

EDN: SGIWEI

УДК 669.053.4

Extraction Purification of Sulfate Manganese Solutions from Ca, Mg and Na Using Cyanex 600

Natalya A. Grigorieva^{*a},

Isaak Yu. Fleitlikh^a, Yuri P. Shlemov^b,

Turarbek A. Azekenov^b and Svetlana A. Bannikova^b

^a*Institute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS*

Federal Research Center “Krasnoyarsk Science Center SB RAS”

Krasnoyarsk, Russian Federation

^b*Kazzinc LLP*

Ust-Kamenogorsk, Republic of Kazakhstan

Received 24.09.2024, received in revised form 30.10.2024, accepted 19.11.2024

Abstract. An extraction technology for purification of manganese sulfate solutions from Ca, Mg and Na using di(2,4,4-trimethylpentyl)phosphinic acid in a diluent (Cyanex 600) as an extractant has been developed. The created technology allows obtaining manganese sulfate monohydrate suitable for the production of lithium-ion batteries. The developed technology surpasses the technology previously created with Cyanex 272 in technological parameters [1].

Keywords: manganese, calcium, magnesium, extraction, di(2,4,4-trimethylpentyl)phosphinic acid, Cyanex 600, manganese sulfate monohydrate.

Acknowledgements. The work was performed using the equipment of the Krasnoyarsk Regional Center for Collective Use of the FITC KNC SB RAS.

Citation: Grigorieva N. A., Fleitlikh I. Yu., Shlemov Yu. P., Azekenov T. A., Bannikova S. A. Extraction purification of sulfate manganese solutions from Ca, Mg and Na using Cyanex 600. J. Sib. Fed. Univ. Chem., 2024, 17(4), 639–648. EDN: SGIWEI



Экстракционная очистка сульфатных марганцевых растворов от Са, Mg и Na с использованием экстрагента Цианекс 600

Н. А. Григорьева^а, И. Ю. Флейтлих^а,
Ю. П. Шлемов^б, Т. А. Азекенов^б, С. А. Банникова^б
^аИнститут химии и химической технологии СО РАН
ФИЦ «Красноярский научный центр СО РАН»
Красноярск, Российская Федерация
^бТОО «Казцинк»
Усть-Каменогорск, Республика Казахстан

Аннотация. Разработана экстракционная технология очистки сульфатных марганцевых растворов от Са, Mg и Na с использованием в качестве экстрагента ди(2,4,4-триметилпентил)фосфиновой кислоты в разбавителе (Суанех 600). Созданная технология позволяет получать моногидрат сульфата марганца, пригодный для производства литий-ионных аккумуляторов. Разработанная технология превосходит по технологическим параметрам технологию, созданную ранее с Суанех 272 [1].

Ключевые слова: марганец, кальций, магний, экстракция, ди(2,4,4-триметилпентил)фосфиновая кислота, Цианекс 600, сульфат марганца моногидрат.

Благодарности. Работа выполнена с использованием оборудования Красноярского регионального центра коллективного пользования ФИЦ КНЦ СО РАН.

Цитирование: Григорьева Н. А., Флейтлих И. Ю., Шлемов Ю. П., Азекенов Т. А., Банникова С. А. Экстракционная очистка сульфатных марганцевых растворов от Са, Mg и Na с использованием экстрагента Цианекс 600. Журн. Сиб. федер. ун-та. Химия, 2024, 17(4). С. 639–648. EDN: SGIWEI

Введение

Катодные материалы на основе марганца признаны одним из наиболее перспективных катодных материалов для литий-ионных аккумуляторов. Качественные катодные материалы на основе марганца можно получить только при гарантии высокой чистоты материалов на основе марганца. Поэтому полное удаление кальция и магния является ключевым вопросом в процессе приготовления высокочистых соединений марганца.

По сути, существует четыре метода, включая сорбционное извлечение марганца, электролиз марганца, химическое осаждение примесей и экстракцию марганца растворителем для отделения марганца от кальция и магния. Достоинства и недостатки этих методов рассмотрены в [1].

