

СКНАР ЮРІЙ

Український державний університет науки і технологій,
ННІ «Український державний хіміко-технологічний університет»
<https://orcid.org/0000-0002-1188-3684>
e-mail: yuriy.sknar@gmail.com

СКНАР ІРИНА

Український державний університет науки і технологій,
ННІ «Український державний хіміко-технологічний університет»
<http://orcid.org/0000-0001-8433-1285>
e-mail: irinasknar202@gmail.com

БУТИРІНА ТЕТЯНА

Український державний університет науки і технологій,
ННІ «Український державний хіміко-технологічний університет»
<https://orcid.org/0000-0002-0619-6783>
e-mail: butyrinatanya74@gmail.com

ЕЛЕКТРОЕКСТРАКЦІЯ НІКЕЛЮ ІЗ МЕТАНСУЛЬФОНАТНИХ РОЗЧИНІВ ВИЛУГОВУВАННЯ

Важливою прикладною задачею є селективне вилучення цінних компонентів із лому сплавів тугоплавких металів з металами групи заліза, що містять значну кількість рідкісних металів. Насальність та актуальність досліджень в даній царині зумовлена стратегічним значенням цих металів для оборонної промисловості України, оскільки сплави на їх основі мають унікальні фізико-механічні властивості та використовуються, зокрема, як конструкційні матеріали у газотурбінному обладнанні і елементах військової техніки. З огляду на те, що термін служби авіаційних турбореактивних двигунів залежить від ресурсу найбільш важливих компонентів, підвищення їхньої надійності можливе завдяки використанню високочистих компонентів жароміцних сплавів на основі нікелю. Енергетично ощадним є гідрометалургійний спосіб переробки відпрацьованих деталей з таких сплавів. Переведений у розчин нікель може бути виділений хімічним або електрохімічним способом. Електроекстракція представляє собою найбільш селективний спосіб виділення нікелю високої чистоти з розчину вилуговування. Для вилучення нікелю з низькими внутрішніми напруженнями використовуються сульфурвмісні органічні речовини, що додаються до розчину електроекстракції. В представленій роботі досліджено новий тип розчину вилуговування на основі метансульфонові кислоти, солі якої є високорозчинними у водному середовищі. В якості сульфурвмісних знижувачів внутрішніх напруг використано ортоарилсульфонат та сахаринат натрію. Встановлено, що виділення нікелю з метансульфонатного розчину відбувається при меншій поляризації порівняно з сульфатним розчином. Дія ортоарилсульфонату натрію в кількості 15 ммоль/л на кінетику виділення нікелю з метансульфонатного розчину є несуттєвою. Сахаринат натрію збільшує поляризацію виділення нікелю з метансульфонатного розчину на 100 мВ вже при концентрації 0,25 ммоль/л. Отримано нікель без внутрішніх напруг з метансульфонатного розчину за присутності 15 ммоль/л ортоарилсульфонату або 0,05 ммоль/л сахаринату натрію. Діапазон густин струму отримання ненапруженого нікелю у випадку ортоарилсульфонату натрію становить 2 – 7 А/дм², для сахаринату натрію цей діапазон 2 – 5 А/дм²

Ключові слова: нікель, електроекстракція, рециклінг, метансульфонатний розчин

**SKNAR YURI, SKNAR IRYNA,
BUTYRINA TETIANA**

Ukrainian State University of Science and Technology,
Research Institute "Ukrainian State University of Chemical Technology"

ELECTROEXTRACTION OF NICKEL FROM METHANESULFONATE LEACHING SOLUTIONS

An important applied problem is the selective extraction of valuable components from scrap alloys of refractory metals with iron group metals containing a significant amount of rare metals. The urgency and relevance of research in this area is due to the strategic importance of these metals for the defense industry of Ukraine, since alloys based on them have unique physical and mechanical properties and are used, in particular, as structural materials in gas turbine equipment and elements of military equipment. Given that the service life of aircraft turbojet engines depends on the resource of the most important components, increasing their reliability is possible through the use of high-purity components of heat-resistant nickel-based alloys. The hydrometallurgical method of processing spent parts from such alloys is energy-saving. Nickel transferred to the solution can be isolated chemically or electrochemically. Electroextraction is the most selective method of isolating high-purity nickel from the leaching solution. To extract nickel with low internal voltages, sulfur-containing organic substances are used, which are added to the electroextraction solution. In the presented work, a new type of leaching solution based on methanesulfonic acid, the salts of which are highly soluble in an aqueous medium, was investigated. Sodium orthoarylsulfonate and saccharinate were used as sulfur-containing internal voltage reducers. It was found that the separation of nickel from the methanesulfonate solution occurs at a lower polarization compared to the sulfate solution. The effect of sodium orthoarylsulfonate in an amount of 15 mmol/l on the kinetics of nickel separation from the methanesulfonate solution is insignificant. Sodium saccharinate increases the polarization of nickel separation from the methanesulfonate solution by 100 mV already at a concentration of 0.25 mmol/l. Nickel without internal stresses was obtained from methanesulfonate solution in the presence of 15 mmol/L orthoaryl sulfonate or 0.05 mmol/L sodium saccharinate. The range of current densities for obtaining stress-free nickel in the case of sodium orthoaryl sulfonate is 2–7 A/dm², for sodium saccharinate this range is 2–5 A/dm²

