

УДК 622.7

**ИЗУЧЕНИЕ И ОПТИМИЗАЦИЯ МЕХАНИЗМА ПРОТЕКАНИЯ
РЕАКЦИИ СИНТЕЗА ОКСАЛАТА НИКЕЛЯ
ИЗ ЛАТЕРИТНОЙ НИКЕЛЕВОЙ РУДЫ**

Сурианти¹, К. С. Ванга², В. Астути³, И. Пердана⁴, Х. Т. Б. М. Петрус⁴

¹Университет Даяну Ихсануддина,

E-mail: surianti@unidayan.ac.id, г. Баубау, Индонезия

²Католический университет Парахьянгана,

E-mail: kcwanta@unpar.ac.id, 40141, г. Бандунг, Индонезия

³Национальное агентство исследований и инноваций (BRIN),

E-mail: widi.mineral@gmail.com, 35361, г. Танджунгпинанг, Индонезия

⁴Университет Гаджа Мада,

E-mail: bayupetrus@ugm.ac.id, 55281, г. Джокьякарта, Индонезия

Рассмотрен синтез оксалата никеля из экстрагирующего раствора никелевого латерита с помощью метода осаждения двух реагентов: карбоната натрия и щавелевой кислоты. Результаты испытаний позволили определить наиболее подходящие условия для синтеза оксалата никеля. Методом поверхности отклика определен количественный состав осадка. Показано, что подход на основе модели Аврами является более эффективным по сравнению с интегральной моделью первого порядка. В ходе изучения механизма протекания реакции определена энергия активации.

Оксалат никеля, осаждение, щавелевая кислота, оптимизация, механизм протекания реакции

DOI: 10.15372/FTPRPI20220315

Никель — химический элемент, относящийся к группе металлов, широко применяется в различных промышленных отраслях, таких как металлургия, производство аккумуляторов и катализаторов, при гальваническом нанесении покрытий и т. д. [1–3]. Использование никеля обусловлено его свойствами, а именно сопротивляемостью коррозии, окислению, воздействию высоких температур и т. д. [2–5]. Никель может быть получен из источников двух видов: первичных (никелевая руда) и вторичных (использованные аккумуляторы, катализаторы и т. д.). Извлечение никеля может быть выполнено в ходе гидрометаллургического процесса [6–12], в рамках которого никель, как и другие металлы, растворяется, например, в кислоте. Такой экстрагирующий раствор является неочищенным, в нем содержится несколько элементов, относящихся к группе металлов. Для получения промежуточного продукта, содержащего металлы с высокой степенью чистоты, необходим процесс очистки. Промежуточные продукты на основе никеля — сульфат никеля, хлорид никеля, гидроксид никеля, оксалат никеля — могут быть использованы в перерабатывающей промышленности.

В настоящей работе в качестве синтезируемого промежуточного продукта рассмотрен оксалат никеля, широко применяемый в виде сырьевого или вспомогательного материала при производстве конденсаторов высокой емкости и аккумуляторов [13, 14]. Синтез данного вещества может быть выполнен с помощью метода осаждения, в котором как осаждающий реагент выступает щавелевая кислота.

В большинстве работ, рассматривающих процесс осаждения, использован синтетический раствор, что приводит к образованию продукта высокой чистоты. В данной работе в качестве прекурсионного раствора применялся экстрагирующий раствор латеритной никелевой руды, который обычно содержит такие металлы, как Fe, Ni, Co, Mg, Mn, Al, Cr и т. д. [15–17]. Для получения оксалата никеля с высокой чистотой необходимо точно выполнять условия процесса осаждения. Первым является постадийное осаждение: сначала с помощью карбоната натрия для удаления железосодержащих загрязнителей, затем с помощью щавелевой кислоты. Второе условие, влияющее на степень осаждения, — температура.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Латеритная никелевая руда — основной сырьевой материал, который получен из района Помалаа, расположенного в провинции Юго-Восточный Сулавеси, Индонезия. Материал исследован с помощью рентгеновской флуоресценции (лаборатория Ditek Jaya, дифрактометр Panalytical type Xpert3 Powder) и рентгеновской дифракции (лаборатория МТИ, дифрактометр Pan Analytical type Epsilon 3 Series). Результаты анализа следующие: весовая доля Fe 80.637%; Si — 5.148; Al — 4.953; Ni — 2.652; Cr — 2.512; Mn — 1.374; Mg — 1.286; другие — 1.439% (рис. 1).