Предпочтительнее выглядят процессы экстракции. В системах с ди(2-этилгексил)фосфорной кислотой (Д2ЭГФК) металлы из сульфатных сред экстрагируются в следующем порядке: Са > Mn > Mg, что делает невозможным разделение этих элементов в одном экстракционном

цикле [2]. Тем не менее применение синергетических смесей Д2ЭГФК с другими экстрагентами, как, например, с эфиром алкил-4-пиридинкарбоксилата для отделения Mn от Ca и Mg, вполне возможно [3]. В [4] сообщается, что Ca и Mg могут быть селективно удалены из раствора сульфата марганца смесью экстрагента P507 и карбоновой кислоты.

В отличие от Д2ЭГФК, порядок экстрагируемости металлов с бис-триметилпентилфосфиновой кислотой (Цианекс 272) [5] следующий: $Mn > Mg > Ca$, т.е. марганец экстрагируется лучше кальция и магния, что позволяет за один экстракционный цикл разделить эти металлы. Экстракция марганца с Цианекс 272 изучена в ряде работ, в том числе в [1, 5, 6]. Показано, что имеет место отделение марганца от Ca и Mg из растворов сульфата натрия и аммония с применением этого экстрагента.

В [1] было показано, что Цианекс 272 является очень эффективным экстрагентом для отделения Mn от Ca и Mg магния. Однако было отмечено, что удовлетворительная отмывка марганцевого экстракта от примесей реализуется лишь при содержании H_2SO_4 в промывном растворе 10 г/л и $O : B = 5 : 1$. Это приводит к увеличению (на 30 %) общего водного потока и повышению концентрации Mn в промывном растворе (до 5,5 г/л).

Было высказано предположение, что причиной затруднения при промывке экстракта от Ca, Mg и Na является наличие примесей в техническом экстрагенте Цианекс 272. Следует отметить, что технический экстрагент CYANEX 272 – продукт достаточно грязный, он содержит 85 % основного вещества. Очевидно, что для получения марганца высокой чистоты необходимо использование экстрагентов более высокого качества, чем Цианекс 272, в частности Цианекс 600. Состав CYANEX® 600 такой же, как и CYANEX® 272, за исключением примесей. Этот экстрагент содержит ~ 95 % основного вещества, бис-триметилпентилфосфиновой кислоты [8], против 85 % у CYANEX® 272. Основные примеси в Цианекс 600 составляют: 2,4,4-триметилпентилфосфиновая кислота (1–2,5 %) и трис(2,4,4-триметилпентил)фосфиноксид (1–2,5 %).

Целью настоящей работы является создание технологии очистки марганцевых растворов от примесей с использованием алкилфосфиновых кислот нового типа (Цианекс 600) с дальнейшим получением сульфата марганца, по качеству соответствующего требованиям, предъявляемым к литий-ионным аккумуляторным катодам.

Экспериментальная часть

Реагенты

В качестве экстрагентов использовались

- Цианекс 272 (бис-(триметилпентил)фосфиновая кислота), массовая доля основного вещества – 85 %; производитель – фирма Cytac Industries Inc. (США).
- Цианекс 600 (бис-(триметилпентил)фосфиновая кислота), массовая доля основного вещества – 95–96 %; производитель – фирма Cytac Industries Inc. (США).

В качестве растворителей использовали керосин ($C_{10}H_{22}$, основного вещества 99,0 %) производства ЗАО «СП «Химпром».

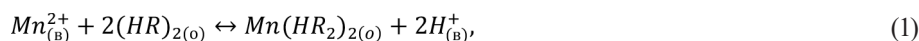
Минеральные соли, щёлочи и кислоты использовались квалификации «х.ч.» или «ч.д.а.».

Методика эксперимента

Методика экстракционного эксперимента практически не отличалась от методики, описанной в [1]. В качестве водных растворов для экстракции использовали модельные растворы, а также технологические растворы, полученные при растворении технического сульфата марганца, полученного с ТОО «Казцинк». Концентрации элементов в водных фазах определяли атомно-абсорбционным методом. Относительная погрешность определения металлов составила менее 1 %. Значения pH определяли на pH-метре со стеклянным электродом, использовали pH-метры: Аквилон pH-410 и ELWRO 5170.

Результаты и обсуждение

Экстракция марганца бис-(триметилпентил)фосфиновой кислотой (HR) согласно [6] описывается уравнением (1):



где $(HR)_2$ – димерная молекула фосфиновой кислоты; индексы (о) и (в) – органическая и водная фазы соответственно.

