

Научная статья
УДК 66.06
doi:10.37614/2949-1215.2025.16.4.026

ЭКСТРАКЦИЯ ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ АММОНИЕВЫМИ СОЛЯМИ ФОСФОРОРГАНИЧЕСКИХ КИСЛОТ

**Елена Алексеевна Скуратова¹, Елена Олеговна Королева², Ольга Викторовна Юрасова³,
Алексей Викторович Терешенков⁴, Нина Владимировна Петрикова⁵**

^{1–5}Акционерное общество «Государственный научно-исследовательский и проектный институт редкометаллической промышленности «Гиредмет» имени Н. П. Сажина, Москва, Россия

¹EASkuratova@rosatom.ru, <https://orcid.org/0009-0003-1739-9214>

²koroleva.elena.olegovna@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-0527-1358>

³OYurasova@rosatom.ru

⁴AViTereshenkov@rosatom.ru

⁵NiVPetrikova@rosatom.ru

Аннотация

В работе исследована экстракция цветных металлов (никель, кобальт, марганец) из смешанных сернокислых растворов. В качестве экстрагентов рассмотрены Д2ЭГФК и Суанех 272. Установлено, что оптимальная степень омыления для Д2ЭГФК не превышает 10 %, а для Суанех 272 — 25 %. Определено, что минимально необходимое значение pH ≥ 3 . При экстракции в оптимальных условиях возможно достижение следующих коэффициентов разделения — $\beta_{Mn/Co} = 4$, $\beta_{Mn/Ni} = 180$, $\beta_{Co/Ni} = 40$.

Ключевые слова:

жидкостная экстракция, кобальт, никель, марганец, Д2ЭГФК, Суанех 272

Благодарности:

авторы статьи выражают благодарность ИАСЦ АО «Гиредмет» за проведение физико-химических анализов.

Для цитирования:

Скуратова Е. А., Королева Е. О., Юрасова О. В., Терешенков А. В., Петрикова Н. В. Экстракция цветных металлов аммониевыми солями фосфорорганических кислот // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2025. Т. 16, № 4. С. 137–141. doi:10.37614/2949-1215.2025.16.4.026.

Original article

EXTRACTION OF NON-FERROUS METALS USING AMMONIUM SALTS OF ORGANOPHOSPHORUS ACIDS

Elena A. Skuratova¹, Elena O. Koroleva², Olga V. Yurasova³, Aleksey V. Tereshenkov⁴, Nina V. Petrikova⁵

^{1–5}Sazhin Giredmet JSC, Moscow, Russia

¹EASkuratova@rosatom.ru, <https://orcid.org/0009-0003-1739-9214>

²koroleva.elena.olegovna@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-0527-1358>

³OYurasova@rosatom.ru

⁴AViTereshenkov@rosatom.ru

⁵NiVPetrikova@rosatom.ru

Abstract

The paper studies the extraction of non-ferrous metals (nickel, cobalt, manganese) from mixed sulfuric acid solutions. D2EHP and Cyanex 272 are considered as extractants. It is established that the optimal degree of saponification for D2EHP does not exceed 10 %, and for Cyanex 272 — 25 %. It is determined that the minimum required pH ≥ 3 . During extraction under optimal conditions, it is possible to achieve the following separation factors — $\beta_{Mn/Co} = 4$, $\beta_{Mn/Ni} = 180$, $\beta_{Co/Ni} = 40$.

Keywords:

liquid-liquid extraction, cobalt, nickel, manganese, D2EHPA, Cyanex 272

Acknowledgments:

the authors of the article express their gratitude to the Analytical Center of JSC Giredmet for conducting physical and chemical analyses.

For citation:

Skuratova E. A., Koroleva E. O., Yurasova O. V., Tereshenkov A. V., Petrikova N. V. Extraction of non-ferrous metals using ammonium salts of organophosphorus acids // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2025. Vol. 16, No. 4. P. 137–141. doi:10.37614/2949-1215.2025.16.4.026.

Введение

Кобальт и никель имеют широкое применение в различных сферах, включающих электронику, аэрокосмическую промышленность и производство аккумуляторов [1]. Это создает необходимость в разработке селективных гидрометаллургических методов извлечения и разделения этих металлов.

