

## ПРИМЕНЕНИЕ ЖИДКОСТНОЙ ЭКСТРАКЦИИ ДЛЯ ОЧИСТКИ ОТ ПРИМЕСЕЙ РАСТВОРОВ НИКЕЛЕВОГО ПРОИЗВОДСТВА АО «КОЛЬСКАЯ ГМК»

© 2022 г. Л.В. Дьякова<sup>1</sup>, А.Г. Касиков<sup>1,2</sup>, М.В. Железнова<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева  
Кольского научного центра Российской академии наук (ИХТРЭМС КНЦ РАН), г. Апатиты, Россия

<sup>2</sup> Апатитский филиал Мурманского государственного технического университета (МГТУ),  
г. Апатиты, Россия

*Статья поступила в редакцию 27.05.21 г., доработана 14.01.22 г., подписана в печать 18.01.22 г.*

**Аннотация:** Проведены исследования экстракционного извлечения примесей Ca(II), Mg(II) и B(III) из растворов никелевого производства АО «Кольская ГМК». В качестве экстрагентов использовали ди-2-этилгексилфосфорную кислоту (Д2ЭГФК), ди-(2,4,4-триметилпентил)фосфиновую кислоту (Суапех 272), триалкиламин (ТАА), трибутилфосфат (ТБФ), алифатические спирты: октанол-1, 2-этилгексанол и побочный продукт его производства – тяжелый продукт ректификации 2-этилгексанола (ТПРД). Для оценки влияния условий извлечения примесей из растворов проведены лабораторные исследования влияния кислотности водной фазы, концентрации экстрагентов, состава органических смесей на их экстракционную способность. По результатам работы определены оптимальные концентрации индивидуальных экстрагентов Д2ЭГФК и Суапех 272 (по 20 об.%) в растворителе Escaid 100 и состав смеси 15 об.% Д2ЭГФК + 5 об.% Суапех 272 при извлечении Ca(II) и Mg(II). Индивидуальная Д2ЭГФК преимущественно экстрагирует кальций (II): извлечение 62 % Ca(II) и 15 % Mg(II), а Суапех 272 – магний (II): извлечение 59 % Mg(II) и 20 % Ca(II). Показано, что экстракционная смесь обладает более высокими показателями, чем индивидуальные экстрагенты, для извлечения Ca(II) и Mg(II) из никелевых растворов в области значений pH = 3,0–3,5, при которых соэкстракция Ni(II) незначительна. С ростом величины pH извлечение Ca(II) снижается вследствие возрастающей экстракции никеля и вытеснения им кальция из органической фазы. Установлено, что высокую экстракционную способность по отношению к B(III) проявляют смесь 40 % ТАА + 60 % 2-октанон и ТПРД: степень извлечения бора составляет 60,7 и 74,5 % соответственно. Представлены результаты экстракционной очистки никелевого электролита АО «Кольская ГМК» экстракционной смесью в Ni-форме для исключения корректировки pH на каждой ступени процесса. По результатам выполненных исследований рекомендована технологическая схема получения чистых растворов NiSO<sub>4</sub> с остаточным суммарным содержанием B(III), Ca(II), Mg(II) и Cl<sup>–</sup> ≤ 0,010 г/дм<sup>3</sup>.

**Ключевые слова:** сульфатно-хлоридный раствор, сульфат никеля, примеси, католит, экстракция, фосфорорганические кислоты, третичный амин, алифатические спирты.

**Дьякова Л.В.** – канд. техн. наук, ст. науч. сотрудник ИХТРЭМС КНЦ РАН (184209, Мурманская обл., г. Апатиты, Академгородок, 26а). E-mail: l.dyakova@ksc.ru.

**Касиков А.Г.** – канд. хим. наук, зав. лабораторией разработки и внедрения процессов химической технологии ИХТРЭМС КНЦ РАН, доцент кафедры химии и строительного материаловедения Апатитского филиала МГТУ (184209, Мурманская обл., г. Апатиты, Академгородок, 26а). E-mail: a.kasikov@ksc.ru.

**Железнова М.В.** – магистрант Апатитского филиала МГТУ. E-mail: mari.jeleznova@mail.ru.

**Для цитирования:** Дьякова Л.В., Касиков А.Г., Железнова М.В. Применение жидкостной экстракции для очистки от примесей растворов никелевого производства АО «Кольская ГМК». *Известия вузов. Цветная металлургия*. 2022. Т. 28. No. 2. С. 16–24. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2022-2-16-24.

## Using liquid extraction to clean JSC «Kola MMC» nickel production solutions from impurities

L.V. Dyakova<sup>1</sup>, A.G. Kasikov<sup>1,2</sup>, M.V. Jeleznova<sup>2</sup>

<sup>1</sup> I.V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of Kola Scientific Center of RAS (IST KSC RAS), Apatity, Russia

<sup>2</sup> Apatity Branch of the Murmansk State Technical University, Apatity, Russia