На рис. 1 приведены изотермы экстракции марганца Цианекс 272 и Цианекс 600.

Как видно из рисунка, кривые расположились достаточно близко, что свидетельствует о практически одинаковой степени экстракции. Следует отметить, что марганцевые экстракты

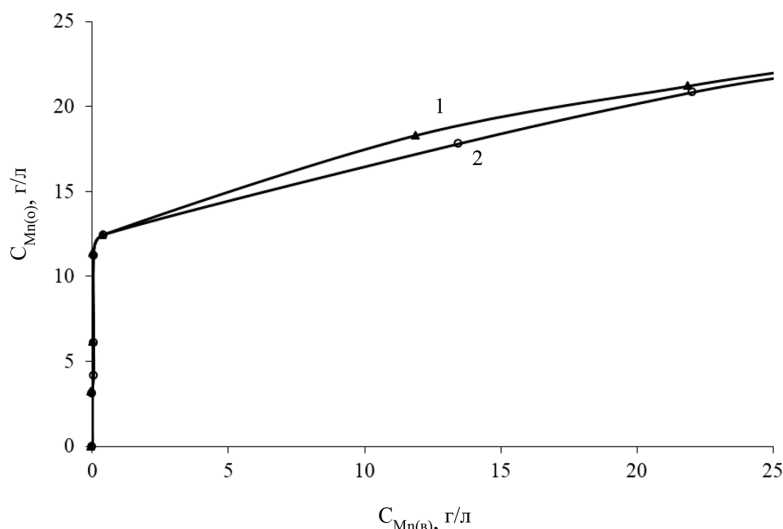


Рис. 1. Изотермы экстракции марганца растворами Цианекс 272 и Цианекс 600 в керосине. 1. Органическая фаза: **Цианекс 600 (0,8 М NaR) в керосине**. Водная фаза, сульфатный раствор, г/л: Mn – 30,24; Mg – 1,44; Ca – 0,55; Na – 1,35; K – 0,149; Cl – 0,11 г/л; pH_(исх.) = 6,12. 2. Органическая фаза: **Цианекс 272 (0,8 М NaR) в керосине**. Водная фаза, сульфатный раствор; г/л: Mn – 30,02; Mg – 1,34; Ca – 0,56; Na – 1,42; K – 0,158; Cl – 0,11 г/л; pH_(исх.) = 6,62, T = 25 °C; τ = 60 мин

Fig. 1. Isotherms of manganese extraction with Cyanex 272 and Cyanex 600 solutions in kerosene. 1. Organic phase: **Cyanex 600 (0,8 M NaR) in kerosene**. Aqueous phase, sulfate solution, g/l: Mn – 30,24; Mg – 1,44; Ca – 0,55; Na – 1,35; K – 0,149; Cl – 0,11 g/l; pH (initial) = 6.12. 2. Organic phase: **Cyanex 272 (0,8 M NaR) in kerosene**. Aqueous phase, sulfate solution; g/l: Mn – 30,02; Mg – 1,34; Ca – 0,56; Na – 1,42; K – 0,158; Cl – 0,11 g/l; pH(initial) = 6.62, T = 25 °C; τ = 60 min

с Цианекс 600 (1) имели жёлто-зелёный цвет, тогда как с Цианекс 272 (2) – розовый. Согласно [9], жёлто-зелёный цвет принадлежит тетраэдрическим комплексам Mn(II), типа MnR_2 , тогда как розовый – комплексам марганца октаэдрического строения, возможно, за счёт образования смешаннолигандного комплекса MnR_2 с присутствующими в Цианекс 272 триалкилфосфином (C_8H_{17})₃P, или триалкилфосфин оксидом (C_8H_{17})₃PO.

Как и с Цианекс 272, рабочая ёмкость для Цианекс 600 принята 20 г/л по марганцу. В этих условиях при О: В = 1,5:1 за 2–3 ступени извлечение марганца от его исходного содержания в водной фазе 30,0 г/л до остаточного содержания в 0,05 г/л составит 99,98 %, при этом извлечение магния составит 1,7 %, а кальция – 3,64 %.