Для разделения кобальта и никеля, а также отделение их от примесей широко используются метод жидкостной экстракции. Преимуществами экстракции являются непрерывность процесса, высокая селективность, высокая степень очистки, возможность полной автоматизации процесса.

В работах [2, 3] показано, что Д2ЭГФК, РС-88А и Суанех 272 успешно применяются для экстракции кобальта и никеля. Однако стоит отметить, что значительно большие коэффициенты разделения наблюдается при использовании фосфиновых кислот, что подтверждено авторами работы [4]. Особое внимание уделяется тому, что бис-(2,4,4-триметилпентил) фосфиновая кислота (Суанех 272) Суанех 272 эффективна для разделения кобальта и никеля, причем в органическую фазу извлекается кобальт [5]. В условиях совместного нахождения металлов в растворе кобальт извлекается эффективнее, по сравнению с растворами, содержащими только кобальт. По-видимому, лучший коэффициент разделения обусловлен образованием более сильной координационной связи экстрагента с ионом кобальта. Кроме того, применение Суанех 272 позволяет селективно извлечь кобальт, никель и марганец из растворов, помимо этого, система быстро расслаивается, без образования межфазных эмульсий [6].

Целью настоящей работы является изучение экстракции цветных металлов фосфорорганическими кислотами из растворов, содержащих кобальт, никель, марганец.

Результаты исследований

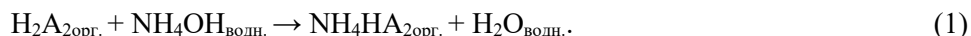
В настоящей работе была исследована возможность экстракционного разделения цветных металлов (кобальт, никель и марганец) промышленными экстрагентами — 30 %-й ди-2-этилгексилфосфорной кислотой (Д2ЭГФК) и 50-й бис-(2,4,4-триметилпентил) фосфиновой кислотой (Суанех 272). В качестве разбавителя использовался керосин. Д2ЭГФК предварительно очищали от примесей М2ЭГФК.

Исследования проводили на модельных сернокислых растворах сложного солевого состава, содержащих по 0,03 М каждого элемента из списка — Ni, Cu, Mn, (Cu). Соотношение органической фазы к водной составляло 1:1.

Анализ содержания металлов в исследуемых растворах проводили оптической эмиссионной спектрометрией с индуктивно связанной плазмой на установке iCAP 6300 (Thermo Fisher Scientific) по ГОСТ 4465-2016 в ИАСЦ АО «Гиредмет». Концентрацию экстрагента определяли потенциометрическим титрованием на лабораторном рН-метре (рН-410).

На первом этапе работы была изучена кинетика экстракции цветных металлов Д2ЭГФК и Суанех 272. Установлено, что независимо от извлекаемого элемента (никель, кобальт или марганец) время наступления равновесия в системе с Д2ЭГФК не превышает 15 мин, а с Суанех 272 не превышает 10 мин. Увеличение времени контакта фаз до 6 ч не приводит к росту концентрации металлов в органической фазе.

Известно, что емкость фосфорорганических кислот можно повышать за счет их омыления [7]. Данную операцию проводили водным раствором аммиака («Х.Ч.» ГОСТ 3760-79), его содержание изменяли от 0 до 30 моль. %. Согласно литературным данным реакция омыления (1) может быть описана уравнением [7]:



Установлено, что в процессе омыления увеличивается вязкость экстрагента — как Д2ЭГФК, так и Суанех 272, что вероятно связано с их пересыщением. Кроме того, наблюдается образование межфазных осадков при повышении степени омыления: для Д2ЭГФК $\geq 10\%$, для Суанех 272 $\geq 25\%$.

При экстракции из смешанных сернокислых растворов раствором Д2ЭГФК в органическую фазу в первую очередь извлекается марганец. При омылении Д2ЭГФК коэффициент распределения марганца увеличивается более чем в 10 раз (рис. 1).