*Received 27.05.2021, revised 14.01.2022, accepted for publication 18.01.2022*

**Abstract:** Studies of the extractive recovery of Ca(II), Mg(II) and B(III) impurities from nickel production solutions at JSC «Kola Mining and Smelting Company» were conducted. As extraction agents, we used di-(2-ethylhexyl)phosphoric acid (D2EHPA), di-(2,4,4-trime-

thylpentyl)phosphinic acid (Cyanex 272), trialkylamine (TAA), tributyl phosphate (TBP), aliphatic alcohols: octanol-1, 2-ethylhexanol and a by-product of its production – heavy product of 2-ethylhexanol distillation (TPRD). In order to assess the effect of conditions used to extract impurities from solutions, laboratory studies on the effect of aqueous phase acidity, extraction agent concentration, composition of organic impurities on their extractability were conducted. According to the research results, it was found that the optimal concentration of individual extraction agents is 20 vol.% each in the Escaid 100 solvent, and the mixture composition is 15 vol.% D2EHPA + 5 vol.% Cyanex 272 at Ca(II) and Mg(II) extraction. Individual D2EHPA predominantly extracts calcium (II): extraction of 62 % Ca(II) and 15 % Mg(II). When using Cyanex 272, the extraction of magnesium (II) predominates: extraction of 59 % Mg(II) and 20 % Ca(II). It was found that the extraction mixture has higher performance than individual extraction agents for Ca(II) and Mg(II) extraction from nickel solutions in the pH range of 3.0–3.5, at which Ni(II) coextraction is negligible. With increasing pH values, Ca(II) extraction decreases due to the increasing extraction of nickel and the displacement of calcium by it from the organic phase. It was established that a mixture of 40 % TAA + 60 % 2-octanone and heavy product of 2-ethylhexanol distillation exhibits high extraction ability with respect to B(III): the degree of boron extraction is 60.7 and 74.5 %, respectively. The paper provides the results of the extraction purification of the nickel electrolyte from JSC «Kola Mining and Smelting Company» with an extraction mixture in the Ni-form to exclude pH adjustment at each stage of the process. Based on the results of the studies conducted, a flowchart is recommended for obtaining pure NiSO<sub>4</sub> solutions with a residual total B(III), Ca(II), Mg(II) and Cl<sup>–</sup> content of ≤0.010 g/dm<sup>3</sup>.

**Keywords:** sulfate-chloride solution, nickel sulfate, impurities, catholyte, extraction, organophosphorus acids, tertiary amine, aliphatic alcohols.

**Dyakova L.V.** – Cand. Sci. (Eng.), Senior researcher of the I.V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of Kola Scientific Center of RAS (IST KSC RAS) (184209, Russia, Murmansk region, Apatity, Akademgorodok, 26a). E-mail: l.dyakova@ksc.ru.

**Kasikov A.G.** – Cand. Sci. (Chem.), Head of the laboratory «Development and implementation of chemical technology processes» of IST KSC RAS, Associate professor of the Department of chemistry and building materials science, Apatity Branch of the Murmansk State Technical University (184209, Russia, Murmansk region, Apatity, Akademgorodok, 26a). E-mail: a.kasikov@ksc.ru.

**Jelesnova M.V.** – Master's student, Apatity Branch of MSTU. E-mail: mari.jelesnova@mail.ru.

**For citation:** Dyakova L.V., Kasikov A.G., Jelesnova M.V. Using liquid extraction to clean JSC «Kola MMC» nickel production solutions from impurities. *Izvestiya Vuzov. Tsvetnaya Metallurgiya (Izvestiya. Non-Ferrous Metallurgy)*. 2022. Vol. 28. No. 2. P. 16–24 (In Russ.). DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2022-2-16-24.

## Введение

В современной металлургии цветных металлов наблюдается повышение производства и потребления индивидуальных элементов и их соединений высокой чистоты. В последнее время особенно возрос спрос на никель и его сульфат, вызванный расширением мирового производства аккумуляторов для электромобилей [1]. В разработанных более эффективных Ni–Co-аккумуляторах с пониженным содержанием кобальта никель помогает повысить мощность устройства и при этом стоит в 6 раз дешевле кобальта. По прогнозам Benchmark Mineral Intelligence, спрос на никель в период с 2018 по 2025 г. вырастет с 75 000 до 400 000 т.

Для получения сульфата никеля NiSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O марки НС-1, широко применяемого в производстве аккумуляторов, катализаторов и др., в котором массовая доля примесей кальция и магния не должна превышать 0,1 и 0,02 % соответственно, существуют несколько способов, одним из которых является электрохимическое растворение чистого металла. Но его использование для производства солей никеля заведомо приводит к их удорожанию, и поэтому целесообразно их получать из никелевых растворов, минуя стадию осаждения

металлического никеля. Однако растворы содержат примесные элементы Ca(II), Mg(II), B(III), Na и Cl<sup>–</sup>, которые необходимо отделять от никеля.

Одним из вариантов получения соли Ni является селективная экстракция самого никеля, при которой осуществляется его отделение от натрия — трудноудаляемой примеси растворов никелевого производства [2–7].

Сульфат никеля можно получить не только по одному из перечисленных выше способов, обеспечивающих отделение Ni(II) от натрия, хлорид-ионов и других примесей, но и при осаждении карбоната никеля и его последующем растворении в серной кислоте [8].

Источником дополнительного производства NiSO<sub>4</sub> могут стать растворы никелевого производства, очищенные не только от Na и Cl<sup>–</sup>, но и от Mg(II), Ca(II), а также B(III), который является технологической добавкой, необходимой для обеспечения стабильного режима электролитического рафинирования чернового никеля. Например, в Ni-катодите содержится борная кислота, которая в процессе электролиза способствует образованию ровных катодных осадков никеля. При получении

$\text{NiCO}_3$ , используемого при железо- и кобальто-очистке, бор (III) преимущественно остается в растворе, часть которого поступает в стоки АО «Комбинат Североникель». Извлечение из сточных вод бора, относящегося ко 2-му классу опасности, необходимо обеспечивать до требуемых норм ПДК  $< 0,5 \text{ мг/дм}^3$  [9]. Этот элемент также может загрязнять сульфат никеля, что диктует необходимость очистки растворов от В(III).

Катионы  $\text{Ca(II)}$  и  $\text{Mg(II)}$ , а также хлорид-ионы, отрицательно влияющие на качество сульфата никеля, также необходимо удалять с целью обеспечения стабильного состава технологических растворов для гарантированного получения кондиционных солей никеля [10, 11].