Как указывалось выше, определённые проблемы имели место при отмывке марганцевого экстракта от примесей. В табл. 1 и 2 приведены данные по отмывке марганцевого экстракта от примесей в системах с Цианекс 272 и Цианекс 600. Уже по содержанию примесей в исходном экстракте, до отмывки от примесей видно, что их концентрация в Цианекс 272 заметно выше, чем с Цианекс 600, особенно это относится к кальцию (0,023 г/л с Цианекс 272 и 0,008 г/л с Цианекс 600).

При сравнении данных видно, что при практически одинаковой степени отмывки экстрактов параметры отмывки с Цианекс 600 гораздо лучше, чем с Цианекс 272.

Оптимальным для промывки с Цианекс 600 приняты следующие параметры: О: В = 10:1; концентрация серной кислоты в промывном растворе – 5 г/л; число ступеней промывки – 3–4 ступени. Для сравнения аналогичные параметры для систем с Цианекс 272 составляют: О: В = 5:1; концентрация серной кислоты в промывном растворе – 10 г/л; число ступеней промывки – 3–4 ступени. Кроме того, в промывном растворе в системах с Цианекс 600 содержится около 2,5 г/л марганца, тогда как в системах с Цианекс 272 в промывном растворе марганца намного больше – 5,5 г/л.

Таблица 1. Четырёхступенчатая промывка экстракта с Цианекс 272 раствором серной кислоты 10 г/л. Органическая фаза, Цианекс 272; г/л: Mn – 18,80; Mg – 0,048; Ca – 0,023; Na – 0,040; K – 0,0020, ($pH_{раф}=5,12$). Водная фаза: **промывной раствор** – раствор серной кислоты с концентрацией 10,0 г/л. Условия эксперимента: **О: В = 5:1**; T = 25 °C; $\tau = 60$ мин.

Table 1. Four-stage washing of the extract with Cyanex 272 with a sulfuric acid solution (10 g / l). Organic phase, Cyanex 272; g/l: Mn – 18,80; Mg – 0,048; Ca – 0,023; Na – 0,040; K – 0,0020, ($pH_{raff} = 5,12$). Aqueous phase: washing solution – sulfuric acid solution with a concentration of 10.0 g/l. Experimental conditions: O: A = 5:1; T = 25 °C; $\tau = 60$ min

	1-я ступень промывки	2-я ступень промывки	3-я ступень промывки	4-я ступень промывки
pH	4,6	4,58	4,4	4,4
$C_{Mn(в)}$, г/л	5,42	5,61	5,55	5,50
$C_{Mn(о)}$, г/л	18,29	17,26	16,31	15,34
$C_{Mg(в)}$, г/л	0,179	0,042	0,0094	0,006
$C_{Mg(о)}$, г/л	0,013	0,005	0,003	0,002
$C_{Ca(в)}$, г/л	0,048	0,022	0,014	0,011
$C_{Ca(о)}$, г/л	0,014	0,010	0,007	0,005
$C_{Na(в)}$, г/л	0,169	0,014	0,011	0,006
$C_{Na(о)}$, г/л	0,008	0,006	0,004	0,003

Таблица 2. Четырёхступенчатая промывка экстракта с Цианекс 600 раствором серной кислоты 5 г/л. Исходная органическая фаза, Цианекс 600, г/л: Mn – 18,24; Mg – 0,062; Ca – 0,009; Na – 0,012; K – 0,0012. Водная фаза: **промывной раствор** – раствор серной кислоты с концентрацией 5,0 г/л. Условия эксперимента: **O: B = 10:1**; T = 25 °C; τ = 60 мин

Table 2. Four-stage washing of the extract with Cyanex 600 with a sulfuric acid solution (5 g / l). Organic phase, Cyanex 600 g/l: 18,24; Mg – 0,062; Ca – 0,009; Na – 0,012; K – 0,0012. Aqueous phase: washing solution – sulfuric acid solution with a concentration of 5,0 g/l. Experimental conditions: O: A = 10:1; T = 25 °C; τ = 60 min

