

Научная статья
УДК 669.2
doi:10.37614/2949-1215.2025.16.1.021

ОПРЕДЕЛЕНИЕ РЕЖИМОВ ЭКСТРАКЦИОННОЙ КОНВЕРСИИ НИКЕЛЯ ИЗ СУЛЬФАТ-ХЛОРИДНОГО РАСТВОРА ПРОИЗВОДСТВА АКЦИОНЕРНОГО ОБЩЕСТВА «КОЛЬСКАЯ ГМК» ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ СУЛЬФАТА НИКЕЛЯ

Арлтан Эрдниеви́ч Олязаев¹, Андрей Михайлович Пешков², Семён Викторович Махов³

^{1, 2, 3}АО «Кольская горно-металлургическая компания», Мончегорск, Россия

¹OlyazaevAE@kolagmk.ru

²PeshkovAM@kolagmk.ru

³MakhovSV@kolagmk.ru

Аннотация

Представлены результаты экстракции никеля из растворов никелевого производства АО «Кольская ГМК» с дальнейшим получением кристаллического сульфата никеля. В качестве экстрагента использовалась неodeкановая кислота (Versatic-10). Установлено влияние кислотности водной фазы на экстракционную способность экстрагента. В ходе лабораторных экспериментов были подобраны оптимальные параметры экстракции. При этом извлечение никеля составило 87 %. На стадии пилотных испытаний на каскаде было установлено, что отклонение от оптимальных параметров приводит к образованию III фазы, препятствующей проведению процесса экстракции. На стадии пилотных испытаний были определены параметры промывки и реэкстракции никеля и количество ступеней экстракции для каждого узла. По результатам выполненных исследований определена оптимальная технологическая схема экстракции для получения сульфата никеля, соответствующего стандарту HG/T 5919-2021, сорт I.

Ключевые слова:

сульфатно-хлоридный раствор, сульфат никеля, экстракционная конверсия, неodeкановая кислота, Versatic-10

Благодарности:

работы выполнены при поддержке АО «КГМК» в рамках исследований по теме «Оказание услуг по проведению испытаний по разработке технологии производства сульфатных солей никеля и кобальта».

Финансирование:

АО «Кольская ГМК».

Для цитирования:

Олязаев А. Э., Пешков А. М., Махов С. В. Определение режимов экстракционной конверсии никеля из сульфат-хлоридного раствора производства акционерного общества «Кольская ГМК» для получения сульфата никеля // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2025. Т. 16, № 1. С. 113–119. doi:10.37614/2949-1215.2025.16.1.021.

DETERMINING NICKEL EXTRACTION CONVERSION MODES FROM SULFATE-CHLORIDE SOLUTION PRODUCED BY KOLA MMC TO PRODUCE NICKEL SULPHATE

Arltan E. Olyazaev¹, Andrey M. Peshkov², Semen V. Makhov³

^{1, 2, 3}JSC Kola MMC, Monchegorsk, Russia

¹OlyazaevAE@kolagmk.ru

²PeshkovAM@kolagmk.ru

³MakhovSV@kolagmk.ru

Abstract

The paper presents the results of nickel extraction from nickel solutions produced by Kola MMC followed by the production of crystalline nickel sulfate. Neodecanoic acid (Versatic-10) was used as the extractant. The effect of aqueous phase acidity on the extraction capacity of the extractant was determined. Laboratory experiments revealed the optimal extraction parameters. This resulted in 87 % nickel recovery. Pilot tests on a cascade system revealed that deviations from optimal parameters lead to the formation of a third phase which complicates the extraction process. During the pilot testing, the nickel washing, stripping parameters and the number of extraction stages for each unit were determined. Based on the results of the completed studies, an optimal extraction process flowsheet was determined for producing nickel sulfate compliant with HG/T 5919-2021, Grade I.

Keywords:

sulfate-chloride solution, nickel sulfate, extraction conversion, neodecanoic acid, Versatic-10

Acknowledgments:

This work was supported by Kola MMC as part of the research project "Provision of testing services for the development of technology for the production of nickel and cobalt sulfate salts".

Funding:

Kola MMC.

For citation:

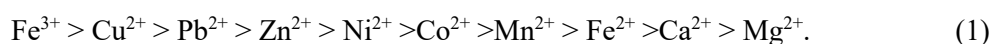
Olyazaev A. E., Peshkov A. M., Makhov S. V. Determining nickel extraction conversion modes from sulfate-chloride solution produced by Kola MMC to produce nickel sulphate // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2025. Vol. 16, No. 1. P. 113–119. doi:10.37614/2949-1215.2025.16.1.021.