Методом насыщения была изучена емкость экстрагента. Установлено, что в неомыленной форме емкость Д2ЭГФК не превышает 3 г/л, а при повышении степени омыления до 10 % емкость по целевому

металлу увеличивается до 8 г/л. Присутствующие в растворе цветные металлы извлекаются в органическую фазу в следующей последовательности: $Mn > Cu > Co > Ni$ (рис. 1). Коэффициенты разделения резко возрастают с увеличением содержания омыленной фракции экстрагента ($\beta_{Mn/Co} \geq 18$).

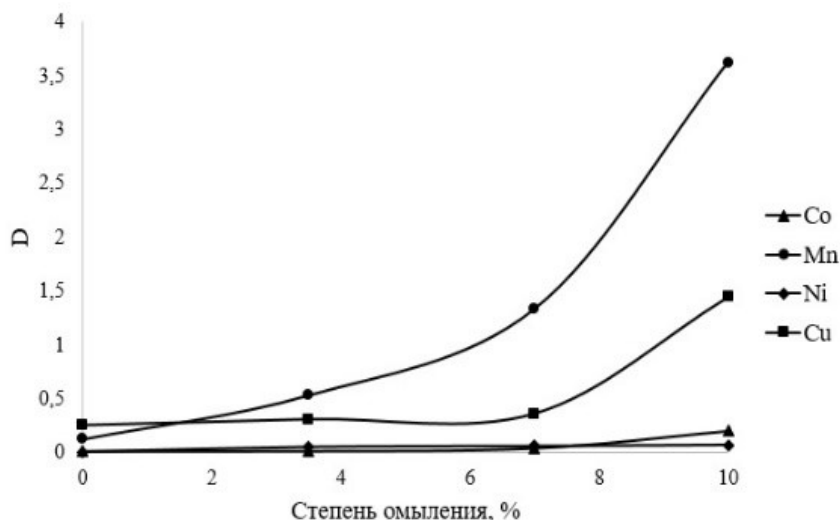


Рис. 1. Зависимость коэффициента распределения цветных металлов от степени омыления Д2ЭГФК при экстракции из сернокислых растворов

Отмечено, что омыление Д2ЭГФК не оказывает существенного влияния на эффективность экстракции кобальта и никеля (рис. 1) — на всем диапазоне исследований их извлечение в экстрагент не превышает 5 %.

Аналогичный эксперимент был проведен для Суапех 272. При экстракции из смешанных сернокислых растворов раствором Суапех 272 в керосине в органическую фазу в первую очередь извлекается марганец. При омылении Суапех 272 коэффициент распределения цветных металлов увеличивается в разы (рис. 2), как и в случае с Д2ЭГФК, причем марганец экстрагируется эффективнее, чем кобальт и никель.

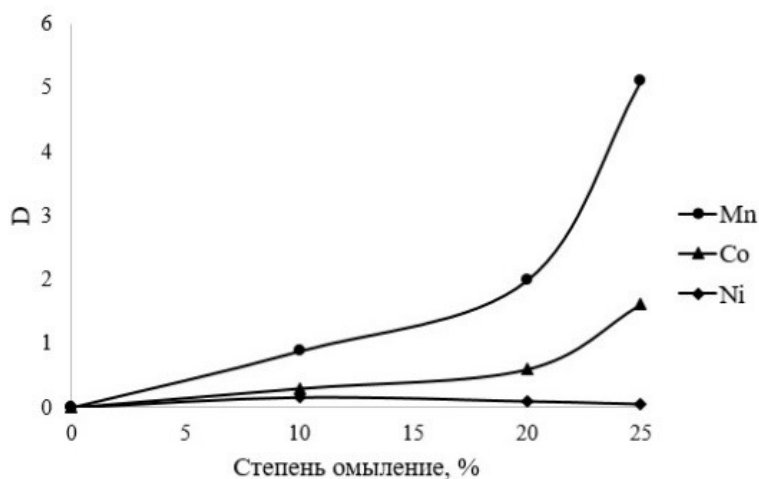


Рис. 2. Зависимость коэффициента распределения цветных металлов от степени омыления Суапех 272 при экстракции из сернокислых растворов

Коэффициенты распределения цветных металлов сильно зависят от содержания кислоты в исходной водной фазе (рис. 3).