	1-я ступень промывки	2-я ступень промывки	3-я ступень промывки	4-я ступень промывки
pH	5,34	5,35	5,34	5,14
$C_{Mn(в)}$, г/л	2,42	2,40	2,42	2,43
$C_{Mn(о)}$, г/л	18,08	17,93	17,75	17,61
$C_{Mg(в)}$, г/л	0,394	0,135	0,034	0,018
$C_{Mg(о)}$, г/л	0,021	0,008	0,005	0,002
$C_{Ca(в)}$, г/л	0,018	0,008	0,006	0,004
$C_{Ca(о)}$, г/л	0,007	0,006	0,0055	0,005
$C_{Na(в)}$, г/л	0,034	0,028	0,006	0,006
$C_{Na(о)}$, г/л	0,0085	0,0055	0,005	0,004

Реэкстракция марганца с Цианекс 600 мало отличается от систем с Цианекс 272 [1]. Для реэкстракции марганца из органической фазы раствором серной кислоты (200 г/л) необходимо 2 (две) ступени при O: B = 5,0–6,0:1. При этом содержание марганца в реэкстракте будет находиться на уровне 110 г/л, pH реэкстракта **1,8–2,1**.

Получение кристаллического сульфата марганца из растворов концентрата с ТОО «Казцинк»

Полученные данные позволили провести технологический цикл по получению чистого сульфата марганца из растворов после растворения концентрата с ТОО «Казцинк» (табл. 3). Цикл включал следующие операции: экстракцию марганца – отмывку экстракта от примесей – реэкстракцию марганца – выделение твёрдого сульфата марганца из реэкстракта.

Таблица 3. Состав раствора после растворения продукта с ТОО «Казцинк» в воде

Table 3. Composition of the solution after dissolving the product with Kazzinc LLC in water

Содержание, мг/л									
Mn	Fe	Pb	Zn	Cu	Ca	Cd	Mg	As	pH
30240	0,3	0,16	0,9	<0,5	550	0,15	1440		6,12
Na	K	Sb	Ni	Co	Cr	Cl	Se	Al	SiO ₂
1350	149		0,68	0,42	1,2	--	2,1	62	64

1. Экстракция марганца

Водная фаза, сульфатный раствор: Mn – 30,24 г/л (0,55 моль/л); Mg – 1,44 г/л; Ca – 0,55 г/л; Na – 1,35 г/л; K – 0,149 г/л; Al – 0,062 г/л; Cl – 0,11 г/л; pH = 6,12.

Органическая фаза: Цианекс 600 с концентрацией 1,0 моль/л (0,8 M NaR) в керосине.

Условия эксперимента: **O: B = 1,5:1**; n = 1 ст.; T = 22 °C; τ = 60 мин, pH_{раф} = 5,44.

2. Отмывка экстракта от примесей

Экстракт с предыдущего опыта был подвергнут 4-ступенчатой промывке – раствором серной кислоты с концентрацией 5,0 г/л.

Условия эксперимента: O: B = 10:1 = 200 мл: 20 мл; T = 22 °C; τ = 10 мин

3. Реэкстракция

Реэкстракция марганца проводилась за 1 ступень раствором серной кислоты с концентрацией 2,0 моль/л (200 г/л). Содержание марганца в органической фазе равно 17,42 г/л, что соответствует 0,32 моль/л. Соответственно, O: B на реэкстракции будет 6,32:1.

Таблица 4. Реэкстракция марганца из Цианекс 600. Органическая фаза: экстракт после отмывки, содержащий, г/л: Mn – 17,42; Mg – 0,003; Ca – 0,003; Na – 0,003; K < 0,0001; Al – 0,041. Водная фаза: реэкстрагент – H₂SO₄ = 2,0 моль/л (200 г/л). Условия экстракции: **O: B = 6,32: 1 = 180 мл: 28,5 мл**; T = 22 °C; τ = 5 мин

Table 4. Manganese re-extraction from Cyanex 600. Organic phase: extract after washing, containing, g/l: Mn – 17,42; Mg – 0,003; Ca – 0,003; Na – 0,003; K < 0,0001; Al – 0,041. Aqueous phase: re-extractant – H₂SO₄ = 2,0 mol/l (200 g/l). Extraction conditions: O: A = 6,32: 1 = 180 ml: 28.5 ml; T = 22 °C; τ = 5 min

Элемент	Mn	Ca	Mg	Na	K	Al	pH
C _(о) , г/л	0,44	0,003	0,003	0,0025	<0,0001	0,04	
C _(в) , г/л	112,53	<0,0005	0,0015	0,005	<0,0001	<0,0001	1,89
E, %	95,8						

4. Выделение твёрдого сульфата марганца из реэкстракта

Из сернокислого реэкстракта упариванием был получен сульфат марганца моногидрат. Полученный порошкообразный осадок имел слегка розовый цвет. По данным анализа, содержание марганца в осадке составило 32,60 % Соответственно, полученный продукт является моногидратом сульфата марганца.