Тенденции развития современных технологий получения чистых металлов и их соединений свидетельствуют о том, что самыми распространенными способами очистки никелевых растворов от примесей являются сорбционные и экстракционные методы [12–16]. Практика показывает, что преимуществами обладает экстракционная технология, которая обеспечивает высокую чистоту получаемых металлов, не требует сложного оборудования (практически весь процесс экстракции—реэкстракции может выполняться в одних и тех же аппаратах) и достаточно легко автоматизируема.

На основании анализа литературных данных известно, что для экстракции борной кислоты наиболее успешно применяют трибутилфосфат (ТБФ) [17], одноатомные алифатические [18–20] и двухатомные спирты [21], триалкиламины (ТАА) [22].

На ряде зарубежных предприятий для очистки растворов от примесных металлов используют фосфорорганические кислоты (ФОК), например Д2ЭГФК и Cyanex 272, которые экстрагируют металлы в следующей последовательности [23]:

Д2ЭГФК:  $\text{Fe}^{3+} > \text{Zn} > \text{Ca} > \text{Mg} > \text{Co} > \text{Ni}$ ,

Cyanex 272:  $\text{Fe}^{3+} > \text{Zn} > \text{Al} > \text{Co} > \text{Mg} > \text{Ca} > \text{Ni}$ .

ФОК позволяют селективно извлекать металлы из растворов сложного солевого состава и получать высокочистые растворы солей металлов при незначительных потерях экстрагента. Применение разбавителей, например Escaid 100, содержащего 18 % ароматических соединений, или Solvesso 150, способствует снижению степени димеризации органической кислоты, а следовательно, может увеличивать ее экстракционную способность.

В настоящей работе проведено исследование эффективности экстракционного извлечения примесей  $\text{Ca(II)}$ ,  $\text{Mg(II)}$  и  $\text{V(III)}$  из растворов никелевого производства АО «Кольская ГМК».

## Материалы и методы исследований

В качестве экстрагентов применялись: ди-2-этилгексилфосфорная кислота (г. Волгоград); ди-2,4,4-триметилпентилфосфиновая кислота («Cytec», Канада); триалкиламин, содержащий не менее 87 % третичных аминов («Hallochem», Китай); трибутилфосфат; алифатические спирты (октанол-1, 2-этилгексанол квалификации Ч (ЗАО «Вектон», Россия); 1,2-декандиол («Sigma-Aldrich», Германия)); тяжелый продукт ректификации два-этилгексанола (ТПРД), содержащий 50 % 2-этилгексанола, ди-2-этилгексиловый эфир и 2,4-диэтил-1,3-октандиол (ООО «Газпром нефтехим Салават», Россия). Фосфорорганические кислоты переводили в солевую форму обработкой раствором сульфата никеля в присутствии гидроксида натрия (ХЧ). Для приготовления экстрагентов различной концентрации применяли растворитель Escaid 100, ароматический растворитель Solvesso 150 и 2-октанон (ХЧ). В качестве модификатора применен 2-ундеканон чистотой  $\geq 98 \%$  («Treatt», Англия).

В работе использовали модельные никелевые растворы с примесями  $\text{Ca(II)}$  и  $\text{Mg(II)}$ , которые готовили растворением солей  $\text{CaCl}_2$  и  $\text{MgCl}_2$  квалификации ХЧ в дистиллированной воде, и технологические никелевые растворы Кольской ГМК двух составов, г/дм<sup>3</sup>:

1) 94,2  $\text{Ni(II)}$ , 0,04  $\text{Mg(II)}$ ,  $0,12 \cdot 10^{-3} \text{ Ca(II)}$ , 0,2  $\text{Co(II)}$ , 1,4  $\text{Cu(II)}$ , 0,2  $\text{Fe(III)}$ , 46,5  $\text{Cl}^-$ , 81,5  $\text{SO}_4^{2-}$ ;

2) католит: 78,6  $\text{Ni(II)}$ , 0,475  $\text{V(III)}$ .

Эксперименты по экстракции и реэкстракции осуществляли в градуированных пробирках с шлифованными пробками при температуре  $20,0 \pm 0,5 \text{ }^\circ\text{C}$  в течение 5 мин, что было достаточно для установления равновесия. Опыты по осаждению карбоната никеля ( $\text{NiCO}_3$ ) проводили в термостойких стаканах. Содержание металлов в водных растворах определяли методом атомно-абсорбционной спектроскопии на приборе Analyst 400 (США), в органической фазе — по разности между их содержанием в исходном растворе и рафинатах, а также на основании анализа растворов после глубокой реэкстракции органической фазы. Ана-

лиз содержания бора проводили атомно-эмиссионным методом с индуктивно-связанной плазмой на спектрометре ICPE 9000 («Shimadzu», Япония), хлорид-ионы анализировали потенциометрическим титрованием нитратом серебра. Значение pH контролировали прибором И-160-МИ (ООО «Измерительная техника», г. Москва). Состав ТПРД оценивали с помощью хромато-масс-спектрометра GCMS-QP2010 («Shimadzu») с программным обеспечением для обработки результатов и базами данных NIST 27.