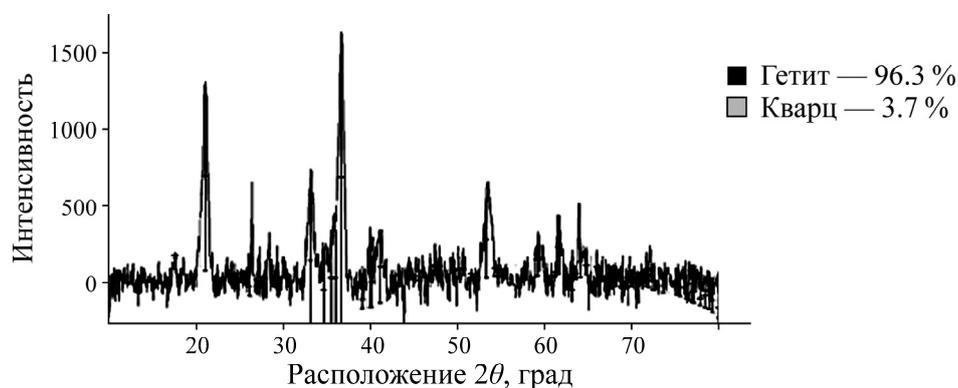


Рис. 1. Результаты анализа рентгеновской дифракцией латеритной никелевой руды из района Помалаа [18]

Металлы, содержащиеся в образце руды, экстрагированы одномолярным раствором серной кислоты (H_2SO_4) с целью получения прекурсионного раствора для синтеза оксалата никеля. Подготовка прекурсионного раствора осуществлялась с помощью установки, состоящей из колбы с тройным горлышком объемом 500 мл, миксера, термометра и конденсатора. Процесс экстракции выполнялся в течение четырех часов при 90°C . Полученный раствор проанализирован на содержание металлов с помощью атомно-абсорбционного спектрофотометра (лаборатория МТИ, спектрофотометр Shimadzu A6000). Результаты анализа следующие, частей/млн: содержание Fe — 13.109; Ni — 19.800; Mn — 2.560; Co — 53.710. Для синтеза оксалата никеля в качестве осаждающих реагентов использовались карбонат натрия (Na_2CO_3) 99.9% чистоты и щавелевая кислота ($\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$) 99.5% чистоты, поставленные компанией Merck. Все химические вещества растворились в дистиллированной воде.

Оксалат никеля синтезирован за две стадии осаждения. В ходе первой стадии выщелачивания латеритной никелевой руды одномолярным раствором серной кислоты удалялся с помощью карбоната натрия основной загрязняющий элемент — железо. На второй стадии в полученный раствор добавлялась щавелевая кислота как осаждающий реагент.

На первой стадии осаждения 100 мл прекурсионного раствора перемешано с одномолярным раствором карбоната натрия до достижения определенного значения рН, изменяющегося в диапазоне 3–6. В течение процесса осаждения образуются вещества в двух фазовых состояниях: жидком (раствор) и твердом (осадок). Разделение этих веществ друг от друга выполнялось с помощью фильтрации. Фильтрат (раствор, очищенный от осадка) перешел во вторую стадию, где в него добавлялась щавелевая кислота. Твердое вещество (осадок) высушено в печи при 100 °С и проанализировано методами рентгеновской флуоресценции и дифракции.

На второй стадии фильтрат объемом 200 мл помещался в колбу с тройным горлышком и перемешивался при скорости 50 об/мин с одновременным нагреванием до температур 50, 70 и 90 °С. Затем в фильтрат добавлялся 0.5-молярный раствор щавелевой кислоты до достижения значения рН 1.5; 2 и 2.5. Отбор проб из раствора осуществлялся спустя 15, 30, 60, 90 и 120 мин. Пробы отфильтровывались для отделения раствора от осадка. Раствор анализировался атомно-абсорбционным спектрофотометром, а осадок — методами рентгеновской флуоресценции и дифракции.

Для получения оптимальных осадков никеля, марганца и кобальта использовался метод поверхности отклика, который является статистическим методом оптимизации на основе количественных экспериментальных данных, подходящих для получения определяющих уравнений и решения многовариантных задач [19]. Данный метод реализован в программном обеспечении (ПО) для обработки статистических данных Minitab 19 с целью определения фиксированных и независимых переменных. В состоянии сближения отклика необходимы модели первого порядка для подтверждения откликов из-за кривизны поверхности [20], тогда как на основе экспериментальных выходных данных второго порядка могут быть получены стационарные точки при оптимальных условиях. Для никеля, марганца и кобальта, содержащихся в руде, независимыми переменными являлись рН при добавлении карбоната натрия, рН при добавлении щавелевой кислоты и температура.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Влияние добавления карбоната натрия. Карбонат натрия — реагент, обычно используемый в процессе осаждения. В рамках настоящей работы добавление карбоната натрия выполнялось с целью удаления железа из экстрагирующего раствора латеритной никелевой руды, так как железо является доминирующим элементом с содержанием 80.637%. В ходе процесса экстракции никеля из латерита для получения прекурсионного раствора экстрагируется не только никель, но и железо. Их совместное экстрагирование негативно влияет на чистоту осажденного оксалата никеля.