Введение

Литий-ионные аккумуляторы играют важную роль в жизни современного общества. Они используются в портативных устройствах: мобильные телефоны, планшеты, ноутбуки. Помимо этого, литий-ионные аккумуляторы типа NMC являются предпочтительными материалами для активно развивающегося сектора электромобилей [1]. Одним из основных материалов, необходимых для получения данных катодных изделий, является сульфат никеля, который должен соответствовать требованиям китайского стандарта HG/T 5919-2021 [2].

Существующие электрохимические и осадительные методы получения сульфата никеля трудозатратны и недостаточно эффективны. Одними из наиболее эффективных вариантов получения чистого раствора сульфата никеля являются экстракционная очистка от примесей (Ca, Mg, Na) либо, в случае смешанных хлоридно-сульфатных растворов, конверсия данных растворов в сульфатную форму с использованием методов катионообменной экстракции. Фосфорорганические экстрагенты (P204, P507, Суапех 272) имеют низкое сродство к никелю, поэтому их используют для прямой экстракции примесей из никелевых растворов [3–7; 9]. Versatic-10 (неодекановая кислота), напротив, имеет высокие коэффициенты разделения Ni/Ca, Ni/Mg, поэтому эффективна для селективной экстракции никеля, при этом примеси кальция и магния остаются в водной фазе [3; 7; 8; 10].

Экстракцию никеля из сульфат-хлоридного раствора, состав которого представлен в табл. 1, проводили методом катионообменной экстракции с помощью экстрагента Versatic-10. Данный экстрагент имеет следующий ряд селективности (1) в порядке убывания:



Цель работы состояла в получении сульфата никеля качества, соответствующего стандарту КНР HG/T5919-2021 (сорт I) [2] (табл. 2). Получение высокочистого сульфатного раствора включает в себя три основные операции: экстракция никеля; промывка насыщенного экстракта от металлов, обладающих меньшим сродством к экстрагенту, которые перешли в органическую фазу; реэкстракция никеля, при которой металлы, находящиеся в ряду селективности (1) перед никелем, не перейдут в водную фазу.

Таблица 1

Состав сульфат-хлоридного никелевого раствора

Компонент раствора	Концентрация, г/дм ³
Ni	57,7
Co	0,00029
Na	31,2
Mg	0,496
Ca	0,168
Fe	0,0041
Cu	0,0012
Pb	<0,0001
Zn	0,0002
Mn	<0,0001
SO ₄ ²⁻	92,7
Cl ⁻	31,2

Таблица 2

Требования к составу $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ по HG/T 5919-2021, сорт I

Компонент	Массовая доля, %
Никель	$\geq 22,0$
Кобальт	$\leq 0,05$
Медь	$\leq 0,0005$
Железо	$\leq 0,0010$
Цинк	$\leq 0,0010$
Магний	$\leq 0,0030$
Марганец	$\leq 0,0010$
Кальций	$\leq 0,0050$
Натрий	$\leq 0,050$
Хром	$\leq 0,0010$
Кадмий	$\leq 0,0005$
Свинец	$\leq 0,0010$
Нерастворимый остаток	$\leq 0,010$
Общий органический углерод	$\leq 0,0010$
Магнитная фракция	$\leq 0,00001$

В проведенных исследованиях подобраны оптимальные режимы (рН водной фазы после экстракции, отношение О:В) экстракционной конверсии сульфат-хлоридного раствора никеля для получения раствора сульфата никеля, при дальнейшей выпарке и кристаллизации которого будет получен сульфат никеля требуемого состава.

Экспериментальная часть

В испытаниях использовали 42 % об. раствор экстрагента Versatic-10 производства Korperchem Technology Co. (Китай) в органическом растворителе IP Solvent 2028 (изопарафиновый, производства Idemitsu Kosan, Япония). Для приготовления активной (натриевой) формы экстрагента использовали раствор гидроксида натрия концентрацией 6–10 моль/дм³. Промывку экстракта проводили раствором серной кислоты — 2,50 моль/дм³. Для реэкстракции никеля использовали раствор серной кислоты 1,75–1,83 моль/дм³, для реэкстракции примесей и регенерации экстрагента — раствор соляной кислоты 6,00 моль/дм³. Сорбцию органики проводили с помощью активированного угля марки БАУ-А.