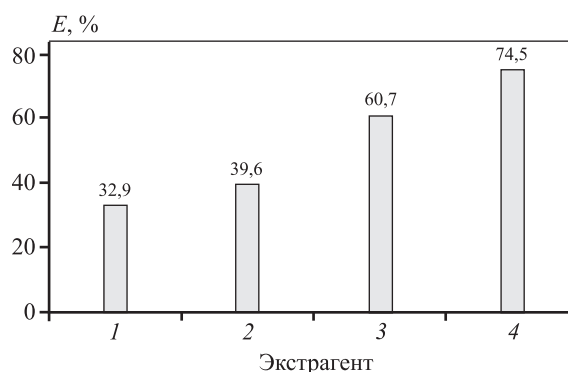
## Результаты экспериментов и их обсуждение

Лабораторные эксперименты по удалению натрия и хлорид-ионов из раствора сульфата никеля показали, что при неполном осаждении  $\text{NiCO}_3$ , его растворении в серной кислоте, последующем упаривании раствора и репульсации осадка достигается эффективная очистка  $\text{NiSO}_4$  от этих примесей. В частности, был получен сульфат никеля, содержащий 0,002 % Na и <0,001 %  $\text{Cl}^-$ , соответствующий, согласно ГОСТ 4465-2016, соли никеля квалификации ХЧ. В случае превышения требуемого количества натрия (>0,002 %) сульфат никеля может применяться для получения натрий-ионных электродных материалов, внедрение которых осваивается в последнее время, так как их производство предпочтительнее при создании крупных стационарных установок с высоким энергопотреблением [24].

Для экстракции бора в лабораторных исследованиях использовали различные экстрагенты и их смеси. Наиболее значимые результаты одноступенчатой экстракции В(III) приведены на рис. 1, из которого следует, что высокую экстракционную способность по отношению к бору проявляют смесь 40 % ТАА + 60 % 2-октанон и ТПРД, содержащий 2-этилгексанол, ди-2-этилгексиловый эфир и 2,4-диэтил-1,3-октандиол [25, 26]. При использовании этих экстрагентов после 2 ступеней экстракции при соотношении водной и органической фаз  $\text{O} : \text{B} = 1 : 1$  содержание В(III) в растворе составляло  $\leq 0,01 \text{ г/дм}^3$ .

Таким образом, проведение экстракционной очистки растворов от В(III) позволит предотвратить его попадание в сточные воды.

Для снижения содержания  $\text{Ca(II)}$  в растворе  $\text{NiSO}_4$  проведены исследования по его экстракции из никелевых растворов ди-2-этилгексилфосфор-



**Рис. 1.** Экстракция В(III) из раствора никелевого производства различными экстрагентами

1 – 100 %-ный 2-этилгексанол, 2 – 100 %-ный 1-октанол, 3 – смесь 40 % ТАА + 60 % 2-октанон, 4 – 100 %-ный ТПРД

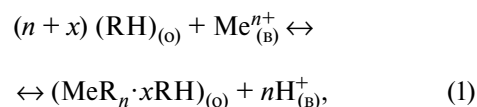
**Fig. 1.** B(III) extraction from nickel production solution with various extraction agents

1 – 100 % 2-ethylhexanol, 2 – 100 % 1-octanol, 3 – 40 % TAA + 60 % 2-octanone mixture, 4 – 100 % TPRD

ной кислотой, ди-2,4,4-триметилпентилфосфиновой кислотой и их смесями, при использовании которых появляются новые возможности, например повышение эффективности извлечения и разделения металлов [27, 28].

Попутно изучали поведение  $\text{Mg(II)}$ , который присутствует в никелевых растворах и не соосаждается с Fe и Co при их очистке от этих элементов.

Особенностью катионообменной экстракции является значительное влияние величины pH водной фазы на коэффициент распределения металла [29–31]. Равновесие при экстракции металлов органическими кислотами (RH) описывается реакцией



где  $\text{M}^{n+}$  — катион  $n$ -валентного металла; нижние индексы «о» и «в» указывают на органическую и водную фазы соответственно.

Применение органических кислот в  $\text{H}^{+}$ -форме приводит к подкислению водной фазы за счет перехода протонов в водный раствор, что существенно смещает в ней равновесие по ионам водорода и значительно снижает извлечение металлов, причем большинство из них экстрагируются в довольно узких областях pH. Для эффективной экстракции металлов из сернокислых сред надо поддерживать необходимое значение pH раствора,

добавляя, например, гидроксид натрия или аммония [32].

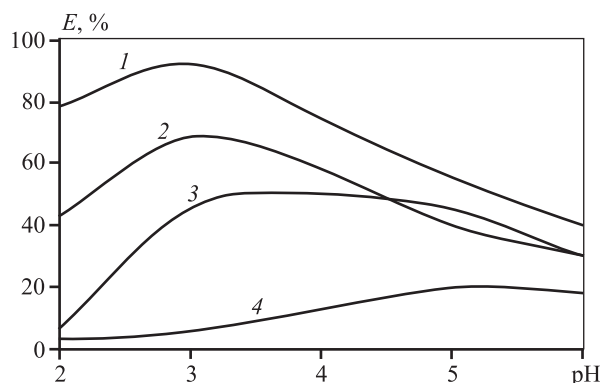
Экстракцию Ca(II) и Mg(II) осуществляли при однократном контактировании модельных растворов с индивидуальными экстрагентами — Д2ЭГФК и Cyanex-272, которые применялись в виде 20 %-ных растворов в растворителе Escaid 100. Оптимальная концентрация экстрагентов была установлена в предварительных лабораторных исследованиях с учетом их экстракционной способности и вязкости. В экспериментах выявлено, что изменение концентрации экстрагента от 20 до 30 об.% приводит к незначительному росту степени извлечения металлов и увеличению времени расслаивания фаз, что может быть обусловлено повышением вязкости органического раствора.

В работе использовали смеси следующих составов, об. %:

*I* — 15 Д2ЭГФК + 5 Cyanex-272,

*II* — 5 Д2ЭГФК + 15 Cyanex-272.

Характер зависимостей, представленных на рис. 2, показывает, что максимум экстракции Ca(II) заметен при pH = 3,0, причем для смеси *I* наблюдается синергетный эффект. Для исследованных рабочих условий разделение Ca/Ni достигало максимума: извлечение Ca(II) превышало 90 %, а Ni(II) было менее 0,25 %. Однако с ростом значений pH извлечение Ca(II) падает вследствие возрастающей экстракции Ni(II) и вытеснения им Ca(II) из органической фазы.