На первой стадии рассмотрены следующие значения рН: 3, 4, 5 и 6. Осадки, полученные при указанных значениях рН, проанализированы методом рентгеновской флуоресценции. Результаты анализа представлены в таблице. Видно, что наиболее подходящим условием для осаждения оксалата никеля является высокое содержание железа и низкое содержание никеля. В этом случае из прекурсионного раствора осаждается большая часть железа и незначительная часть никеля. При данных условиях образуется карбонат железа (FeCO_3), что подтверждается анализом рентгеновской дифракции и исследованиями [21].

Результаты анализа рентгеновской флуоресценцией осадка после осаждения с помощью карбоната натрия

рН	Содержание, %	
	Fe	Ni
3	72.65	0.93
4	68.37	1.35
5	66.94	1.85
6	68.82	2.55

Влияние добавления щавелевой кислоты. В фильтрат, образовавшийся после осаждения железа с помощью карбоната натрия (рН 3), добавлялся 0.5-молярный раствор щавелевой кислоты при следующих значениях рН: 1.5; 2.0 и 2.5. На основе результатов испытаний, представленных на рис. 2, можно сделать вывод о том, что процесс осаждения никеля лучше протекает при значениях рН 2.0 и 2.5 с долей извлечения 95–98%. Добавление щавелевой кислоты в прекурсионный раствор вызывает осаждение оксалата никеля, так как раствор достигает максимального уровня насыщения. Низкая растворимость оксалата никеля наблюдается при рН 2.0–2.5.

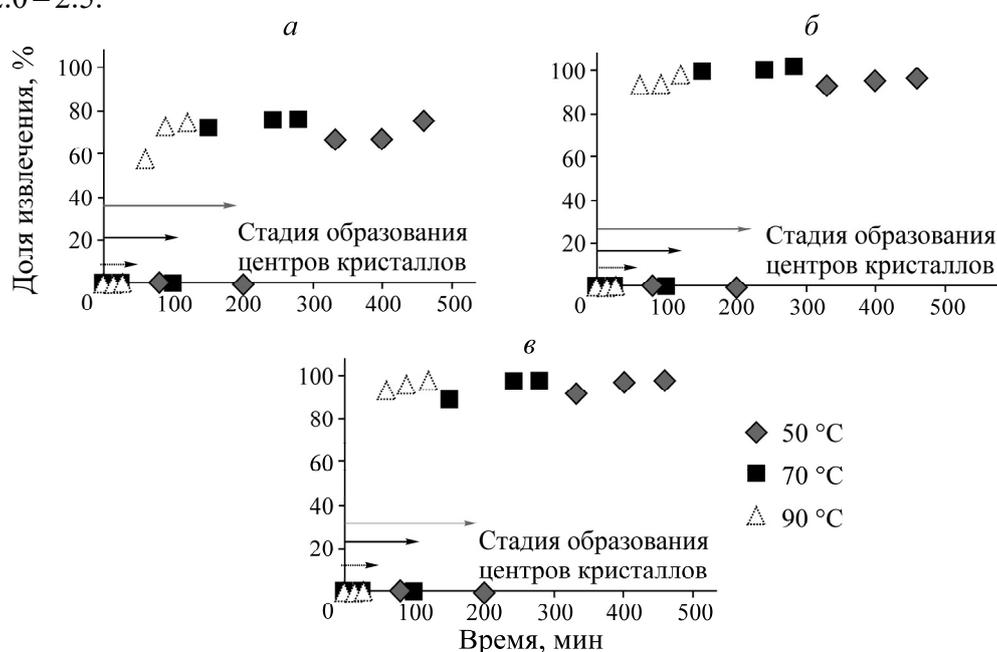


Рис. 2. Доля извлечения оксалата никеля при добавлении щавелевой кислоты в качестве осаждающего реагента при рН 1.5 (а), 2.0 (б) и 2.5 (в)

Влияние температуры и времени осаждения. Температура определяет интенсивность происходящего осаждения. В проводимых испытаниях рассмотрен диапазон 50–90 °С (рис. 2). Чем выше температура, тем быстрее образуется осадок, т. е. процесс осаждения при 90 °С протекает почти в 2 раза быстрее, чем при 70 °С, и примерно в 3.5 раза быстрее, чем при 50 °С. Это особенно заметно на стадии образования центров кристаллизации. При 90 °С равновесное состояние достигается быстрее, в данной системе оксалат никеля перестает выпадать в осадок, доказывая, что процесс осаждения активизируется температурой. Повышение температуры в процессе осаждения увеличивает кинетическую энергию каждой молекулы, что в свою очередь повышает частоту межмолекулярных столкновений, в результате чего осадок оксалата никеля образуется быстрее. Таким образом, увеличение температуры процесса осаждения сокращает время образования осадка.

