

(19)



Евразийское  
патентное  
ведомство

(21) 202490601 (13) A1

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ

(43) Дата публикации заявки  
2024.07.04

(22) Дата подачи заявки  
2023.05.02

(51) Int. Cl. C01G 45/10 (2006.01)  
B01D 11/04 (2006.01)  
H01M 4/505 (2010.01)  
H01M 10/0525 (2010.01)  
H01M 4/02 (2006.01)

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ МОНОГИДРАТА СУЛЬФАТА МАРГАНЦА(II) ИЗ ПОБОЧНОГО ПРОДУКТА ПРОЦЕССА ОЧИЩЕНИЯ ЦИНКА

(31) 10-2022-0111576; 10-2022-0155259

(32) 2022.09.02; 2022.11.18

(33) KR

(86) PCT/KR2023/005959

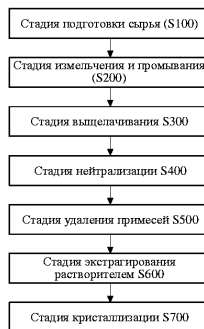
(87) WO 2023/211260 2023.11.02

(71) Заявитель:  
КОРЕЯ ЦИНК КО., ЛТД. (KR)

(72) Изобретатель:  
Ким Минь Цзи, Парк Сэн Чил (KR)

(74) Представитель:  
Кузнецова С.А. (RU)

(57) Способ получения моногидрата сульфата марганца(II) включает стадию измельчения и промывания, заключающуюся в измельчении и промывании марганецсодержащего побочного продукта, стадию выщелачивания, заключающуюся в выщелачивании измельченного марганецсодержащего побочного продукта после стадии измельчения и промывания с получением продукта выщелачивания, стадию нейтрализации, заключающуюся в нейтрализации продукта выщелачивания, полученного на стадии выщелачивания, стадию удаления примесей, заключающуюся в удалении примесей из продукта выщелачивания, нейтрализованного на стадии нейтрализации, стадию экстрагирования растворителем, заключающуюся в извлечении марганца в форме водного раствора сульфата марганца из технологической жидкости, подвергнутой стадии удаления примесей, с применением способа экстрагирования растворителем, и стадию кристаллизации, заключающуюся в получении моногидрата сульфата марганца(II) путем выпаривания и концентрирования водного раствора сульфата марганца, полученного на стадии экстрагирования растворителем.



A1

202490601

202490601

A1

## СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ МОНОГИДРАТА СУЛЬФАТА МАРГАНЦА(II) ИЗ ПОБОЧНОГО ПРОДУКТА ПРОЦЕССА ОЧИЩЕНИЯ ЦИНКА

### ОБЛАСТЬ ТЕХНИКИ

**[0001]** Настоящее изобретение относится к способу получения моногидрата сульфата марганца(II) ( $MnSO_4 \cdot H_2O$ ) из марганецсодержащего побочного продукта, образующегося в ходе процесса гидрометаллургии цинка. В частности, настоящее изобретение относится к способу получения моногидрата сульфата марганца(II) высокой чистоты ( $MnSO_4 \cdot H_2O$ ), который может быть применен в качестве сырья для катодных активных материалов во вторичных литий-ионных батареях.

### УРОВЕНЬ ТЕХНИКИ

**[0002]** В последнее время, наряду с быстрым ростом рынка электромобилей, также быстро растет спрос на вторичные батареи, обычно литий-ионные вторичные батареи, применяемые в качестве источника питания для электромобилей. Литий-ионная вторичная батарея состоит из катода, анода, разделителя и электролита. Моногидрат сульфата марганца(II) широко применяют, среди прочего, для изготовления катодов. В частности, активный катодный материал изготавливают путем спекания предшественника и лития. В настоящее время моногидрат сульфата марганца(II) применяют в качестве основного материала предшественника.

**[0003]** Традиционно моногидрат сульфата марганца(II) в основном получают способом проведения стадии выщелачивания и стадии кристаллизации марганцевой руды низкой чистоты или марганецсодержащего материала. Однако большую часть марганцевой руды импортируют из определенных стран, таких как Китай и Индия. Таким образом, если поставки марганцевой руды из данных стран не будут бесперебойными, то поставки моногидрата сульфата марганца(II) станут затруднительными.

**[0004]** В то же время, в процессе электролиза процесса гидрометаллургии цинка образуется побочный продукт, содержащий большое количество марганца. Например, в процессе электролиза процесса гидрометаллургии цинка на поверхности анодной

пластины может быть образована марганцевая корка, а на дне электролизера может быть образован марганцевый шлам. Большую часть марганца, содержащегося в побочном продукте, выбрасывают без извлечения, что создает проблему с точки зрения переработки ресурсов.

## СУЩНОСТЬ ИЗОБРЕТЕНИЯ

**[0005]** Задача настоящего изобретения состоит в том, чтобы обеспечить способ получения сульфата марганца, в частности моногидрата сульфата марганца(II) высокой чистоты, из марганецсодержащего побочного продукта, образующегося в процессе гидрометаллургии цинка.