Установлено, что с ростом pH увеличиваются коэффициенты распределения цветных металлов, что хорошо согласуется с литературными данными [8]. Причем марганец экстрагируется лучше, чем кобальт и никель. Лучшее извлечение цветных металлов наблюдается при $\text{pH} \geq 3$. Присутствующие в растворе цветные металлы извлекаются в органическую фазу в следующей последовательности: $\text{Mn} > \text{Co} \gg \text{Ni}$. При экстракции цветных металлов из смешанных сульфатных растворов в Cyanex 272 в оптимальных условиях возможно достижение достаточно высоких коэффициентов разделения — $\beta_{\text{Mn/Co}} = 4,5$, $\beta_{\text{Mn/Ni}} = 180$, $\beta_{\text{Co/Ni}} = 40$, что может быть использовано в технологии извлечения и разделения цветных металлов.

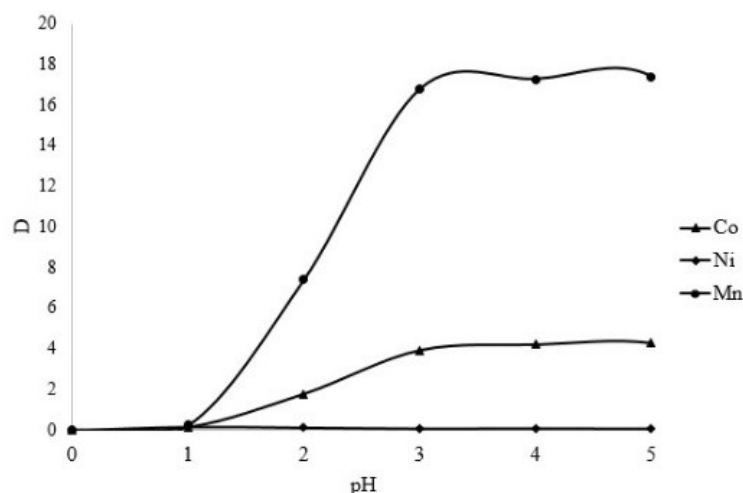


Рис. 3. Зависимость коэффициента распределения цветных металлов от значения pH исходной водной при экстракции цветных металлов из сернокислых растворов омыленным Cyanex 272

Выводы

Исследована экстракция марганца, кобальта и никеля из смешанных сернокислых растворов аммониевыми солями фосфорорганических кислот. Установлено, что время наступления равновесия в системе с Д2ЭГФК и в системе с Cyanex 272 не превышает 15 и 10 мин соответственно. Определено, что оптимальная степень омыления экстрагентов не должна превышать для Д2ЭГФК 10 %, а для Cyanex 272 — 25 %. Определены коэффициенты разделения цветных металлов: при экстракции Д2ЭГФК $\beta_{\text{Mn/Co, Ni}} \geq 18$, а при экстракции Cyanex 272 в оптимальных условиях $\beta_{\text{Mn/Co}} = 4,5$, $\beta_{\text{Mn/Ni}} = 180$, $\beta_{\text{Co/Ni}} = 40$. Показано, что эффективная экстракция Cyanex 272 цветных металлов из смеси их растворов наблюдается при значении $\text{pH} \geq 3$. Сделан вывод о перспективности применения экстрагентов в технологии извлечения и разделения цветных металлов.