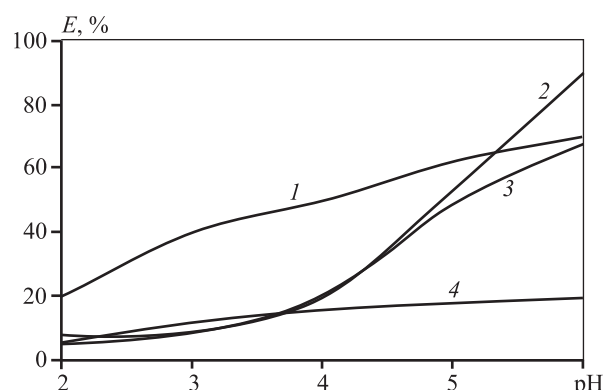


**Рис. 2.** Влияние pH на извлечение Ca(II) из раствора состава, г/дм<sup>3</sup>: Ni(II) — 94,0, Mg(II) — 0,325, Ca(II) — 0,145

Экстрагент, об. %: *I* — 15 Д2ЭГФК + 5 Cyanex 272; *2* — 20 Д2ЭГФК; *3* — 5 Д2ЭГФК + 15 Cyanex 272; *4* — 20 Cyanex 272

**Fig. 2.** Effect of pH on Ca(II) extraction from solution, g/dm<sup>3</sup>: Ni(II) — 94.0, Mg(II) — 0.325, Ca(II) — 0.145

Extraction agent, vol. %: *I* — 15 D2EHPA + 5 Cyanex 272; *2* — 20 D2EHPA; *3* — 5 D2EHPA + 15 Cyanex 272; *4* — 20 Cyanex 272



**Рис. 3.** Влияние pH на извлечение Mg(II) из раствора состава, г/дм<sup>3</sup>: Ni(II) — 94,0, Mg(II) — 0,325, Ca(II) — 0,145

Экстрагент, об. %: *I* — 15 Д2ЭГФК + 5 Cyanex 272; *2* — 20 Cyanex 272; *3* — 5 Д2ЭГФК + 15 Cyanex 272; *4* — 20 Д2ЭГФК

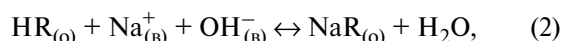
**Fig. 3.** Effect of pH on Mg(II) extraction from solution, g/dm<sup>3</sup>: Ni(II) — 94.0, Mg(II) — 0.325, Ca(II) — 0.145

Extraction agent, vol. %: *I* — 15 D2EHPA + 5 Cyanex 272; *2* — 20 Cyanex 272; *3* — 5 D2EHPA + 15 Cyanex 272; *4* — 20 D2EHPA

При экстракции Mg(II) также наблюдается синергетный эффект — эффективность процесса при использовании смеси *I* значительно выше, чем Д2ЭГФК и Cyanex 272 по отдельности до pH = 5 (рис. 3). Но при этом экстракция Mg(II) индивидуальным Cyanex 272 значительно возросла в области высоких значений pH ≥ 5.

Из совокупности полученных данных следует, что смесь *I* обладает более высокими экстракционными показателями для извлечения Ca(II) и Mg(II) из никелевых растворов в области значений pH = 3,0–3,5, при которых соэкстракция Ni(II) минимальна.

Для исключения корректировки величины pH на каждой ступени экстракции, вводя, например, гидроксид натрия или аммония, целесообразно использовать экстрагент в солевой форме. Соли ФОК могут быть получены при обработке органической кислоты раствором соответствующей минеральной соли при одновременном введении водного раствора гидроксида натрия в количестве, обеспечивающем протекание следующих реакций:

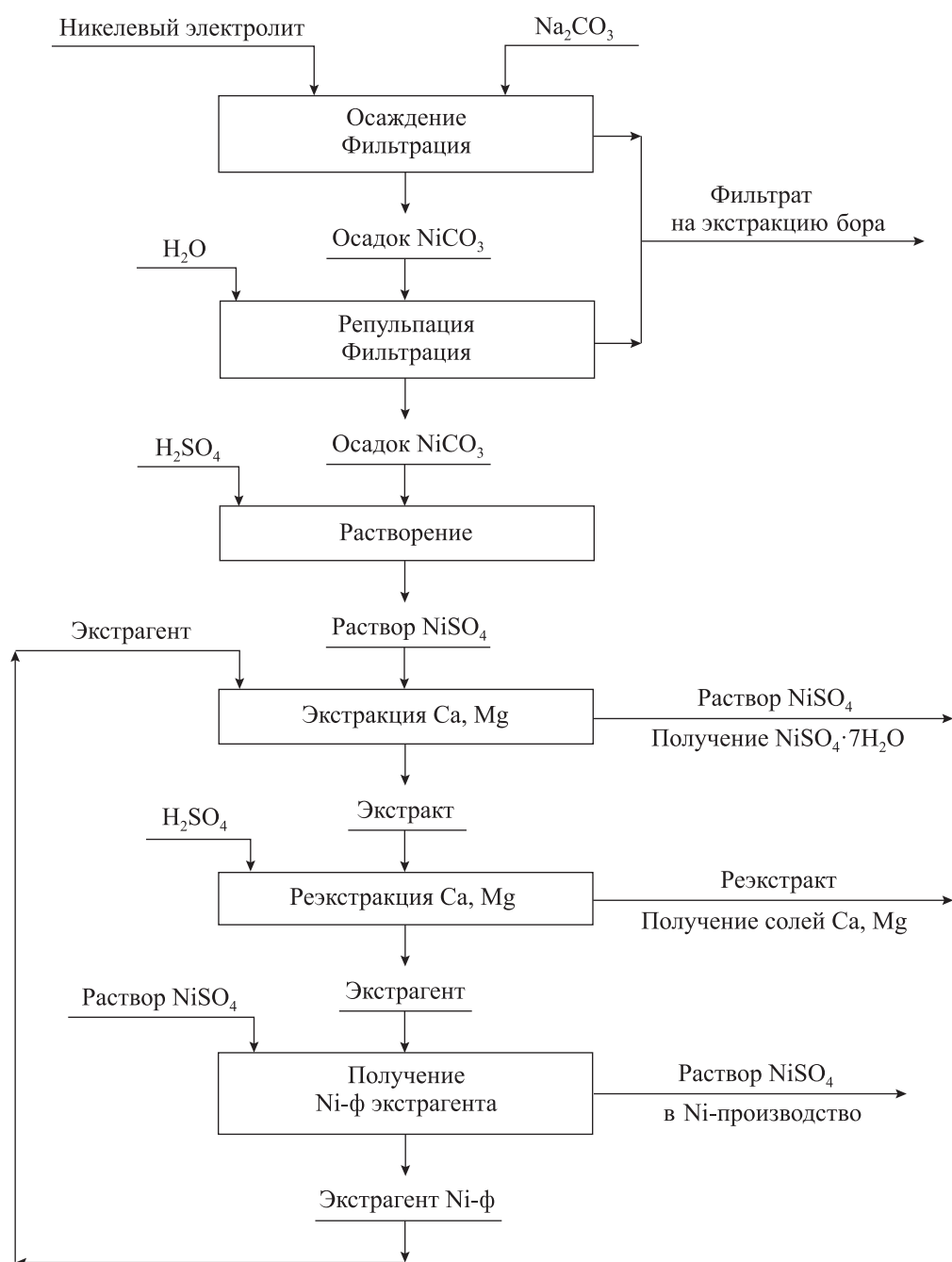


Применение солей ФОК в качестве экстрагента исключает подкисление водной фазы по реак-

ции (1) за счет перехода протонов в водный раствор.

Извлечение катионов кальция и магния из технологического раствора проводилось смесью *I* в Ni-форме (см. таблицу). Для полного извлечения Ca(II) достаточно 2 ступеней экстракции, а глубо-

кая очистка от Mg(II) достигается на 3-й ступени процесса. Из экстракта Ca(II) и Mg(II) реэкстрагируются минеральной кислотой (2М растворы H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> или HCl):



**Рис. 4.** Принципиальная технологическая схема получения чистого раствора сульфата никеля из никелевого электролита АО «Кольская ГМК»

**Fig. 4.** Process flow diagram for obtaining pure nickel sulfate solution from JSC «Kola Mining and Smelting Company» nickel electrolyte

### Экстракция примесей металлов из технологического раствора\*

Extraction of metal impurities from process solution\*

| Состав экстрагента, об. %                                                  | Степень | Содержание в рафинате, г/дм <sup>3</sup> |        |
|----------------------------------------------------------------------------|---------|------------------------------------------|--------|
|                                                                            |         | Ca(II)                                   | Mg(II) |
| 15 Д2ЭГФК +<br>+ 5 Суанех 272                                              | 1       | 0,024                                    | 0,026  |
|                                                                            | 2       | ≤0,010                                   | 0,015  |
|                                                                            | 3       | ≤0,010                                   | ≤0,001 |
| * Состав, г/дм <sup>3</sup> : Ni(II) – 94,2; Mg(II) – 0,04; Ca(II) – 0,12. |         |                                          |        |

Следовательно, применение жидкостной экстракции позволяет провести глубокую очистку никелевых растворов от примесей В(III), Ca(II) и Mg(II).

На основании полученных данных рекомендована принципиальная технологическая схема получения чистого раствора сульфата никеля из никелевого электролита АО «Кольская ГМК» (рис. 4).

### Заключение

С целью снижения затрат на производство NiSO<sub>4</sub> исследована очистка от примесей Ca(II), Mg(II), В(III) технологических растворов никелевого производства АО «Кольская ГМК» индивидуальными экстрагентами и их смесями.

Исследования экстракции Ca(II) и Mg(II) показали, что для смеси I (состава, об. %: 15 Д2ЭГФК + + 5 Суанех-272) наблюдается синергетный эффект. При pH = 3 происходит максимальное извлечение кальция — более 90 %, но с ростом значений pH оно падает ввиду возрастающей соэкстракции никеля. Извлечение Mg(II) наиболее полно при pH = 5.

Установлено, что для извлечения В(III) эффективным экстрагентом является ТПРД — побочный продукт производства 2-этилгексанола, при использовании которого остаточная концентрация бора в растворе составляет <0,01 г/дм<sup>3</sup>.

В результате проведенных экспериментов получены растворы NiSO<sub>4</sub> с остаточным содержанием ≤0,01 г/дм<sup>3</sup> примесей В(III), Ca(II) и Mg(II), пригодные для кристаллизации сульфата никеля квалификации ХЧ.