Оптимизация процесса синтеза оксалата никеля. Оптимизация процесса синтеза оксалата никеля проводилась с помощью метода поверхности отклика, включающего фиксированную переменную в виде чистоты оксалата никеля и три независимые переменные: рН при добавлении карбоната натрия, рН при добавлении щавелевой кислоты и температуру. С помощью ПО Minitab 19 выполнен анализ характеристик поверхности отклика на основе значений чистоты сформированного осадка оксалата никеля. Результаты анализа показаны на рис. 3, 4.

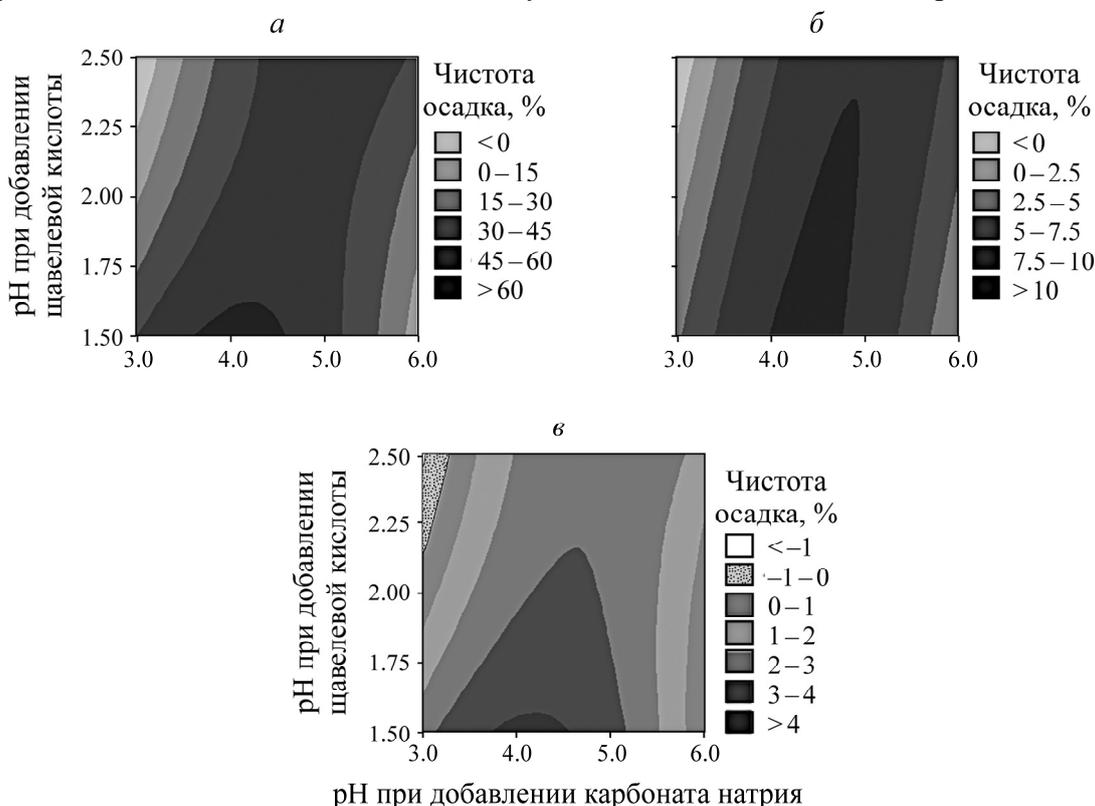


Рис. 3. Контурный график для никеля (а), марганца (б) и кобальта (в) при температуре 70 °С

На рис. 3 изображен контурный график, состоящий из различных оттенков, показывающих диапазон магнитуды отклика, сгенерированной исходя из кривизны поверхности [20]. Результаты моделирования показали, что наиболее темный контур характеризует оптимальные условия, при которых чистота осадка составила 60% Ni, 10% Mn и 4% Co. Определение оптимальных условий из трех переменных подтверждается формой трехмерной поверхности, представленной на рис. 4.

