 моль/л в инертном растворителе, с последующей реэкстракцией марганца раствором серной кислоты.

A1

202393195

202393195

A1

СПОСОБ ИЗВЛЕЧЕНИЯ МАРГАНЦА ИЗ СЕРНОКИСЛЫХ РАСТВОРОВ С ВЫСОКИМ СОДЕРЖАНИЕМ МАГНИЯ И КАЛЬЦИЯ

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 часа, а десорбция около 1 часа [1].

Раствор сульфата марганца может быть очищен от Ca^{2+} и 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 0,4г/л Mg^{2+} степень осаждения составила 95,1% и 97,93%, соответственно. Вместе с тем, проблема этого метода связана с трудностью фильтрации коллоидных осадков MgF_2 и CaF_2 . Другая проблема заключается во введении новой примеси 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 (4РС) в керосине при очистке раствора, содержащего 22г/л марганца, 4,0 г/л магния и 0,1 г/л кальция, позволяет получить в конечных растворах (резэкстрактах) 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: ёмкость экстрагента по марганцу низкая, всего 4 г/л, что приводит к большому потоку экстрагента (О:В = 6:1), коэффициенты разделения марганца и примесей невысоки ($\beta_{\text{Mn-Ca-Mg}} = 25-50$). После резэкстракции марганца серной кислотой часть кислоты будет оставаться в экстрагенте

(из-за её экстракции алкил-4-пиридинкарбоксилатом), поэтому перед стадией экстракции её необходимо нейтрализовать, что потребует дополнительных расходов щёлочи 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 (Суапех 272) в алифатическом разбавителе Eххsol D-80. Степень извлечения марганца (ϵ ;%) из раствора, содержащего; г/л: 17,05Mn, 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 рН = 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 рН ниже 5,0 (ϵ = 48% при рН = 4,3), что приводит к возрастанию текущих затрат процесса при нейтрализации раствора, а также достаточно высокая соэкстракция примесей (Ca, Mg).

Техническим результатом изобретения является повышение эффективности процесса в результате использования смесей ди(2,4,4-триметилпентил)дитиофосфиновой кислоты (Суапех 301) с фосфиноксидом (Суапех 923 или (Суапех 925), вместо Суапех 272.

Указанный технический результат достигнут за счёт того, что в способе извлечения марганца из сульфатных растворов, содержащих кальций и магний, включающем экстракцию марганца фосфорорганической кислотой в разбавителе и реэкстракцию марганца растворами серной кислоты, процесс ведут ди(2,4,4-триметилпентил)дитиофосфиновой кислотой (Суапех 301) с концентрацией 0,5-1,0 моль/л в смеси триалкилфосфиноксидом (Суапех 925 или Суапех 923) с концентрацией 0,3-0,6 моль/л в инертном растворителе, при этом экстракция проводится при рН в интервале 1,8-2,5.

Для устранения указанных выше недостатков, согласно предлагаемому изобретению, марганец из сульфатных растворов извлекается раствором ди(2,4,4-триметилпентил)дитиофосфиновой кислоты (Суапех 301) в смеси триалкилфосфиноксидом (Суапех 923, где алкил C₆-C₈) или триоктилфосфин-оксидом (Суапех 925) в инертном растворителе. Экстракция проводится при рН в интервале 1,8-2,5 при концентрации Суапех 301 0,5 -1,0 моль/л и фосфиноксида (Суапех 923, или Суапех 925) 0,3-0,6 моль/л. Реэкстракция марганца из органической фазы осуществляется растворами серной кислоты.

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

Аналогично, 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%.

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 остаётся 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.

Способ иллюстрируется следующими примерами.

Пример 1.

Проведена экстракция марганца и примесей (Ca и Mg) раствором ди(2,4,4-триметилпентил)дитиофосфиновой кислоты (Суапех 301) 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; Na₂SO₄ -1,0 моль/л. pH_{исх} =4,44.

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

Условия эксперимента : О:В = 1:1; T= 25⁰C; τ = 60 мин.

pH	1,85	2,25	2,5
C _{Mn(в)} ; Г/Л	3,38	1,62	0,02
C _{Mn(о)} ; Г/Л	8,10	9,83	11,23
ε _{Mn} ; %	72,0	87,37	99,8
C _{Mg(в)} ; Г/Л	1,352	1,349	1,34
C _{Mg(о)} ; Г/Л	0,007	0,009	0,01
ε _{Mg} ; %	0,51	0,66	0,75
C _{Ca(в)} ; Г/Л	0,512	0,513	0,51
C _{Ca(о)} ; Г/Л	0,019	0,019	0,02
ε _{Ca} ; %	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)дитиофос-финовой кислоты (Суапех 301) 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)дитиофос-финовой 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; Na₂SO₄ -1,0 моль/л. рН_{исх} =4,6.

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

Условия эксперимента : О:В = 1:1; Т= 25⁰С; τ = 60 мин.

С _{Суапех 301} ; моль/л	0,2	0,3	0,4	0,6	0,8
рН	1,95	1,9	1,85	1,85	1,84
С _{Mn(в)} ; г/л	0,86	0,51	0,36	0,2	0,022
С _{Mn(о)} ; г/л	1,89	2,24	2,39	2,55	2,73
ε _{Mn} ; %	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 (рН = 1,84-1,85), тогда так в известном способе (прототипе) уже при рН= 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; Na₂SO₄ -1,0 моль/л. рН_{исх} =4,6.