Keywords: nickel, electrowinning, recycling, methanesulfonate solution

Постановка проблеми у загальному вигляді та її зв'язок із важливими науковими чи практичними завданнями

У процесі гідрометалургійної переробки лому військової техніки виникає потреба у вибіркового вилуговуванні нікелю із технологічних розчинів. Нікель є стратегічним металом, який активно використовується у вторинній переробці, зокрема для виготовлення суперсплавів. У процесі створення багатоконпонентних жаротривких суперсплавів висуваються жорсткі вимоги до чистоти їх складових. Тому для вилучення нікелю з розчину, що утворюється під час переробки, застосовується електроекстракція, яка є одним із найбільш селективних способів отримання чистих металів. Важливим науковим та практичним завданням є розробка технології електроекстракції з отриманням нікелю з низькими внутрішніми напругами.

Аналіз останніх досліджень і публікацій

Нікель належить до стратегічних металів. Матеріали, у виробництві яких він використовується, застосовуються в критично важливих галузях діяльності. Обмеженість природних ресурсів і висока вартість отримання стратегічних металів зумовлюють необхідність пошуку технологічних рішень для продовження терміну експлуатації матеріалів та їх вторинної переробки. Одним із ключових напрямів використання нікелю є виробництво суперсплавів [1], які характеризуються високою міцністю, термостійкістю та корозійною стійкістю. Завдяки цим властивостям такі сплави знайшли широке застосування у створенні газових турбін авіаційних двигунів [2–4]. Висока вартість компонентів суперсплавів, їх обмежена доступність і критичне значення визначають необхідність вторинної переробки лому суперсплавів для виділення складових елементів [5–7]. Отримані метали, зазвичай, використовуються у виробництві нових суперсплавів і мають відповідати суворим вимогам щодо їх чистоти тому у процесі переробки лому таких сплавів застосовують електроекстракцію нікелю з розчину вилуговування [8]. Проте, нікель, отриманий електрохімічним методом, характеризується значними внутрішніми напругами розтягування [9]. Це суттєво утруднює формування товстих шарів нікелю під час електроекстракції. Для зниження цих напруг електроекстракцію проводять за присутності сульфурвмісних сполук, що забезпечують покращення якості кінцевого продукту.

Виділення невирішених раніше частин загальної проблеми, котрим присвячується стаття

Процес вилуговування суперсплавів зазвичай здійснюється із застосуванням сульфатної, хлоридної або нітратної кислот [10]. Водночас сучасні технології мають в своєму розпорядженні метансульфонову кислоту, яка утворює солі металів із високою розчинністю у водному середовищі [11]. Отже, невирішеними є питання щодо кінетичних особливостей електроекстракції нікелю з метансульфонатних розчинів за присутності сульфурвмісних органічних речовин і впливу їх на внутрішні напруги отриманого нікелю.

Формулювання цілей статті

Метою цієї роботи було вивчити вплив ортоарилсульфонату натрію і сахаринату натрію, які відносяться до ароматичних сульфосполук, на електровідновлення нікелю з метансульфонатного розчину і встановити закономірності отримання нікелю з малими внутрішніми напругами.