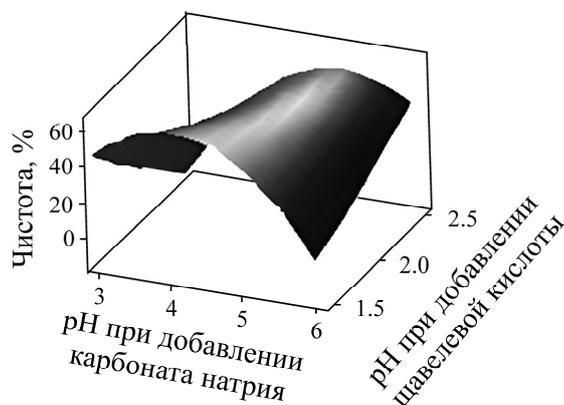


Рис. 4. Трехмерный график синтеза оксалата никеля

После описания результатов моделирования определено сочетание уровней переменных для получения оптимального отклика. Данная операция выполняется при помощи оптимизации графика из Minitab 19 путем неопределенности в центре оптимального контура. В основе определения сочетания данных уровней лежит вторая стадия анализа данных с помощью квадратичной модели. Получены коэффициенты каждой переменной X_1 , X_2 , и X_3 , характеризующие оптимальный отклик. Результаты определения оптимальных условий для получения Ni, Mn, и Co представлены на рис. 5.

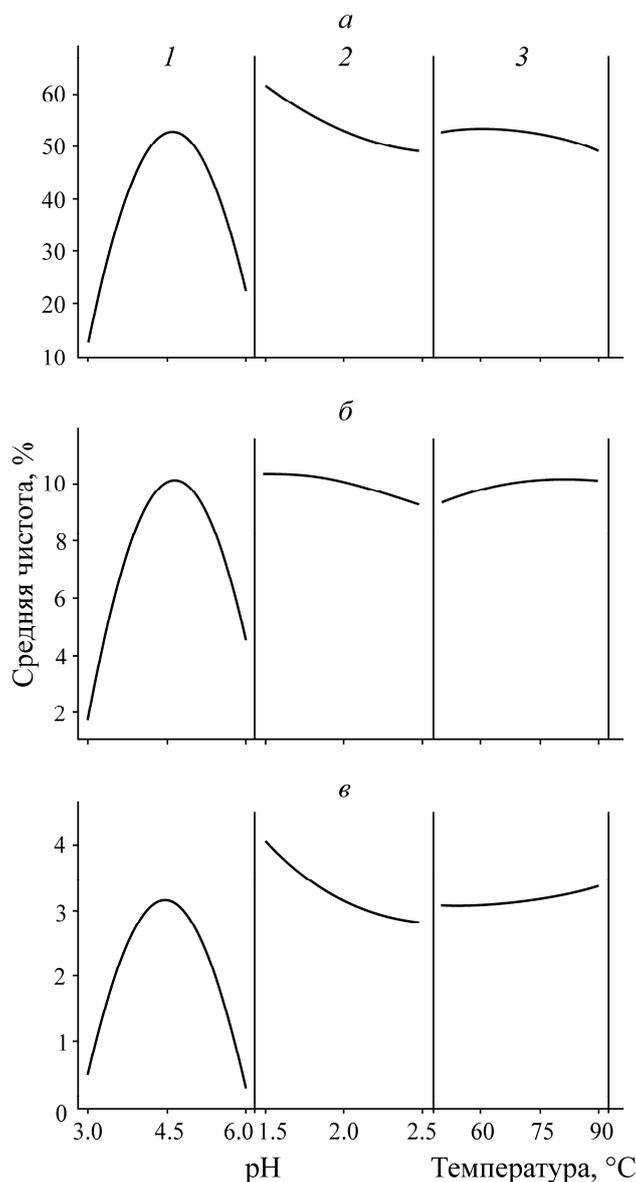


Рис. 5. Зависимости содержания металлов в осадке при изменении рН с помощью карбоната натрия (1), щавелевой кислотой (2) и при изменении температуры (3): никель (а), марганец (б) и кобальт (в)

На рис. 5 показано, что оптимальные условия синтеза оксалата никеля следующие: для никеля при добавлении карбоната натрия рН 4.07, при добавлении щавелевой кислоты рН 1.5 и температура 50 °С; для марганца при добавлении карбоната натрия рН 4.36, при добавлении щавелевой кислоты рН 1.5 и температура 68.58 °С; для кобальта при добавлении карбоната натрия рН 4.15, при добавлении щавелевой кислоты рН 1.5 и температура 90 °С.