Лабораторные испытания проводили в лабораторном экстракторе ЭЛ-1 с объемом делительной воронки 1 л при температуре +23 °С. Для установления равновесия продолжительность операции экстракции составляла 40 мин. Для получения требуемого рН водной фазы после перемешивания осуществляли корректировку рН растворами серной кислоты либо гидроксида натрия с повторным перемешиванием. Были определены параметры для следующих этапов: экстракция; промывка экстракта от Na, Ca и Mg; реэкстракция.

Пилотные испытания проводили на экстракционной установке (рис. 1) со следующими характеристиками: объем камеры смешения 1 дм³, камеры разделения 3 дм³; площадь расслаивания 0,03 м². Экстракционный каскад оснащен блоками питания для регулировки скорости вращения турбинных мешалок в камерах смешения, что позволяет регулировать крупность эмульсии, поступающей в камеры расслаивания и влиять на площадь контакта фаз и эффективность протекания процессов массообмена. Подачу исходного никелевого раствора и реагентов в каскад осуществляли перистальтическими насосами. Перевод экстрагента в натриевую форму проводили в проточном реакторе непрерывного действия.

Результаты и обсуждение

Лабораторные испытания. На первом этапе (экстракция) было определено оптимальное значение рН рафината, при котором экстракция металлов, обладающих меньшим сродством к экстрагенту, будет минимальна. При этом следует добиться минимальной потери никеля с рафинатом.

Было проведено 3 эксперимента при $O:B = 2$ с различным значением pH: 5,5; 6,0 и 6,5. При повышении pH наблюдался рост коэффициента распределения (D) никеля с 1,49 до 10,10. Однако при pH 6,5 возникала третья фаза в виде студенистого осадка на границе раздела фаз (рис. 2). Значение pH 5,8–6,0 было признано оптимальным для последующего проведения пилотных испытаний. При данных значениях кислотности рафината коэффициент распределения (D_{Ni}) никеля составляет 7, степень экстракции — 87,58 %. Также при данных параметрах наблюдается высокий коэффициент разделения $\beta(Ni/(Ca + Mg)) = 118$. Концентрация Ca и Mg в экстракте составила 0,003 г/дм³. Концентрация натрия в экстракте была на порядок выше и составила 0,042 г/дм³.



Рис. 1. Экстракционная установка для конверсии хлорид-сульфатного никелевого раствора



Рис. 2. Третья фаза на границе раздела фаз при экстракции никеля при pH = 6,5

На следующем этапе подбирали параметры промывки экстракта от Ca, Mg и Na. Промывку экстракта проводили серной кислотой. Расчетное значение $O:B$ для удаления примесных металлов составило 40. pH водной фазы варьировали в диапазоне от 4 до 6. Оптимальный диапазон значений pH, обеспечивающий глубокую очистку экстракта от примесей, — 5,2–5,6. При данных параметрах концентрация Na, Mg в экстракте составила $\leq 0,001$ г/дм³, а концентрация Ca — 0,003 г/дм³.

Реэкстракцию никеля из промытого экстракта проводили растворами серной кислоты с концентрацией 1,75–1,83 моль/дм³ при $O:B = 4,8$ –5,0. pH реэкстракта варьировали в диапазоне от 3 до 4,5. Оптимальное значение pH лежит в диапазоне 4,2–4,40, концентрация примесей Fe, Cu, Co в реэкстракте при данных параметрах минимальна. При этом более 95 % никеля было извлечено из органической фазы. Для регенерации экстрагента использовали соляную кислоту при значении $O:B = 10$.

Пилотные испытания. Разработана схема экстракционной конверсии никеля (рис. 3). По данной схеме отрабатывались параметры экстракционной конверсии никеля на каскаде экстракторов (см. рис. 1), а также была наработана партия никелевого реэкстракта для получения кристаллического сульфата никеля.

Экстракционный каскад включает в себя 5 основных узлов: омыление экстрагента (колба Бунзена), экстракция никеля, кислотная промывка экстракта, реэкстракция никеля и регенерация экстрагента.

При запуске каскада экстракции отношение $O:B$ было установлено на уровне 1,3 и по мере выхода каскада на рабочий режим повышалось до требуемого значения pH. Значение pH рабочего режима составило 5,6–5,8. При более высоком значении pH выпадала третья фаза, которая препятствовала разделению водной и органической фаз, что приводило к уносу органической фазы с рафинатом. Значение $O:B$ вышло на уровень 1,5–1,6.