Состав полученного осадка приведён в табл. 5.

Из данных таблицы можно видеть, что продукт (I) по качеству соответствует требованиям, предъявляемым производителями литий-ионных аккумуляторных катодов. Для сравнения приведён состав моногидрата сульфата марганца, полученный ранее с Цианекс 272 (II). Несмотря на то что оба продукта соответствуют требованиям, предъявляемым производителями литий-ионных аккумуляторов, видно, что сульфат марганца, полученный по технологии с Цианекс 600, по качеству выше, чем с Цианекс 272.

Принципиальная технологическая схема извлечения марганца из сульфатных растворов приведена на рис. 2.

Таблица 5. Состав осадков и требования, предъявляемые производителями литий-ионных аккумуляторных катодов, полученных с Цианекс 600 и Цианекс 272. I – осадок получен с Цианекс 600; II – осадок получен с Цианекс 272

Table 5. Composition of sediments and requirements imposed by manufacturers of lithium-ion battery cathodes obtained with Cyanex 600 and Cyanex 272. I – sediment obtained with Cyanex 600; II – sediment obtained with Cyanex 272

Элемент			I	II
Mn	%	$\geq 31,8$	32,60	31,95
Cd	ppm	≤ 10	н/о	$< 0,05$
Cl	ppm	N/A	--	---
Ca	ppm	≤ 50	10	15
Co	ppm	N/A	н/о	2,5
Cu	ppm	≤ 10	н/о	$< 0,1$
Pb	ppm	≤ 10	н/о	0,2
Hg	ppm	N/A	н/о	0,05
Zn	ppm	≤ 10	н/о	2,5
Fe	ppm	≤ 10	н/о	2,0
Na	ppm	≤ 50	37,5	48
Cr	ppm	N/A	н/о	0,25
As	ppm	≤ 10	$< 0,25$	$< 0,25$
Se	ppm	N/A	2,5	2,5
Ni	ppm	N/A	н/о	4,0
Al	ppm	N/A	$< 0,05$	$< 6,0$
Mg	ppm	≤ 50	10	10

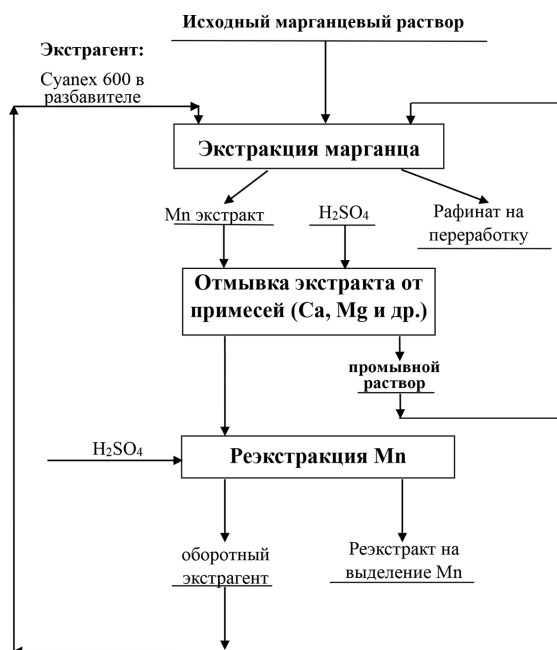


Рис. 2. Принципиальная технологическая схема извлечения марганца из сульфатных растворов

Fig. 2. Basic technological scheme of manganese extraction from sulfate solutions

Заключение

1. В качестве экстрагента для марганца из сульфатных растворов предложено использовать 1,0 молярный раствор Цианекс 600 в керосине. pH конечного раствора после экстракции 4,8–5,4; время контакта фаз 3–5 минут; температура процесса 25 °С. При этом извлечение марганца от 30,0 г/л до остаточного содержания в водной фазе 0,05 г/л при О: В = 1,5:1 за 2–3 ступени составляет 99,98 %, при извлечении магния 3,5 %, а кальция – 1,7 %.