На основе этих данных сформирована следующая математическая модель для оптимального осаждения Ni, Mn и Co из раствора, полученного в результате выщелачивания серной кислотой латеритной никелевой руды. Содержание металлов β определяется по формулам:

$$\beta_{\text{Ni}} = 106 + 78.1X_1 - 213X_2 - 0.18X_3 - 15.6X_1X_1 + 9.7X_2X_2 - 0.005X_3X_3 + 31.3X_1X_2 + 0.04X_1X_3 + 0.3007X_2X_3;$$

$$\beta_{\text{Mn}} = -17.1 + 19.55X_1 - 16.1X_2 - 0.067X_3 - 3.119X_1X_1 - 91.01X_2X_2 - 0.00082X_3X_3 + 3.72X_1X_2 + 0.03X_1X_3 + 0.033X_2X_3;$$

$$\beta_{\text{Co}} = 3.8 + 7.11X_1 - 14.03X_2 - 0.043X_3 - 31.225X_1X_1 + 1.16X_2X_2 + 0.00014X_3X_3 + 1.752X_1X_2 + 0.005X_1X_3 + 0.0043X_2X_3.$$

Здесь X_1, X_2 — значения рН при добавлении карбоната натрия и щавелевой кислоты соответственно; X_3 — температура. Модели качественного согласования для каждого из металлов Ni, Mn и Co выражены при следующих значениях $R^2 = 64.45, 55.23$ и 58.71 % соответственно.

Процесс протекания реакции осаждения и образования оксалата никеля. Реакция осаждения исследовалась с помощью двух подходов: модели Аврами и интегральной модели первого порядка. Так как график экспериментальных данных обладает сходством с сигмоидальным графиком, математическая модель протекания реакции может быть описана моделью Аврами. Обобщенное уравнение данной модели имеет следующий вид [22]:

$$Y = 1 - e^{-Kt^n}, \quad (1)$$

где Y — молярная фракция сообразованного оксалата никеля; K, n — постоянные величины; t — время. Постоянная n — функция процесса образования и роста кристаллов NiC_2O_4 . Отметим, что в начале процесса n является постоянной, потом резко увеличивается и в конце концов возвращается к постоянному характеру при максимальном значении [23]. Уравнение (1) может быть линеаризовано:

$$\ln \ln \frac{1}{1-Y} = \ln K + n \ln t. \quad (2)$$

Результаты моделирования представлены на рис. 6.

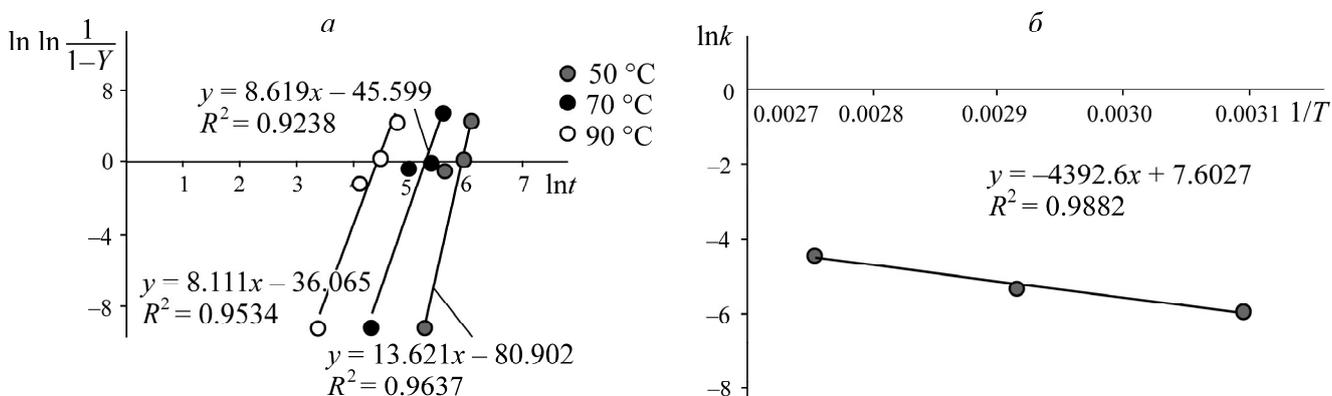


Рис. 6. Результаты моделирования (а) и определение энергии активации (б) с помощью модели Аврами

Оценка значения энергии активации выполнена на основе данных моделирования, оно составило 36.52 кДж/моль. Такое значение энергии активации показывает, что процесс осаждения контролируется химической реакцией.

Во втором варианте изучения механизма протекания реакции при синтезе оксалата никеля использован математический подход, в котором интенсивность образования оксалата никеля описывается уравнением первого порядка. Данная модель может быть представлена следующим уравнением [24]:

$$\ln(C_{\text{NiC}_2\text{O}_4})_t = -kt + \ln(C_{\text{NiC}_2\text{O}_4})_0. \quad (3)$$

На рис. 7 приведены результаты моделирования, полученные с помощью уравнения первого порядка.