Промывку экстракта осуществляли серной кислотой 2,5 моль/дм³. $O:B$ при запуске было установлено на уровне 40. pH промывной кислоты после выхода на рабочий режим составил 5,75–5,86.

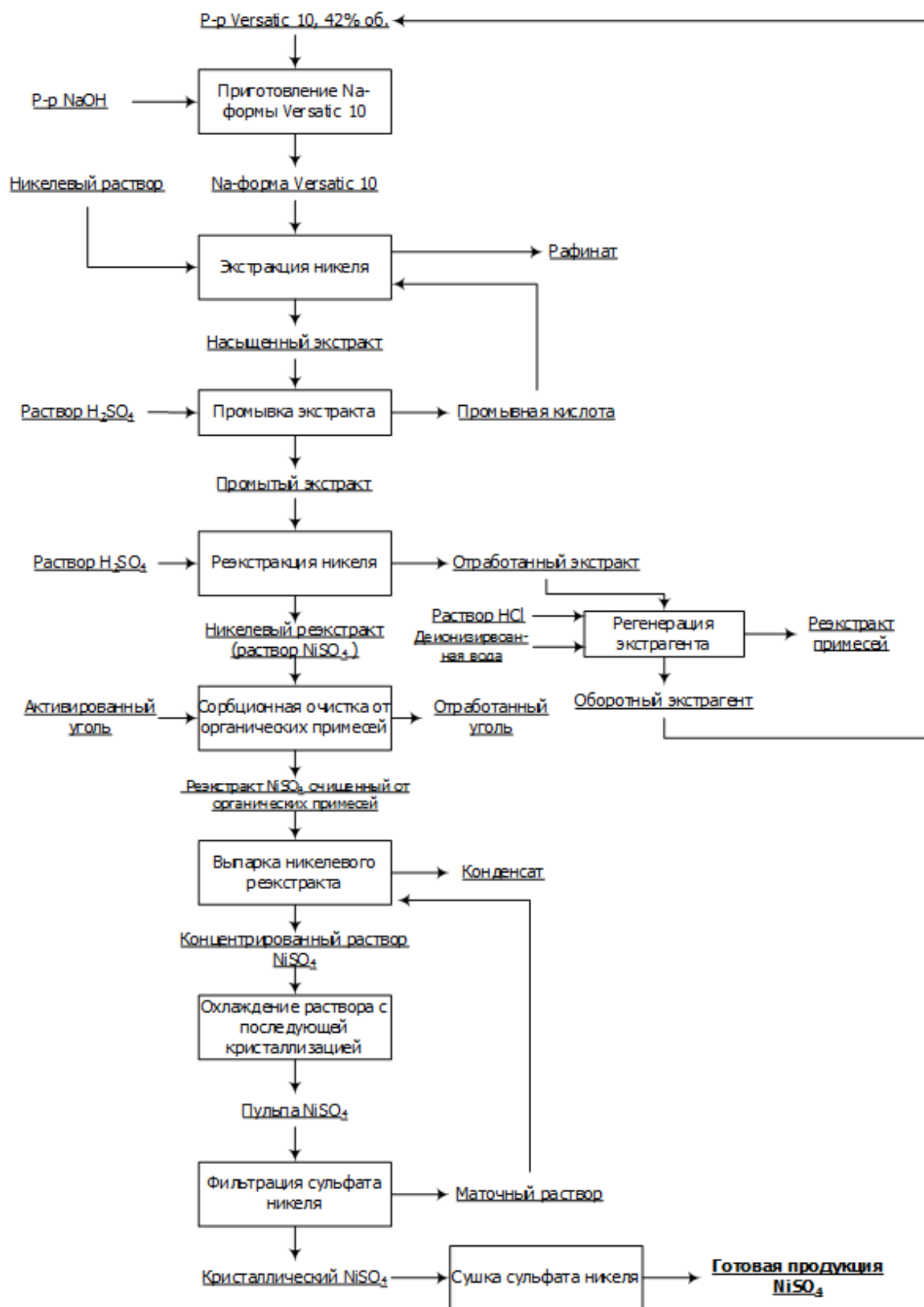


Рис. 3. Технологическая схема производства кристаллического сульфата никеля

Промывная кислота из узла промывки возвращалась в узел основной экстракции для уменьшения потерь никеля.