**[0006]** В соответствии с одним вариантом осуществления в данном документе предусмотрен способ получения моногидрата сульфата марганца(II), включающий: стадию измельчения и промывания, заключающуюся в измельчении и промывании марганецсодержащего побочного продукта; стадию выщелачивания, заключающуюся в выщелачивании измельченного марганецсодержащего побочного продукта после стадии измельчения и промывания с получением продукта выщелачивания; стадию нейтрализации, заключающуюся в нейтрализации продукта выщелачивания полученного на стадии выщелачивания; стадию удаления примесей, заключающуюся в удалении примесей из продукта выщелачивания, нейтрализованного на стадии нейтрализации; стадию экстрагирования растворителем, заключающуюся в извлечении марганца в форме водного раствора сульфата марганца из технологической жидкости, подвергнутой стадии удаления примесей, с применением способа экстрагирования растворителем, и стадию кристаллизации, заключающуюся в получении моногидрата сульфата марганца(II) путем выпаривания и концентрирования водного раствора сульфата марганца, полученного на стадии экстрагирования растворителем.

**[0007]** В соответствии с одним вариантом осуществления средний размер частиц измельченного марганецсодержащего побочного продукта может составлять от 1 до 25 мкм.

**[0008]** В соответствии с одним вариантом осуществления на стадии измельчения и промывания марганецсодержащий побочный продукт можно промыть водой с удалением водорастворимых примесей.

[0009] В соответствии с одним вариантом осуществления на стадии измельчения и промывания количество воды, добавляемой для промывания, может в 1,5 - 3 раза превышать количество марганецсодержащего побочного продукта в весовом соотношении.

[0010] В соответствии с одним вариантом осуществления стадия выщелачивания может быть проведена с применением неорганической кислоты и восстановителя.

[0011] В соответствии с одним вариантом осуществления на стадии выщелачивания в качестве неорганической кислоты может быть применена серная кислота, а в качестве восстановителя может быть применен пероксид водорода.

[0012] В соответствии с одним вариантом осуществления стадия нейтрализации может быть проведена с применением по меньшей мере одного из измельченного марганецсодержащего побочного продукта, гидроксида натрия, гидроксида кальция, гидроксида магния, оксида кальция и оксида магния.

[0013] В соответствии с одним вариантом осуществления стадия удаления примесей может включать первую стадию удаления примесей, заключающуюся в удалении примесей тяжелых металлов, и вторую стадию удаления примесей, заключающуюся в удалении примесей легких металлов.

[0014] В соответствии с одним вариантом осуществления первая стадия удаления примесей может быть проведена посредством реакции осаждения примесей тяжелых металлов путем добавления по меньшей мере одного из сульфида натрия, гидросульфида натрия, гидросульфида аммония и сероводорода в качестве осаждающего средства.

[0015] В соответствии с одним вариантом осуществления осаждающее средство может быть добавлено в эквивалентной доле от 0,8 до 1,4 к примесям тяжелых металлов, содержащимся в нейтрализованном продукте выщелачивания.

[0016] В соответствии с одним вариантом осуществления вторая стадия удаления примесей может быть проведена посредством реакции осаждения примесей легких металлов путем добавления по меньшей мере одного из фторида натрия, щавелевой кислоты и оксалата натрия в качестве осаждающего средства.

[0017] В соответствии с одним вариантом осуществления осаждающее средство может быть добавлено в эквивалентной доле от 1 до 2,5 к примесям легких металлов, содержащимся в жидкости, которую подвергли первому очищению от примесей.

[0018] В соответствии с одним вариантом осуществления стадия экстрагирования растворителем может включать: стадию загрузки, заключающуюся в экстрагировании марганца, содержащегося в технологической жидкости, в органическую фазу; стадию очистки, заключающуюся в промывании водой органической фазы, в которую экстрагировали марганец, и стадию удаления, заключающуюся в извлечении марганца в форме водного раствора сульфата марганца путем добавления серной кислоты к органической фазе после стадии очистки.

[0019] В соответствии с одним вариантом осуществления вода для промывания, полученная после стадии очистки, может быть применена для разведения неорганической кислоты, добавляемой на стадии выщелачивания.

[0020] В соответствии с одним вариантом осуществления стадия кристаллизации может быть проведена при температуре от 60°C до 100°C.

[0021] В соответствии с одним вариантом осуществления марганецсодержащий побочный продукт может включать по меньшей мере один из марганцевой корки, которая образуется на поверхности анодной пластины в процессе электролиза процесса гидрометаллургии цинка, и марганцевого шлама, который образуется на дне электролизера в процессе электролиза процесса гидрометаллургии цинка.

[0022] Согласно различным вариантам осуществления настоящего изобретения можно получить сульфат марганца, в частности, моногидрат сульфата марганца(II) высокой чистоты, из марганецсодержащего побочного продукта, который образуется в процессе гидрометаллургии цинка.