2. Очистка марганцевых экстрактов от примесей с Цианекс 600 проходит намного эффективнее по сравнению с Цианекс 272. Условия промывки, гарантирующие в дальнейшем получение сульфата марганца по качеству, соответствующему требованиям, предъявляемым к литий-ионным аккумуляторным катодам, выглядят следующим образом: О: В = 10:1; концентрация серной кислоты в промывном растворе – 5 г/л; число ступеней промывки – 3–4 ступени. Аналогичные параметры для систем с Цианекс 272 выглядят заметно хуже: О: В = 5:1; концентрация серной кислоты в промывном растворе – 10 г/л; число ступеней промывки – 4 ступени.

3. Показано, что для реэкстракции марганца из органической фазы раствором серной кислоты (200 г/л) необходимо 2 (две) ступени при О: В = 5,0–6,0:1. При этом содержание марганца в реэкстракте будет находиться на уровне 110 г/л, pH реэкстракта желательнее поддерживать в интервале 1,8–2,1.

4. Проверены разработанные технологические параметры очистки растворов сульфата марганца от примесей (Mg, Ca, Na, K) на растворах, полученных при растворении соли сульфата марганца, переданного с ТОО «Казцинк». Подтверждены результаты, ранее полученные на модельных растворах, в режиме экстракция марганца – отмывка экстракта от примесей – реэкстракция марганца.

Полученный из марганцевого реэкстракта твёрдый продукт отвечает требованиям к моногидрату сульфата марганца, пригодного для литий-ионных аккумуляторных катодов.

5. Разработаны технологические параметры и принципиальная экстракционная технологическая схема извлечения марганца из сульфатных растворов с получением моногидрата сульфата марганца, пригодного для литий-ионных аккумуляторов.

Список литературы/ References

[1] Флейтлих И. Ю., Григорьева Н. А., Азекенов Т. А., Банникова С. А. Экстракционная очистка сульфатных марганцевых растворов от Ca, Mg и Na. *Химическая технология*, 2024. 4, 131–138. DOI: 10.31044/1684–5811–2024–25–4–131–138. [I. Yu. Fleitlikh, N. A. Grigorieva, T. A. Azekenov, S. A. Bannikova. Extraction purification of manganese sulfate solutions from Ca, Mg and Na. *Chemical technology*, 2024. 4, 131–138. DOI: 10.31044/1684–5811–2024–25–4–131–138 (In Rus.)].

[2] Fisher K. G. Manganese removal in base metal hydrometallurgical process. *Manganese Paper GF Final*. Alta. 2010. 1–17.

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. 185, 55–60.

[3] Dai Dongyang, Liu Zhixiong, Sun Lin, Tang Liandong, Zou Xiaoyong. Removal of Ca and Mg Ions from Industrial Manganese Sulfate Solution by Solvent Extraction. *Journal of Jishou University*, 2022. Jul 26.

[4] Devi N. Extraction of manganese(II) from acidic buffer medium using D 2EHPA and Cyanex 272 as extractants. *Journal of Chemical and Pharmaceutical Research*, 2015. 7(4), 766–776.

[5] Pakarinen J., Paatero E. Effect of temperature on Mn-Ca selectivity with organophosphorus acid extractants. *Hydrometallurgy*, 2011. 106, 159–164.

[6] Extractant CYANEX 272; bis(2,4,4-trimethylpentyl)phosphinic acid. CAS Registry Number 83411–71–16.

[7] Extractant CYANEX® 600; bis(2,4,4-trimethylpentyl)phosphinic acid. CAS Registry Number 83411–71–6.

[8] Коттон Ф., Уилкиносон Дж. *Современная неорганическая химия*. Часть 3. Издательство «Мир», Москва, 1969, 592. [F. Cotton, J. Wilkinson. *Modern Inorganic Chemistry. Part 3, 1969*. Publishing House «Mir», Moscow, 592. (In Rus.)].