Список источников

1. Davis J. R. Nickel, Cobalt, and Their Alloys. ASM specialty handbook. ASM International, 2000. 442 p.
2. Stoyanov E. S. Composition and structure of mixed micelles formed in nickel and cobalt extracts by di(2-ethylhexil) phosphoric acid and their influence on the Co/Ni separation factor // Proc. Int. Solv. Extr. Conf. ISEC'93. York. 1993. PP. 1720–1727
3. Gupta B., Tandor S. N., Beep A. Extraction of Co and Ni from spent catalysts using Cyanex 923 // Proc. Int. Solv. Extr. Conf. ISEC'02. Capetown. 2002. PP. 793–798
4. Tait B. K. Countercurrent tests on Cyanex 302 and Cyanex 272 on Co-Ni separation // Proc. Int. Solv. Extr. Conf. ISEC'02. Cape Town, South Africa. 2002, PP. 1303–1309
5. Maljkovic D., Lenhard Z. The effect of organophosphoric extractant concentration and initial phase volume ratio on cobalt and nickel extraction // Proc. Int. Solv. Extr. Conf. ISEC'02. Cape Town, South Africa. 2002. PP. 982–986
6. Юрасова О. В., Королева Е. О., Скуратова Е. А., Иванова А. В., Петрикова Н. В., Федоренко Н. Р. Извлечение кобальта, никеля и марганца из растворов переработки отработанных литийионных аккумуляторов экстракционными методами // Успехи в химии и химической технологии. 2023. XXXVII. № 17. Р. 54–57.
7. Поляков Е. Г. Металлургия редкоземельных металлов / Е. Г. Поляков, А. В. Нечаев, А. В. Смирнов. М.: Металлургиздат. 2018. 732 с.
8. Voropanova L. A., Pukhova V. P. Extraction of copper, cobalt and nickel ions from aqueous solutions by extractant Cyanex 272 // Записки Горного института. 2018.

References

1. Davis J. R. Nickel, Cobalt, and Their Alloys. ASM specialty handbook. ASM International, 2000. 442 p.
2. Stoyanov E. S. Composition and structure of mixed micelles formed in nickel and cobalt extracts by di(2-ethylhexil) phosphoric acid and their influence on the Co/Ni separation factor. Proc. Int.Solv. Extr. Conf. ISEC'93. York. 1993. PP. 1720–1727
3. Gupta B., Tandor S. N., Beep A. Extraction of Co and Ni from spent catalysts using Cyanex 923. Proc. Int. Solv. Extr. Conf. ISEC'02. Capetown. 2002. PP. 793–798
4. Tait B. K. Countercurrent tests on Cyanex 302 and Cyanex 272 on Co-Ni separation. Proc. Int. Solv. Extr. Conf. ISEC'02. Cape Town, South Africa. 2002. PP. 1303–1309
5. Maljkovich D., Lenhard Z. The effect of organophosphoric extractant concentration and initial phase volume ratio on cobalt and nickel extraction. Proc. Int.Solv.Extr.Conf. ISEC'02. Cape Town, South Africa. 2002. PP. 982–986
6. Yurasova O. V., Koroleva E. O., Skuratova E. A., Ivanova A. V., Petrikova N. V., Fedorenko N. R. Izvlechenie kobal'ta, nikelja i marganca iz rastvorov pererabotki otrabotannyh litijionnyh akkumuljatorov jekstrakcionnymi metodami [Extraction of kobalta, nickel and manganese from waste processing of processed lithium batteries by extraction methods]. *Uspehi v himii i himicheskoj tehnologii*. [Advances in Chemistry and Chemical Engineering]. 2023. XXXVII, № 17. P. 54–57.
7. Polyakov E. G. Metallurgiya redkozemel'nyh metallov [Rare earth metallurgy] Polyakov E. G., Nechaev A. V., Smirnov A. V. M.: Metallurgizdat. 2018. 732 p.
8. Voropanova L. A., Pukhova V. P. Extraction of copper, cobalt and nickel ions from aqueous solutions by extractant Cyanex 272. *Zapisky Gornogo Instituta* [Notes of the Mining Institute]. 2018.

Информация об авторах

Е. А. Скуратова — младший научный сотрудник;
Е. О. Королева — младший научный сотрудник;
О. В. Юрасова — кандидат технических наук, начальник лаборатории;
А. В. Терешенков — научный сотрудник;
Н. В. Петрикова — старший научный сотрудник.

Information about the authors

E. A. Skuratova — Junior Researcher;
E. O. Koroleva — Junior Researcher;
O. V. Yurasova — PhD (Engineering), Head of the Laboratory;
A. V. Tereshenkov — Researcher;
N. V. Petrikova — Senior Researcher.

Статья поступила в редакцию 16.06.2025; одобрена после рецензирования 25.08.2025; принята к публикации 27.08.2025.
The article was submitted 16.06.2025; approved after reviewing 25.08.2025; accepted for publication 27.08.2025.