[0023] Моногидрат сульфата марганца(II) по настоящему изобретению может быть подходящим образом применен в качестве сырья для катодного активного материала литиевой вторичной батареи.

## КРАТКОЕ ОПИСАНИЕ ГРАФИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

[0024] Фиг. 1 представляет собой технологическую схему, на которой показан способ получения моногидрата сульфата марганца(II) из марганецсодержащего побочного продукта в соответствии с одним вариантом осуществления настоящего изобретения.

[0025] Фиг. 2 представляет собой технологическую схему, на которой показана стадия экстрагирования растворителем в соответствии с одним вариантом осуществления настоящего изобретения.

[0026] Фиг. 3 представляет собой график XRD анализа моногидрата сульфата марганца(II), полученного в соответствии с одним вариантом осуществления настоящего изобретения.

## ПОДРОБНОЕ ОПИСАНИЕ

[0027] Далее в данном документе настоящее изобретение будет описано со ссылкой на графические материалы.

[0028] Фиг. 1 представляет собой технологическую схему, на которой показан способ получения моногидрата сульфата марганца(II) из марганецсодержащего побочного продукта в соответствии с одним вариантом осуществления настоящего изобретения.

[0029] Как показано на фиг. 1, способ получения моногидрата сульфата марганца(II) из марганецсодержащего побочного продукта в соответствии с одним вариантом осуществления настоящего изобретения может включать стадию подготовки сырья S100, стадию измельчения и промывания S200, стадию выщелачивания S300, стадию нейтрализации S400, стадию удаления примесей S500, стадию экстрагирования растворителем S600 и стадию кристаллизации S700.

**[0030] Стадия подготовки сырья S100**

[0031] На стадии подготовки сырья S100 марганецсодержащий побочный продукт, который образуется в процессе электролиза процесса гидрометаллургии цинка, может быть подготовлен в качестве марганецсодержащего сырья для получения моногидрата сульфата марганца(II). В частности, марганецсодержащий побочный продукт может включать по меньшей мере один из марганцевой корки, которая образуется на

поверхности анодной пластины, и марганцевого шлама, который образуется на дне электролизера в процессе электролиза процесса гидрометаллургии цинка. В марганецсодержащий побочный продукт марганец может быть включен в форме оксида марганца (MnO<sub>2</sub>).

**[0032]** Марганецсодержащий побочный продукт может содержать примеси, отличные от марганца (Mn). Например, марганецсодержащий побочный продукт может содержать кальций (Ca), калий (K), свинец (Pb), цинк (Zn), серебро (Ag), натрий (Na), кремний (Si), магний (Mg) и т. п. в качестве примесей. Состав марганецсодержащего побочного продукта может быть таким, как показано в таблице 1.

**[0033]** [Таблица 1]

Mn	Ca	K	Pb	Zn	Ag	Na	Si
30-45	0,1-3,5	0,1-3,5	0,1-4,0	0,1-4,0	0-0,05	0,05-0,3	0-0,05

**[0034]** (Единица измерения: вес. %)

**[0035]** Стадия измельчения и промывания S200

**[0036]** Стадия измельчения и промывания S200 может быть проведена после стадии подготовки сырья S100.

**[0037]** На стадии измельчения и промывания S200, стадия измельчения может быть проведена с целью уменьшения размера частиц марганецсодержащего побочного продукта, а стадия промывания может быть проведена с удалением по меньшей мере некоторых примесей, содержащихся в марганецсодержащем побочном продукте.

**[0038]** Средний размер частиц марганецсодержащего побочного продукта перед проведением стадии измельчения может составлять от приблизительно 700 мкм до 900 мкм и может быть уменьшен до от приблизительно 1 мкм до приблизительно 25 мкм на стадии измельчения. Если средний размер частиц марганецсодержащего побочного продукта является большим, реакционная способность может быть низкой, и выщелачивание может быть существенно затруднено на последующей стадии выщелачивания S300. Соответственно, эффективность выщелачивания на стадии выщелачивания S300 может быть повышена за счет уменьшения среднего размера частиц марганецсодержащего побочного продукта на стадии измельчения перед проведением стадии выщелачивания S300. Например, стадия измельчения может быть

проведена с применением мельницы, такой как шаровая мельница или стержневая мельница.

**[0039]** В соответствии с одним вариантом осуществления настоящего изобретения стадия промывания может быть проведена одновременно со стадией измельчения. Например, стадия измельчения и стадия промывания могут быть проведены одновременно с применением устройства для мокрого измельчения. После этого некоторые примеси (Ca, K, Mg, Na и т. д.), содержащиеся в марганецсодержащем побочном продукте, могут быть удалены путем разделения на твердую и жидкую фазы. В качестве альтернативы в соответствии с другим вариантом осуществления стадия измельчения и стадия промывания могут быть проведены раздельно. На стадии промывания для эффективного удаления примесей, содержащихся в марганецсодержащем побочном продукте, марганецсодержащий побочный продукт может быть промыт в приблизительно 1,5-3 раза большим количеством воды, чем количество марганецсодержащего побочного продукта в весовом соотношении.