Реэкстракцию никеля осуществляли серной кислотой 1,75–1,83 моль/дм³. На рабочем режиме О:В составило 3,5–3,7, pH реэкстракта — 4,41.

Регенерацию экстрагента проводили соляной кислотой в трех экстракторах при О:В = 10. Затем перед возвратом экстрагента на узел омыления проводили промывку экстрагента от хлор-ионов с помощью деионизированной воды.

Для очистки от органических веществ наработанную партию реэкстракта направляли на сорбционную колонну с активированным углем. Очищенный реэкстракт выпаривали до концентрации 220 г/дм³ по никелю, затем охлаждали до 35 °С. Выделившиеся кристаллы сульфата никеля фильтровали под вакуумом на нутч-филт্রে. Кристаллы NiSO₄·7H₂O сушили при комнатной температуре в течение 24 ч. Состав полученной соли представлен в табл. 3.

Таблица 3

Состав образца сульфата никеля NiSO₄·7H₂O и требования стандарта HG/T5919-2021, сорт I

Компонент	Массовая доля, %	
	HG/T5919-2021, сорт I	Образец NiSO ₄ ·7H ₂ O
Никель	≥22,0	≥20,80
Кобальт	≤0,05	0,00003
Медь	≤0,0005	<0,00005
Железо	≤0,0010	0,00017
Цинк	≤0,0010	0,00016
Магний	≤0,0030	0,00020
Марганец	≤0,0010	<0,00005
Кальций	≤0,0050	0,00009
Натрий	≤0,050	0,00021
Хром	≤0,0010	<0,00005
Кадмий	≤0,0005	<0,00002
Свинец	≤0,0010	<0,00005
Нерастворимый остаток	≤0,010	<0,005

Заключение

Исследована экстракция никеля с использованием экстрагента Versatic-10, 42 об. % из сульфатно-хлоридного раствора на стадии лабораторных экспериментов. Проведены пилотные испытания по конверсии смешанного хлоридно-сульфатного никелевого раствора в сульфатный никелевый раствор, содержащий минимальное количество примесей, на экстракционной установке непрерывного действия. В ходе пилотных испытаний при выходе на рабочий режим pH на стадии экстракции составил 5,75–5,86. На стадии промывки экстракта от Ca и Mg и реэкстракции рабочее значение pH составило 5,75–5,86 и 4,2–4,40 соответственно.

Получен раствор сульфата никеля, содержащий 1,83 моль/л Ni с остаточным содержанием примесей Ca, Mg, Fe менее 0,002 г/дм³. После сорбционной очистки, выпарки и кристаллизации получен высокочистый 7-водный сульфат никеля с содержанием примесей на порядок ниже, чем указано в требованиях стандарта HG/T5919-2021, сорт I.

Список источников

1. Ghassan Zubi, Rodolfo Dufo-Lopez. The lithium-ion battery: State of the art and future perspectives // Renewable and Sustainable Energy Reviews 2018. Vol. 89. P. 292–308.
2. HG/T 5919-2021 – 2022, Nickel sulfate for battery materials, Chemical Industry Standard of the people's Republic of China. P. 11.
3. Alexandre Silva Guimaraes, Priscila Siqueira da Silva. Purification of nickel from multicomponent aqueous sulfuric solutions by synergistic solvent extraction using Cyanex 272 and Versatic 10 // Hydrometallurgy. 2014. Vol. 150. P. 173–177.