### Литература/References

1. Корнеев С.И. Никель и электромобиль — совместные проекты. *Цветные металлы*. 2018. No. 7. С. 19—26. Korneev S.I. Nickel and electric vehicle joint projects. *Tsvetnyye metally*. 2018. No. 7. P. 19—26 (In Russ.).
2. Гиндин Л.М. Экстракционные процессы и их применение М.: Наука, 1984. Gindin L.M. Extraction processes and their application Moscow: Nauka, 1984 (In Russ.).
3. Касиков А.Г., Дьякова Л.В., Хомченко О.А. Экстракционная технология получения чистого сульфата никеля из растворов никелевого производства Кольской ГМК. *Химическая технология*. 2021. Т. 22. No. 1. С. 30—35. Kasikov A.G., Dyakova L.V., Khomchenko O.A. Extraction technology for obtaining pure nickel sulfate from solutions of the nickel production of the Kola MMC. *Khimicheskaya tekhnologiya*. 2021. Vol. 22. No. 1. P. 30—35 (In Russ.).
4. Pashkov G.L., Grigorieva N.A., Pavlenko N.I., Fleitlikh I.Y., Nikiforova L.K., Pleshkov M.A. Nickel (II) extraction from sulphate media with bis (2,4,4-trimethylpentyl) dithiophosphinic acid dissolved in nonane. *Solvent Extr. Ion Exch.* 2008. Vol. 26. No. 6. P. 749—763. DOI: 10.1080/07366290802495192.
5. Huang T.C., Tsai T.H. Extraction of nickel from sulfate solutions by (2-ethylhexyl) phosphoric acid dissolved in kerosene. *Industr. Eng. Chem. Res.* 1989. Vol. 28. P. 1557—1561. DOI: 10.1021/ie00094a022.
6. Buch A., Stambouli M., Pareau D., Durand G. Solvent extraction of nickel (II) by mixture of 2-ethylhexanal oxime and bis(2-ethylhexyl) phosphoric acid. *Solvent Extr. Ion Exch.* 2002. Vol. 20. No. 1. P. 49—66. DOI: 10.1081/SEI-100108824U.
7. Chauhan S., Patel T. A review on solvent extraction of nickel. *Int. J. Eng. Res. Technol. (IJERT)*. 2014. Vol. 3(9). P. 1321—1326.
8. Вассерман И.М. Химическое осаждение из растворов. Ленинград: Химия, 1980. С. 181—183. Vasserman I.M. Chemical precipitation from solutions. Leningrad: Khimiya, 1980. P. 181—183 (In Russ.).
9. Гончарук В.В., Бабак Ю.В., Мельник Л.А., Трачевский В.В. Удаление соединений бора в процессе баромембранного опреснения. *Химия и технология воды*. 2011. Т. 33. No. 5. С. 518—529. Goncharuk V.V., Babak U.V., Mel'nik L.A., Trachevskiy V.V. Removal of boron compounds in the process of baromembrane desalination. *Khimiya i tekhnologiya vody*. 2011. Vol. 33. No. 5. P. 518—529 (In Russ.).
10. Santos L.H., Carvalho P.L.G., Rodrigues G.D., Mansur M.B.