**[0040]** Стадия выщелачивания S300

**[0041]** После стадии измельчения и промывания S200 может быть проведена стадия выщелачивания S300.

**[0042]** На стадии выщелачивания S300 измельченный марганецсодержащий побочный продукт может быть выщелочен с применением неорганической кислоты и восстановителя. В частности, в качестве неорганической кислоты может быть применена по меньшей мере одна из серной кислоты ( $H_2SO_4$ ), соляной кислоты ( $HCl$ ) и азотной кислоты ( $HNO_3$ ), а в качестве восстановителя может быть применено по меньшей мере одно из пероксида водорода ( $H_2O_2$ ), сульфата железа ( $FeSO_4$ ) и щавелевой кислоты ( $C_2H_2O_4$ ). Кроме того, в случае неорганической кислоты может быть применена неорганическая кислота, разведенная водой. В соответствии с одним вариантом осуществления настоящего изобретения серная кислота и пероксид водорода могут быть применены в качестве неорганической кислоты и восстановителя соответственно. В данном случае марганец может быть выщелочен в форме сульфата марганца ( $MnSO_4$ ) из марганецсодержащего побочного продукта по приведенной ниже формуле реакции (формула 1) с получением тем самым продукта выщелачивания.



[0043]  $\text{MnO}_2 + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{MnSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 \dots$  (Формула 1)

[0044] Стадия выщелачивания S300 может быть проведена при температуре от приблизительно 60°C до 70°C. Концентрация серной кислоты в продукте выщелачивания может составлять от 25 до 35 г/л, а pH продукта выщелачивания может составлять 1 или меньше. На стадии выщелачивания S300 не только марганец но и также другие примеси могут быть выщелочены вместе. Например, такие примеси, как кальций (Ca), калий (K), свинец (Pb) и цинк (Zn), могут быть выщелочены вместе с марганцем и содержаться в продукте выщелачивания.

[0045] Концентрация марганца в продукте выщелачивания, полученном на стадии выщелачивания S300, может составлять от 60 до 130 г/л. С этой целью для разведения неорганической кислоты может быть применено приблизительно в 1,5-3 раза большее количество воды, чем количество измельченного марганецсодержащего побочного продукта в весовом соотношении. В данном случае вода для промывания, применяемая на стадии очистки S620 стадии экстрагирования растворителем S600, которая будет описана позже, может быть применена в качестве воды для разведения неорганической кислоты. Благодаря этому возможно извлекать марганец, содержащийся в воде для промывания, тем самым увеличивая степень извлечения марганца и уменьшая количество применяемой воды.

#### [0046] Стадия нейтрализации S400

[0047] После стадии выщелачивания S300 может быть проведена стадия нейтрализации S400.

[0048] На стадии нейтрализации S400, может быть добавлено нейтрализующее средство для повышения pH продукта выщелачивания, полученного на стадии выщелачивания S300. Нейтрализующее средство может представлять собой по меньшей мере одно из измельченного марганецсодержащего побочного продукта, гидроксида натрия (NaOH), гидроксида кальция (Ca(OH)<sub>2</sub>), гидроксида магния (Mg(OH)<sub>2</sub>), оксида кальция (CaO) и оксида магния (MgO). Предпочтительно применяя измельченный марганецсодержащий побочный продукт в качестве нейтрализующего средства, можно уменьшить количество отдельно добавляемого нейтрализующего средства, тем самым уменьшая затраты и увеличивая концентрацию марганца в продукте выщелачивания.

[0049] Если в качестве нейтрализующего средства применяют измельченный марганецсодержащий побочный продукт, то для растворения ценных металлов, содержащихся в дополнительно добавляемом марганецсодержащем побочном продукте, может быть дополнительно добавлен восстановитель. В данном случае в качестве восстановителя может быть применен тот же восстановитель, что и на стадии выщелачивания S300.

[0050] После проведения стадии нейтрализации S400 pH нейтрализованного продукта выщелачивания может составлять от приблизительно 3 до 5, предпочтительно от приблизительно 4 до 5.

[0051] **Стадия удаления примесей S500**

[0052] После стадии нейтрализации S400 может быть проведена стадия удаления примесей S500 с удалением примесей в нейтрализованном продукте выщелачивания. Стадия удаления примесей S500 может включать первую стадию удаления примесей и вторую стадию удаления примесей.