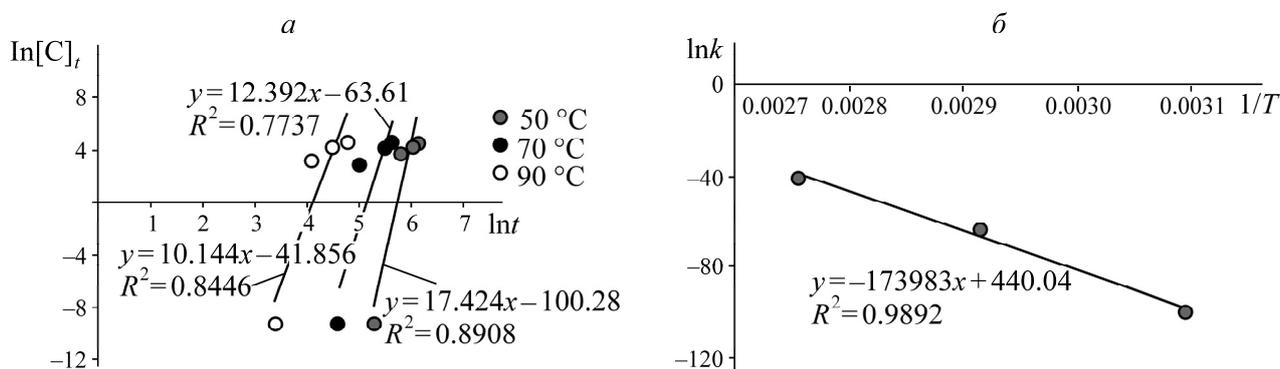


Рис. 7. Результаты моделирования (а) и определение энергии активации (б) с помощью интегральной модели первого порядка

Из рис. 7а видно, что данная модель менее устойчива по сравнению с моделью Аврамы, так как значение R^2 в модели Аврамы выше, чем в интегральной модели первого порядка. Данная модель — модификация уравнения объемной кристаллизации, в котором принято, что интенсивность образования осадка является гетерогенной и равномерной; интенсивность роста кристаллов не меняется со временем, количество кристаллов не уменьшается и процесс протекает при постоянной температуре. Значение энергии активации, оцененное на основе данных моделирования с помощью интегральной модели первого порядка, составило 14.46 кДж/моль (рис. 7б).