4. Isadora R. Rodrigues, Clio Deferm. Separation of cobalt and nickel via solvent extraction with Cyanex-272: Batch experiments and comparison of mixer-settlers and an agitated column as contactors for continuous counter-current extraction // *Separation and Purification Technology*. 2022. Vol. 296. P. 10.
5. Voropanova L. A., Pukhova V. P. Extraction of copper, cobalt and nickel ions from aqueous solutions by extractant CYANEX 272 // *Journal of Mining Institute*. 2018. Vol. 233. P. 498–505.
6. Mingjun Rao, Tao Zhang. Solvent Extraction of Ni and Co from the Phosphoric Acid Leaching Solution of Laterite Ore by P204 and P507 // *Metals*. 2020. Vol. 545. P. 14.
7. Adriana Johanny Murcia Santanilla, Paula Aliprandini. Structure investigation for nickel and cobalt complexes formed during solvent extraction with the extractants Cyanex 272, Versatic 10 and their mixtures // *Minerals Engineering*. 2021. Vol. 160. P. 10.
8. Sung-Ho Joo, Dong ju Shin. Selective extraction of nickel from cobalt, manganese and lithium in pretreated leach liquors of ternary cathode material of spent lithium-ion batteries using synergism caused by Versatic 10 acid and LIX 84-I // *Hydrometallurgy*. 2016. Vol. 159. P. 65–74.
9. Dyakova L. V., Kasikov A. G., Jeleznova M. V. Using liquid extraction to clean JSC “Kola MMC” nickel production solutions from impurities // *Izvestiya. Non-Ferrous Metallurgy*. 2022. Vol. 28 (2). P. 16–24.
10. Kasikov A. G., Dyakova L. V., Khomchenko O.A. Extraction technology for producing nickel sulfate from solutions of nickel production at “Kola MMC” // *Khimicheskaya tekhnologiya*. 2021. Vol. 22. P. 30–35.

References

1. Ghassan Zubi, Rodolfo Dufo-Lopez. The lithium-ion battery: State of the art and future perspectives. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2018, Vol. 89, pp. 292–308.
2. HG/T 5919-2021 – 2022, Nickel sulfate for battery materials, Chemical Industry Standard of the people’s Republic of China, p. 11.
3. Alexandre Silva Guimaraes, Priscila Siqueira da Silva. Purification of nickel from multicomponent aqueous sulfuric solutions by synergistic solvent extraction using Cyanex 272 and Versatic 10. *Hydrometallurgy*, 2014, Vol. 150, pp. 173–177.
4. Isadora R. Rodrigues, Clio Deferm. Separation of cobalt and nickel via solvent extraction with Cyanex-272: Batch experiments and comparison of mixer-settlers and an agitated column as contactors for continuous counter-current extraction. *Separation and Purification Technology*, 2022, Vol. 296, p. 10.
5. Voropanova L. A., Pukhova V. P. Extraction of copper, cobalt and nickel ions from aqueous solutions by extractant CYANEX 272. *Journal of Mining Institute*, 2018, Vol. 233, pp. 498–505.
6. Mingjun Rao, Tao Zhang. Solvent Extraction of Ni and Co from the Phosphoric Acid Leaching Solution of Laterite Ore by P204 and P507. *Metals*, 2020, Vol. 545, p. 14.
7. Adriana Johanny Murcia Santanilla, Paula Aliprandini. Structure investigation for nickel and cobalt complexes formed during solvent extraction with the extractants Cyanex 272, Versatic 10 and their mixtures. *Minerals Engineering*, 2021, Vol. 160, p. 10.
8. Sung-Ho Joo, Dong ju Shin. Selective extraction of nickel from cobalt, manganese and lithium in pretreated leach liquors of ternary cathode material of spent lithium-ion batteries using synergism caused by Versatic 10 acid and LIX 84-I. *Hydrometallurgy*, 2016, Vol. 159, pp. 65–74.
9. Dyakova L. V., Kasikov A. G., Jeleznova M. V. Using liquid extraction to clean JSC “Kola MMC” nickel production solutions from impurities. *Izvestiya. Non-Ferrous Metallurgy*, 2022, Vol. 28 (2), pp. 16–24. (In Russ.).
10. Kasikov A. G., Dyakova L. V., Khomchenko O. A. Extraction technology for producing nickel sulfate from solutions of nickel production at “Kola MMC”. *Khimicheskaya tekhnologiya*, 2021, Vol. 22, pp. 30–35. (In Russ.).

Информация об авторах

А. Э. Олязаев — технолог лаборатории гидрометаллургии;

А. М. Пешков — главный специалист лаборатории гидрометаллургии;

С. В. Махов — кандидат химических наук, начальник лаборатории гидрометаллургии.

Information about the authors

A. E. Olyazaev — Technologist, Hydrometallurgy Laboratory;

A. M. Peshkov — Chief Specialist, Hydrometallurgy Laboratory;

S. V. Makhov — PhD, Head of the Hydrometallurgy Laboratory.

Статья поступила в редакцию 01.09.2025; одобрена после рецензирования 22.09.2025; принята к публикации 30.09.2025.
The article was submitted 01.09.2025; approved after reviewing 22.09.2025; accepted for publication 30.09.2025.