[0053] Первая стадия удаления примесей может представлять собой стадию удаления примесей тяжелых металлов. На первой стадии удаления примесей в нейтрализованный продукт выщелачивания может быть добавлено осаждающее средство на основе сульфида. В частности, в качестве осаждающего средства может быть применено по меньшей мере одно из сульфида натрия ( $\text{Na}_2\text{S}$ ), гидросульфида натрия ( $\text{NaSH}$ ), гидросульфида аммония ( $\text{NH}_4\text{HS}$ ) и сероводорода ( $\text{H}_2\text{S}$ ), при этом могут быть удалены примеси тяжелых металлов, таких как цинк, свинец, кадмий, кобальт, никель и медь. Формула реакции при применении гидросульфида натрия в качестве осаждающего средства выглядит следующим образом.

[0054]  $2\text{MSO}_4 + 2\text{NaSH} \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{MS}\downarrow$  (M=Zn, Pb, Cd, Co, Ni или Cu) ...  
(Формула 2)

[0055] Первая стадия удаления примесей может быть проведена при температуре от приблизительно  $60^\circ\text{C}$  до  $80^\circ\text{C}$ , а осаждающее средство может быть добавлено в эквивалентной доле от приблизительно 0,8 до 1,4 к тяжелым металлам, содержащимся в нейтрализованном продукте выщелачивания. После первой стадии удаления примесей содержание цинка, свинца, кадмия, никеля, меди и кобальта, содержащихся в жидкости,

которую подвергли первому очищению от примесей, может быть снижено до 5 мг/л или меньше соответственно.

**[0056]** Вторая стадия удаления примесей может быть проведена после первой стадии удаления примесей. Вторая стадия удаления примесей может представлять собой стадию удаления примесей легких металлов. На второй стадии удаления примесей в жидкость, которую подвергли первому очищению от примесей, может быть добавлено осаждающее средство для осаждения примесей легких металлов. В частности, в качестве осаждающего средства может быть применено по меньшей мере одно из фторида натрия (NaF), щавелевой кислоты (C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) и оксалата натрия (Na<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>), при этом могут быть удалены легкие металлы, такие как кальций и магний. Формула реакции при применении фторида натрия (NaF) в качестве осаждающего средства выглядит следующим образом.



**[0058]** Вторая стадия удаления примесей может быть проведена при температуре от приблизительно 70°C до 90°C, а осаждающее средство может быть добавлено в эквивалентной доле от приблизительно 1 до 2,5 к легким металлам, содержащимся в жидкости, которую подвергли первому очищению от примесей. После второй стадии удаления примесей содержание кальция и магния, содержащихся в жидкости, которую подвергли второму очищению от примесей, может быть снижено до 50 мг/л или меньше соответственно.

**[0059]** Стадия экстрагирования растворителем S600

**[0060]** После стадии удаления примесей S500 может быть проведена стадия экстрагирования растворителем S600.

**[0061]** На стадии экстрагирования растворителем S600 марганец может быть отделен от технологической жидкости (жидкости, которую подвергли второму очищению от примесей) после стадии удаления примесей S500 с применением способа экстрагирования растворителем. В частности, технологическая жидкость после стадии удаления примесей S500 может содержать такие вещества, как натрий и калий, в дополнение к марганцу. На стадии экстрагирования растворителем S600 марганец

может быть селективно экстрагирован в форме водного раствора сульфата марганца с применением способа экстрагирования растворителем.

[0062] Фиг. 2 представляет собой технологическую схему, на которой показана стадия экстрагирования растворителем S600 в соответствии с одним вариантом осуществления настоящего изобретения.

[0063] Как дополнительно показано на фиг. 2, стадия экстрагирования растворителем S600 может включать стадию загрузки S610, стадию очистки S620 и стадию удаления S630.

[0064] **Стадия загрузки S610**

[0065] Стадия загрузки S610 представляет собой стадию экстрагирования марганца, содержащегося в технологической жидкости, в органическую фазу с применением органического экстрагента (органического растворителя) после стадии удаления примесей S500. В качестве органического экстрагента может быть применен по меньшей мере один из ди-2-этилгексилфосфорной кислоты, моно-2-этилгексил-(2-этилгексил)фосфоната и бис-(2,4,4-триметилпентил)фосфиновой кислоты.

[0066] Температура реакции на стадии загрузки S610 может составлять приблизительно от 30°C до 50°C, а pH на стадии загрузки S610 может составлять приблизительно от 4 до 5. Для достижения диапазона pH может быть применен по меньшей мере один из гидроксида натрия (NaOH), карбоната натрия (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) и сульфата натрия (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>).

[0067] После экстрагирования марганца органическая фаза и водная фаза могут быть разделены по разнице в удельном весе. Фильтрат экстрагирования (водная фаза), из которого отделили марганец, может быть применен в качестве технологической жидкости на этапе измельчения и промывания S200. Органическую фазу перемещают на следующую стадию экстрагирования растворителем (т. е. на стадию очистки S620).