ВЫВОДЫ

Рассмотрен процесс синтеза оксалата никеля из экстрагирующего раствора никелевого латерита. По результатам испытаний сделан вывод о том, что на качество синтеза влияют такие факторы, как добавление карбоната натрия, щавелевой кислоты и регулирование температуры. Выявлены условия, при которых получен наиболее чистый осадок: добавление карбоната натрия до рН 3, добавление щавелевой кислоты до рН 2.0–2.5 и температура 90 °С. Методом поверхности отклика доказано, что оптимальный осадок содержит в чистом виде 60 % Ni, 10 % Mn и 4 % Co. Изучение механизма протекания реакции процесса синтеза оксалата никеля показало, что подход на основе модели Аврамы предлагает более точные результаты, чем подход на основе интегральной модели первого порядка. Получено значение энергии активации, которое составило 36.52 кДж/моль.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Park N-K., Lee Y. J., Kwon B. C., Lee T. J., Kang S. H., Hong B. U., and Kim T.** Optimization of nickel-based catalyst composition and reaction conditions for the prevention of carbon deposition in toluene reforming, *Energies*, 2019, Vol. 12. — P. 1–13.
2. **Wanta K. C., Tanujaya F. H., Putra F. D., Susanti R. F., Gemilar G. P., Astuti W., and Petrus H. T. B. M.** Synthesis and characterization of nickel hydroxide from extraction solution of spent catalyst, *Metalurgi*, 2020, Vol. 35, No. 3. — P. 111–118.
3. **Nieto A., Montaruli V., and Cardu M.** The strategic importance of nickel: scenarios and perspectives aimed at global supply, *Trans. Inst. Min. Metall., Sect. B*, 2013, Vol. 332. — P. 510–518.
4. **Zhang L., Peng C.-T., Shi J., and Lu R.** Surface alloying of chromium/tungsten/stannum on pure nickel and theoretical analysis of strengthening mechanism, *Appl. Surf. Sci.*, 2020, Vol. 532. — Article ID 147477.
5. **Yun J.-Y., Park D., and Wang J.-P.** A study on the oxidation behavior of nickel alloys at elevated temperatures, *IOP Conf. Series: Materials Sci. Eng.*, 2017, Vol. 191. Article ID 012039.
6. **Agacayak T., Zedef V., and Aras A.** Kinetic study on leaching of nickel from Turkish lateritic ore in nitric acid solution, *J. Cent. South Univ*, 2016, Vol. 23. — P. 39–43.
7. **Nazemi M. K., Rashchi F., and Mostoufi N.** A new approach for identifying the rate controlling step applied to the leaching nickel from spent catalyst, *Int. J. Miner. Process.*, 2011, Vol. 100. — P. 21–26.
8. **Wanta K. C., Astuti W., Perdana I., and Petrus H. T. B. M.** Kinetic study in atmospheric pressure organic acid leaching: shrinking core model versus lump model, *Miner.*, 2020, Vol. 10, No. 613. — P. 1–10.
9. **Girgin İ., Obut A., and Üçyıldız A.** Dissolution behaviour of a Turkish lateritic nickel ore, *Miner. Eng.*, 2011, Vol. 24. — P. 603–609.
10. **Parhi P. K., Park K. H., and Senanayake G.** A kinetic study on hydrochloric acid leaching of nickel from Ni–Al₂O₃ spent catalyst, *J. Ind. Eng. Chem.*, 2013, Vol. 19. — P. 589–594.
11. **Szymczycha-Madeja A.** Kinetics of Mo, Ni, V and Al leaching from a spent hydrodesulphurization catalyst in a solution containing oxalic acid and hydrogen peroxide, *J. Hazard. Mater.*, 2011, Vol. 186. — P. 2157–2161.
12. **Thubakgale C. K., Mbaya R. K. J., and Kabongo K.** Leaching behaviour of a low-grade south african nickel laterite, *Int. Scholarly Sci. Res. Innovation*, 2012, Vol. 6, No. 8. — P. 761–765.
13. **Jung I., Choi J., and Tak Y.** Nickel oxalate nanostructures for supercapacitors, *J. Mater. Chem.*, 2010, Vol. 20. — P. 6164–6169.
14. **Oh H.-J., Jo C.-H., Yoon C. S., Yashiro H., Kim S.-J., Passerini S., Sun Y.-K., and Myung S.-T.** Nickel oxalate dihydrate nanorods attached to reduce graphene oxide sheets as a high-capacity anode for rechargeable lithium batteries, *NPG Asia Mater.*, 2016, Vol. 8, No. 270. — P. 1–8.
15. **MacCarthy J., Nosrati A., Skinner W., and Addai-Mensah J.** Atmospheric acid leaching mechanisms and kinetics and rheological studies of a low grade saprolitic nickel laterite ore, *Hydrometallurgy*, 2016, Vol. 160. — P. 26–37.
16. **Liu K., Chen Q., and Hu H.** Comparative leaching of minerals by sulphuric acid in a Chinese ferruginous nickel laterite ore, *Hydrometallurgy*, 2009, Vol. 98. — P. 281–286.
17. **Guo X., Li D., Park K.-H., Tian Q., and Wu S.** Leaching behavior of metals from a limonitic nickel laterite using a sulfation – roasting – leaching process, *Hydrometallurgy*, 2009, Vol. 99. — P. 144–150.
18. **Gustiana H. S. E. A., Bendiyasa, I. M., Petrus H. T. B. M., Mufakhir F. R., and Astuti W.** Pelindian nikel dari bijih limonit low-grade Pomalaa menggunakan pelarut asam asetat, *Pros. Sem. Nasional Teknik Kimia: Kejuangan*, 2018, Vol. A8. — P. 1–7.

19. **Behera S. K., Meena H., Chakraborty S., and Meikap B. C.** Application of response surface methodology (RSM) for optimization of leaching parameters of ash reduction from low-grade coal, *Int. J. Min. Sci. Tech.*, 2018, Vol. 28, No. 4. — P. 621–629.
20. **Baş D. and Boyacı I. H.** Modeling and optimization I: Usability of response surface methodology, *J. Food Eng.*, 2007, Vol. 78. — P. 836–845.
21. **El-Bellihi A. A.** Kinetics of thermal decomposition of iron carbonate, *Egypt. J. Chem.*, 2010, Vol. 53, No. 6. — P. 871–884.
22. **Karamanov A., Cantalini C., Pelino M., and Hreglich A.** Kinetic of phase formation in jarosite glass-ceramic, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 1999, Vol. 19. — P. 527–533.
23. **Sinha I. and Mandal R. K.** Avrami exponent under transient and heterogeneous nucleation transformation conditions, *J. Non-Cryst. Solids*, 2011, Vol. 357. — P. 919–925.
24. **Mubarok M. Z. and Lieberto J.** Precipitation of nickel hydroxide from simulated and atmospheric-leach solution of nickel laterite ore, *Proc. Earth. Planet. Sci.*, 2013, Vol. 6. — P. 457–464.

Поступила в редакцию 28/I 2022

После доработки 04/III 2022

Принята к публикации 06/V 2022