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

Условия эксперимента : О:В = 1:1; Т= 25⁰С; τ = 60 мин.

С _{Суапех 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
С _{Mn(в)} ; г/л	2,565	0,6	0,275	0,25	0,21	0,34
С _{Mn(о)} ; г/л	0,435	2,4	2,725	2,75	2,79	2,66
ε _{Mn} ; %	14,5	80,0	90,8	91,7	93,0	88,8

$C_{Mg(v)}$; г/л	---	1,295	---	1,293	1,293	1,295
$C_{Mg(o)}$; г/л	---	0,005	---	0,007	0,007	0,005
ε_{Mg} ; %	---	0,4	--	0,57	0,56	0,4
$C_{Ca(v)}$; г/л	---	0,485	---	0,485	0,484	0,487
$C_{Ca(o)}$; г/л	---	0,015	---	0,015	0,016	0,013
ε_{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= 25⁰С; τ = 30мин.

Далее, с полученным экстрактом, содержащим 22,43 г/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 H₂SO₄ с концентрацией 2,0 моль/л (100г/л).

Условия реэкстракции : **О:В = переменнно**; Т= 25⁰С; τ = 30мин.

О:В	рН	$C_{Mn(o)}$; г/л	$C_{Mn(v)}$; г/л	Степень реэкстракции ε_{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 pH менее 1, экстракция проходит очень эффективно с достаточно большим концентрированием марганца в экстракте.

Таким образом, экстракция марганца с Суанех 301 в смеси с триалкилфосфиноксидом (Суанех 925 или Суанех 923) позволяет значительно повысить эффективность процесса по сравнению с использованием ди(2,4,4-триметилпентил)фосфиновой кислоты (Суанех 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 Ca^{2+} and 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 сернокислых растворов с высоким содержанием магния и кальция, включающий экстракцию марганца фосфорорганической кислотой в разбавителе и реэкстракцию марганца растворами серной кислоты, ОТЛИЧАЮЩИЙСЯ тем, что процесс ведут ди(2,4,4-триметилпентил)дитиофосфиновой кислотой (Суапех 301) с концентрацией 0,5-1,0 моль/л в смеси триалкилфосфиноксидом (Суапех 925 или Суапех 923) с концентрацией 0,3-0,6 моль/л в инертном растворителе, при этом экстракция проводится при рН в интервале 1,8-2,5.

ОТЧЕТ О ПАТЕНТНОМ ПОИСКЕ

(статья 15(3) ЕАПК и правило 42 Патентной инструкции к ЕАПК)

Номер евразийской заявки:

202393195**А. КЛАССИФИКАЦИЯ ПРЕДМЕТА ИЗОБРЕТЕНИЯ:**

МПК:

C01G 45/00 (2006.01)
C22B 3/38 (2006.01)
C22B 47/00 (2006.01)

СПК:

C01G 45/003
C22B 3/38
C22B 47/00

Б. ОБЛАСТЬ ПОИСКА:

C01G 45/00, C22B 3/36, 3/38, C22B 47/00

Электронная база данных, использовавшаяся при поиске (название базы и, если возможно, используемые поисковые термины)
 Espacenet, EAPATIS, Google, Yandex, Reaxys, Patentscope, Роспатент, elibrary.ru, ELSEVIER

В. ДОКУМЕНТЫ, СЧИТАЮЩИЕСЯ РЕЛЕВАНТНЫМИ

Категория*	Ссылки на документы с указанием, где это возможно, релевантных частей	Относится к пункту №
Y	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	1
Y	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	1
A	RU 2359048 C1 (ООО "ИНСТИТУТ ГИПРОНИКЕЛЬ") 2009-06-20 с. 5 строки 30-38, с. 7, табл. 1	1

 последующие документы указаны в продолжении графы

* Особые категории ссылочных документов:

«А» - документ, определяющий общий уровень техники

«D» - документ, приведенный в евразийской заявке

«E» - более ранний документ, но опубликованный на дату подачи евразийской заявки или после нее

«O» - документ, относящийся к устному раскрытию, экспонированию и т.д.

"P" - документ, опубликованный до даты подачи евразийской заявки, но после даты испрашиваемого приоритета"

«Т» - более поздний документ, опубликованный после даты приоритета и приведенный для понимания изобретения

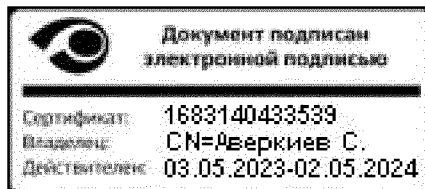
«X» - документ, имеющий наиболее близкое отношение к предмету поиска, порочащий новизну или изобретательский уровень, взятый в отдельности

«Y» - документ, имеющий наиболее близкое отношение к предмету поиска, порочащий изобретательский уровень в сочетании с другими документами той же категории

«&» - документ, являющийся патентом-аналогом

«L» - документ, приведенный в других целях

Дата проведения патентного поиска: 05 марта 2024 (05.03.2024)



Уполномоченное лицо:
 Начальник Управления экспертизы

С.Е. Аверкиев