[0068] **Стадия очистки S620**

[0069] После стадии загрузки S610 органическая фаза, включающая экстрагированный марганец, может быть подвергнута стадии очистки S620. В частности, примеси, включая натрий и калий, оставшиеся в органической фазе, могут быть удалены путем промывки

органической фазы водой. Таким образом, примеси, содержащиеся в органической фазе, могут быть удалены, при этом марганец высокой чистоты остается. Как описано выше, вода для промывания после стадии очистки S620 может быть применена для разведения неорганической кислоты на стадии выщелачивания S300.

**[0070] Стадия удаления S630**

**[0071]** После стадии очистки S620 может быть проведена стадия удаления S630, заключающаяся в извлечении марганца, экстрагированного в органической фазе, в форме водного раствора сульфата марганца. В частности, на стадии удаления S630 разведенную серную кислоту добавляют к органической фазе, из которой удалены примеси на стадии очистки S620, так что марганец в органической фазе может быть извлечен в виде водного раствора сульфата марганца ( $MnSO_4$ ).

**[0072] Стадия кристаллизации S700**

**[0073]** Стадия кристаллизации S700 может быть проведена после стадии экстрагирования растворителем S600.

**[0074]** На стадии кристаллизации S700 водный раствор сульфата марганца, извлеченный на стадии экстрагирования растворителем S600, может быть подвергнут выпариванию и концентрированию с получением моногидрата сульфата марганца(II). Процесс выпаривания и концентрирования водного раствора сульфата марганца может быть проведен при температуре от приблизительно  $50^{\circ}C$  до  $120^{\circ}C$ , предпочтительно от приблизительно  $60^{\circ}C$  до  $100^{\circ}C$ . Если температура процесса выпаривания и концентрирования водного раствора сульфата марганца ниже  $50^{\circ}C$ , могут быть получены другие виды гидрата сульфата марганца, отличные от моногидрата сульфата марганца(II). В частности, если температура составляет от  $0^{\circ}C$  до  $10^{\circ}C$ , может быть получен гептагидрат сульфата марганца, а если температура составляет от  $10^{\circ}C$  до  $50^{\circ}C$ , может быть получен тетрагидрат сульфата марганца.

**[0075]** Фиг. 3 представляет собой график XRD анализа моногидрата сульфата марганца(II), полученного в соответствии с одним вариантом осуществления настоящего изобретения.

[0076] На фиг. 3 показана серия пиков XRD 10 моногидрата сульфата марганца(II), полученного в соответствии с одним вариантом осуществления настоящего изобретения, и серия пиков XRD 20 моногидрата сульфата марганца(II) из JCPDS. Можно увидеть, что основные пики серии пиков XRD 10 моногидрата сульфата марганца(II), полученного в соответствии с одним вариантом осуществления настоящего изобретения, и пики серии пиков XRD 20 моногидрата сульфата марганца(II) из JCPDS совпадают друг с другом.

[0077] Моногидрат сульфата марганца(II) в соответствии с одним вариантом осуществления настоящего изобретения может характеризоваться содержанием марганца 32,0 вес. % или больше, а содержания примесей могут быть такими, как показано в таблице 2 ниже.

[0078] [Таблица 2]

Ca	K	Pb	Zn	Al	Cr	Cu	Fe	Mg	Na	Si
≤100	≤120	≤10	≤10	≤20	≤10	≤5	≤10	≤150	≤150	≤100

[0079] (Единица измерения: г/т)

[0080] Соответственно, моногидрат сульфата марганца(II) в соответствии с одним вариантом осуществления настоящего изобретения может быть подходящим образом применен в качестве сырья для катодного активного материала литиевой вторичной батареи.

[0081] **Пример**

[0082] (Стадия подготовки сырья)

[0083] На стадии подготовки сырья, содержащего марганец, в качестве сырья применяли марганецсодержащий побочный продукт, который образуется в процессе электролиза процесса гидрометаллургии цинка, который содержит 40% марганца, 2,2% свинца, 1,9% цинка и 2,8% кальция.

[0084] (Стадия измельчения и промывания)

[0085] Затем, для повышения эффективности выщелачивания, марганецсодержащий побочный продукт измельчали, а водорастворимые примеси, такие как магний, натрий и цинк, удаляли путем промывания. В данном случае степень удаления основных

примесей составляла 57% для магния, 53% для натрия и 83% для цинка. Средний размер частиц марганецсодержащего побочного продукта до измельчения составлял приблизительно 800 мкм, а средний размер частиц марганецсодержащего побочного продукта после измельчения в течение 1 часа составлял приблизительно 3,4 мкм.

**[0086]** (Стадия выщелачивания)

**[0087]** Затем добавили 0,5 кг измельченного марганецсодержащего побочного продукта, серную кислоту и 300 мл 35% пероксида водорода и растворяли при температуре 60°C в течение 2 часов и 30 минут с получением продукта выщелачивания с концентрацией серной кислоты 30 г/л и концентрацией марганца 70 г/л.