- Selective removal of calcium from sulfate solutions containing magnesium and nickel using aqueous two phase systems (ATPS). *Hydrometallurgy*. 2015. Vol. 156. P. 259—263. DOI: 10.31044/1684-5811-2021-22-1-30-35.
11. Dutrizac J.E., Kuiper A. The solubility of calcium sulphate in simulated nickel sulphate-chloride processing solutions. *Hydrometallurgy*. 2006. Vol. 82. P. 13—31. DOI: 10.1016/j.hydromet.2005.12.013.
  12. Souza M., Mansur M. Competing solvent extraction of calcium and/or nickel with Cyanex 272 and/or D2EHPA. *Brazil. J. Chem. Eng.* 2019. Vol. 36. P. 41—45. DOI: 10.1590/0104-6632.20190361s20170527.
  13. Gharabaghi M. Separation of nickel and zinc ions in a synthetic acidic solution by solvent extraction using D2EHPA and Cyanex 272. *Physicochem. Probl. Miner. Process.* 2013. Vol. 1. No. 49. P. 233—242. DOI: 10.5277/ppmp130121.
  14. Adamczuk A. Equilibrium, thermodynamic and kinetic studies on removal of chromium, copper, zinc and arsenic from aqueous solutions onto fly ash coated by chitosan. *Chem. Eng. J.* 2015. Vol. 274. P. 200—212. DOI: 10.1016/j.cej.2015.03.088.
  15. Sarri S., Misaelides P., Zamboulis D., Warchol J. Boron removal from aqueous solutions by a polyethylenimine—epichlorohydrin resin. *Environ. Chem.* 2018. Vol. 83. No. 2. DOI: 10.2298/JSC170704114S.
  16. Уманский А.Б., Ключников А.М. Извлечение никеля из гидратных пульп на аминокарбоксильных катионитах. *Известия вузов. Цветная металлургия*. 2013. Т. 1. С. 32—35. DOI: 10.17073/0021-3438-2013-1-32-35. Umansky A.B., Klyushnikov A.M. Nickel extraction from hydroxide pulps over amino carboxylic cationites. *Izvestiya Vuzov. Tsvetnaya Metallurgiya*. 2013. Vol. 1. P. 32—35 (In Russ.).
  17. Хорошилов В.В., Иванов П.И. Исследование процесса экстракции борной кислоты трибутилфосфатом. *Успехи в химии и химической технологии*. 2015. Т. XXIX. No. 6. С. 59—61. Khoroshilov V.V., Ivanov P.I. Study of the process of extraction of boric acid with tributyl phosphate. *Uspekhi v khimii i khimicheskoy tekhnologii*. 2015. Vol. XXIX. No. 6. P. 59—61 (In Russ.).
  18. Виноградов Е.Е., Кулиев А.А., Лепешков И.Н., Лыжина Л.Д. Экстракция борной кислоты смесью алифатических спиртов C<sub>7</sub>—C<sub>9</sub> из хлормagneзиевых водных растворов. *Журн. неорган. химии*. 1978. Т. 23. No. 10. С. 2774—2778. Vinogradov E.E., Kuliev A.A., Lepeshkov I.N., Lyzhina L.D. Extraction of boric acid with a mixture of aliphatic alcohols C<sub>7</sub>—C<sub>9</sub> from chlorine-magnesium aqueous solutions. *Zhurnal neorganicheskoy khimii*. 1978. Vol. 23. No. 10. P. 2774—2778 (In Russ.).
  19. Zhang R., Xie Y., Song J., Xing L., Kong D. Extraction of boron from salt lake brine using 2-ethylhexanol. *Hydrometallurgy*. 2016. Vol. 160. P. 129—136. DOI: 10.1016/j.hydromet.2016.01.001.
  20. Rhamdani A.R., Lalasari L.H., Firdiyono F., Fatrozi S. Boron extraction from bittern using 1-octanol. *AIP Conf. Proc.* 2020. Art. 040006. DOI: 10.1063/5.0001727.
  21. Tural B., Tural S., Hosgöören H. Investigation of some 1,3-diols for the requirements of solvent extraction of boron: 2,2,6-trimethyl-1,3 heptanediol as a potential boron extractant. *Turk. J. Chemistry*. 2007. Vol. 31. P. 163—170.
  22. Иванов П.И., Курбатова М.В. Структура органического комплекса «борная кислота — карбоновая кислота — триоктиламин» в экстракционной системе разделения изотопов бора. *Успехи в химии и химической технологии*. 2017. Т. XXXI. No. 10. С. 89—91. Ivanov P.I., Kurbatova M.V. The structure of the organic complex «boric acid — carboxylic acid — trioctylamine» in the extraction system for the separation of boron isotopes. *Uspekhi v khimii i khimicheskoy tekhnologii*. 2017. Vol. XXXI. No. 10. P. 89—91 (In Russ.).
  23. Flett D.S. Solvent extraction in hydrometallurgy: The role of organophosphorus extractants. *J. Organomet. Chem.* 2005. Vol. 609. P. 2426—2438. DOI: 10.1016/j.jorganchem.2004.11.037.
  24. Кулова Т.Л., Скундин А.М. От литий-ионных к натрий-ионным аккумуляторам. *Электрохимическая энергетика*. 2016. Т. 16. No. 3. С. 122—150. Kulova T.L., Skundin A.M. From lithium-ion to sodium-ion batteries. *Elektrokhimicheskaya energetika*. 2016. Vol. 16. No. 3. P. 122—150 (In Russ.).
  25. Лакеев С.Н., Давыдова О.В., Гимранова Г.Г., Федорова А.А. Изучение состава и возможных путей использования кубового остатка ректификации 2-этилгексанола. *Нефтегазовое дело*. 2012. Т. 10. No. 1. P. 165—168. Lakeev S.N., Davydova O.V., Gimranova G.G., Fedorova A.A. Research of the chemical composition and possible ways to using the stillage bottoms of rectification 2-ethylhexanol. *Neftegazovoye delo*. 2012. Vol. 10. No. 1. P. 165—168 (In Russ.).
  26. Касиков А.Г., Дьякова Л.В. Использование побочного продукта производства 2-этилгексанола в качестве модификатора экстракционных смесей и экстрагента борной кислоты. В сб.: *Материалы Всероссийской научно-практической конференции с международным участием «Ресурсосберегающие и эколого-безопасные процессы в химии химической технологии»* (г. Пермь, 6—8 декабря 2021 г.), Пермь: ПГНИУ, 2021. С. 33. Kasikov A.G., Dyakova L.V. Use of a by-product of 2-ethylhexanol production as a modifier of extraction mixtures and an extractant of boric acid. In: *Materials of the*



- All-Russian. scientific and practical conference with international participation «Resource-saving and environmentally friendly processes in the chemistry of chemical technology»* (Perm, December 6—8, 2021). Perm: Perm State National Research University (In Russ.).
27. Darvishi D., Haghshenas D.F., Alamdari E.K., Sadrnezhaad S.K., Halali M. Synergistic effect of Cyanex 272 and Cyanex 302 on separation of cobalt and nickel by D2EHPA. *Hydrometallurgy*. 2005. Vol. 77. P. 227—238. DOI: 10.1016/j.hydromet.2005.02.002.
  28. Feather A., Bouwer W., Swarts A., Nagel V. Pilot-plant solvent extraction of cobalt and nickel for avmin's nkomati project. In: *Proceedings of the International Solvent Extraction Conference — ISEC 2002* (Eds. K.C. Sole et al.). Johannesburg, South Africa: South African Institute of Mining and Metallurgy, 2002. P. 946—951.
  29. Ритчи Г.М., Эшбрук А.В. Экстракция. Принципы и применение в металлургии. М.: Металлургия, 1983.
  - Ritchie G.M., Ashbruk A.V. Extraction. Principles and applications in metallurgy. Moscow: Metallurgiya, 1983 (In Russ.).
  30. Kursunoglu S., Ichlas Z., Kaya M. Solvent extraction process for the recovery of nickel and cobalt from Caldag laterite leach solution: The first bench scale study. *Hydrometallurgy*. 2017. Vol. 169. P. 135—141. DOI: 10.1016/j.hydromet.2017.01.001.
  31. Guimarães A.S., Mansur M.B. Solvent extraction of calcium and magnesium from concentrate nickel sulfate solutions using D2HEPA and Cyanex 272 extractants. *Hydrometallurgy*. 2017. Vol. 173. P. 91—97. DOI: 10.1016/j.hydromet.2017.08.005.
  32. Mayhew K.E., McCoy T.M., Jones D.L., Barnard K.R. Kinetic Separation of Co from Ni, Mg, Mn, and Ca via synergistic solvent extraction. *Solvent Extraction and Ion Exchang.* 2011. Vol. 29. No. 5-6. P. 755—781. DOI: 10.1080/07366299.2011.595628.