**[0088]** (Стадия нейтрализации)

**[0089]** Затем к продукту выщелачивания добавляли 0,1 кг измельченного марганецсодержащего побочного продукта и 350 мл 35% пероксида водорода и фильтрат подвергали нейтрализации при температуре 60°C в течение 5 часов с повышением pH до 4. Подтвердили что степень выщелачивания основных элементов составляет 99,7% для марганца, 16% для кальция, 98% для калия, 0,3% для свинца и 99,8% для цинка.

**[0090]** (Стадия удаления примесей)

**[0091]** Затем для удаления примесей тяжелых металлов, присутствующих в нейтрализованном продукте выщелачивания, добавляли 1,2 эквивалента гидросульфида натрия (NaSH) и проводили реакцию при температуре 60°C в течение 2 часов, таким образом удаляя примеси до уровня 0,1 мг/л или меньше путем осаждения на основе сульфидов. Затем для удаления примесей легких металлов добавляли 2,0 эквивалента фторида натрия (NaF) и проводили реакцию при температуре 70°C в течение 2 часов, таким образом удаляя примеси до уровня 50 мг/л или меньше путем осаждения на основе фтора (CaF<sub>2</sub>).

**[0092]** В данном случае подтвердили, что значения степени удаления основных примесей составляли 99,3% для свинца, 99,8% для цинка и 93,8% для кальция.

**[0093]** (Стадия экстрагирования растворителем)

**[0094]** (Стадия загрузки)

[0095] Затем марганец экстрагировали с применением 30% органического экстрагента D2ЕНРА при температуре 40°C с извлечением марганца из раствора с примесями. В данном случае добавляли гидроксид натрия (NaOH) для поддержания pH на уровне 4,5. После экстрагирования марганца в органическую фазу содержание марганца, оставшегося в водной фазе, составляло 0,2 г/л.

[0096] (Стадия очистки)

[0097] Органическую фазу, содержащую марганец, промывали водой при температуре 40°C с удалением примесей. В данном случае содержание основных примесей, которые удаляли, составляло 30 мг/л для калия, 1,0 мг/л для магния и 350 мг/л для натрия.

[0098] (Стадия удаления)

[0099] Затем добавляли разведенную серную кислоту для извлечения отмытого марганца из органической фазы в водную фазу, таким образом экстрагируя марганец в водную фазу. В данном случае концентрация марганца, извлеченного в форме водного раствора сульфата марганца, составляла 83 г/л.

[0100] (Стадия кристаллизации)

[0101] Затем водный раствор сульфата марганца подвергали кристаллизации при температуре 100°C с получением моногидрата сульфата марганца(II) (чистота: 32,0 вес. %). Состав моногидрата сульфата марганца(II) показан в таблице 3 ниже.

[0102] [Таблица 3]

Mn (вес. %)	Ca	K	Pb	Zn	Al	Fe	Mg	Na
32,0	68,2	36,2	0,2	3,7	1,1	1,5	114,2	138,2

[0103] (Единица измерения: г/т, за исключением Mn)

[0104] **Сравнительные примеры**

[0105] Далее в данном документе будут описаны сравнительные примеры для сравнения с примером. В сравнительных примерах 1-3 условия, кроме условий способа, которые описаны ниже, такие же, как в описанном выше примере.

[0106] **Сравнительный пример 1**



[0107] На стадии измельчения и промывания марганецсодержащий побочный продукт промывали водой в количестве, равном (1 раз) количеству марганецсодержащего побочного продукта, с удалением примесей. В данном случае степень удаления основных примесей составляла 49% для магния, 5% для натрия и 5% для цинка.

[0108] **Сравнительный пример 2**

[0109] На первой стадии удаления примесей примеси тяжелых металлов удаляли путем добавления 0,75 эквивалента гидросульфида натрия. В данном случае степень удаления основных примесей составляла 98,7% для свинца и 65,2% для цинка.

[0110] **Сравнительный пример 3**

[0111] На второй стадии удаления примесей примеси легких металлов удаляли путем добавления фторида натрия в количестве от 0,5 раза до 3 раз в эквивалентной доле. В данном случае степень удаления кальция, который представляет собой основную примесь, составляла 52%, когда эквивалентная доля фторида натрия составляла 0,5 раза, и 84%, когда эквивалентное отношение фторида натрия составляло 3 раза.

## ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ получения моногидрата сульфата марганца(II), включающий:

стадию измельчения и промывания, заключающуюся в измельчении и промывании марганецсодержащего побочного продукта;

стадию выщелачивания, заключающуюся в выщелачивании измельченного марганецсодержащего побочного продукта после стадии измельчения и промывания с получением продукта выщелачивания;

стадию нейтрализации, заключающуюся в нейтрализации продукта выщелачивания, полученного на стадии выщелачивания;

стадию удаления примесей, заключающуюся в удалении примесей из продукта выщелачивания, нейтрализованного на стадии нейтрализации;

стадию экстрагирования растворителем, заключающуюся в извлечении марганца в форме водного раствора сульфата марганца из технологической жидкости, подвергнутой стадии удаления примесей, с применением способа экстрагирования растворителем, и

стадию кристаллизации, заключающуюся в получении моногидрата сульфата марганца(II) путем выпаривания и концентрирования водного раствора сульфата марганца, полученного на стадии экстрагирования растворителем.

2. Способ по п. 1, где средний размер частиц измельченного марганецсодержащего побочного продукта составляет от 1 до 25 мкм.

3. Способ по п. 1 или п. 2, где на стадии измельчения и промывания марганецсодержащий побочный продукт промывают водой с удалением водорастворимых примесей.

4. Способ по п. 3, где на стадии измельчения и промывания количество воды, добавляемой для промывания, в 1,5-3 раза превышает количество марганецсодержащего побочного продукта в весовом соотношении.

5. Способ по п. 1 или п. 2, где стадию выщелачивания проводят с применением неорганической кислоты и восстановителя.
6. Способ по п. 5, где на стадии выщелачивания в качестве неорганической кислоты применяют серную кислоту, а в качестве восстановителя применяют пероксид водорода.
7. Способ по п. 1 или п. 2, где стадию нейтрализации проводят с применением по меньшей мере одного из измельченного марганецсодержащего побочного продукта, гидроксида натрия, гидроксида кальция, гидроксида магния, оксида кальция и оксида магния.
8. Способ по п. 1 или п. 2, где стадия удаления примесей включает первую стадию удаления примесей, заключающуюся в удалении примесей тяжелых металлов, и вторую стадию удаления примесей, заключающуюся в удалении примесей легких металлов.
9. Способ по п. 8, где первую стадию удаления примесей проводят посредством реакции осаждения примесей тяжелых металлов путем добавления по меньшей мере одного из сульфида натрия, гидросульфида натрия, гидросульфида аммония и сероводорода в качестве осаждающего средства.
10. Способ по п. 9, где осаждающее средство добавляют в эквивалентной доле от 0,8 до 1,4 к примесям тяжелых металлов, содержащимся в нейтрализованном продукте выщелачивания.
11. Способ по п. 8, где вторую стадию удаления примесей проводят посредством реакции осаждения примесей легких металлов путем добавления по меньшей мере одного из фторида натрия, щавелевой кислоты и оксалата натрия в качестве осаждающего средства.
12. Способ по п. 11, где осаждающее средство добавляют в эквивалентной доле от 1 до 2,5 к примесям легких металлов, содержащимся в жидкости, которую подвергли первому очищению от примесей.

13. Способ по п. 1 или п. 2, где стадия экстрагирования растворителем включает:

стадию загрузки, заключающуюся в экстрагировании марганца, содержащегося в технологической жидкости, в органическую фазу;

стадию очистки, заключающуюся в промывании водой органической фазы, в которую экстрагировали марганец, и

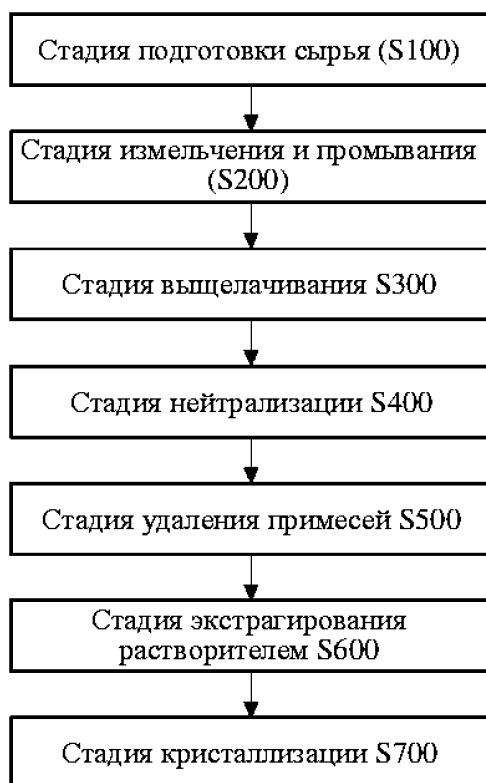
стадию удаления, заключающуюся в извлечении марганца в форме водного раствора сульфата марганца путем добавления серной кислоты к органической фазе после стадии очистки.

14. Способ по п. 13, где воду для промывания, полученную после стадии очистки, применяют для разведения неорганической кислоты, добавляемой на стадии выщелачивания.

15. Способ по п. 1 или п. 2, где стадию кристаллизации проводят при температуре от 60°C до 100°C.

16. Способ по п. 1 или п. 2, где марганецсодержащий побочный продукт включает по меньшей мере один из марганцевой корки, которая образуется на поверхности анодной пластины в процессе электролиза процесса гидрометаллургии цинка, и марганцевого шлама, который образуется на дне электролизера в процессе электролиза процесса гидрометаллургии цинка.

ФИГ. 1



ФИГ. 2



ФИГ. 3