Виклад основного матеріалу

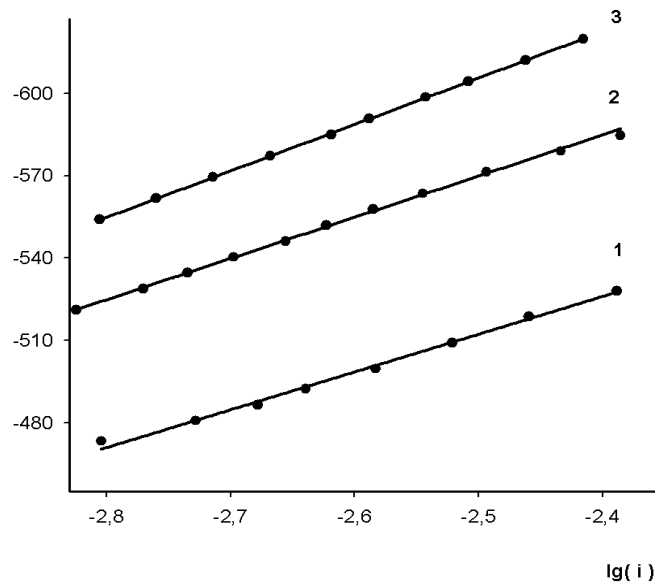
В якості сульфурвмісних органічних речовин використано ортоарилсульфонат та сахаринат натрію. Дослідження впливу ортоарилсульфонату і сахаринату натрію на кінетику електроосадження та внутрішні напруги нікелю проводили в метансульфонатних розчинах базового складу: $1\text{M Ni}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2 + 0,5\text{M NaCl} + 0,7\text{M H}_3\text{BO}_3$. Температура процесу складала 333°K . Кислотність всіх розчинів дорівнювала pH3.

Вольтамперограми електровідновлення нікелю отримані за використання потенціостату MTech SPG-500fast. Внутрішні напруги вимірювалися методом гнучкого катода.

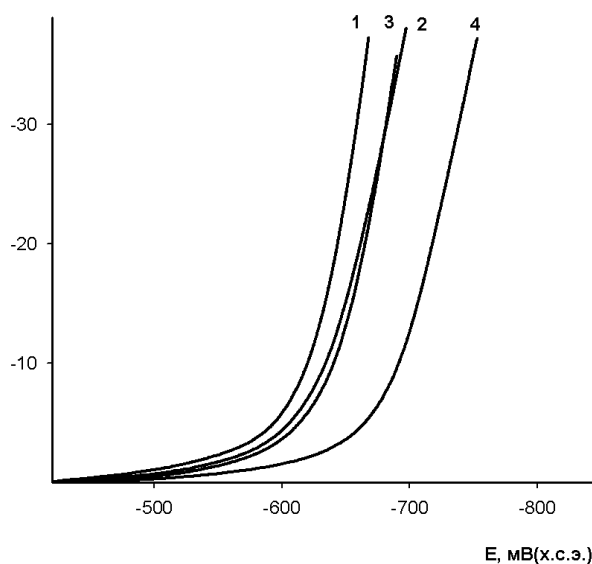
На рис. 1 представлені поляризаційні залежності електроосадження нікелю з сульфатного, метансульфонатного та хлоридного розчинів у напівлогарифмічних координатах. Можна бачити, що виділення нікелю з сульфатного розчину (рис.1, крива 3) протікає з більшими труднощами, ніж з метансульфонатного розчину (рис.1, крива 2). Для хлоридного розчину характерна найменша поляризація (рис.1, крива 1). Вірогідно, іони хлору адсорбуються поверхнею електрода і змінюють потенціал ψ , полегшуючи розряд іонів нікелю на катоді. Дотримуючись цієї логіки, можна допустити більшу адсорбційну активність метансульфонат-іону порівняно з сульфатом і меншу його адсорбцію в порівнянні з хлорид-іоном.

Електровідновлення нікелю з метансульфонатного розчину в присутності сахаринату натрію в порівнянні з чистим електролітом (рис.2, крива 1) протікає при додатковій поляризації, спричиненій, ймовірно, зниженням активної поверхні електрода внаслідок адсорбції органічної добавки (рис.2, криві 3 та 4). Інша ароматична сполука ортоарилсульфонат мало впливає на кінетику виділення нікелю (рис.2, крива 2). Відмінність у будові двох ароматичних сульфосполук, очевидно, є причиною різної їх адсорбованості. Присутність в молекулі сахаринату атома азоту з неподіленою електронною парою на зовнішній s-орбіталі зумовлює його донорні властивості, тоді як нікель має незаповнену d-орбіталь, що сприяє адсорбції сахаринату на поверхні металу.

E, мВ(х.с.э.)



1 - 1M Ni(Cl)₂ + 0,7M H₃BO₃; 2 - 1M Ni(CH₃SO₃)₂ + 0,5M NaCl + 0,7M H₃BO₃; 3 - 1M NiSO₄ + 0,5M NaCl + 0,7M H₃BO₃
Рис. 1. Тафелевські залежності електровідновлення нікелю з розчину

i, mA/cm²

2 – 15 ммоль/л ортоарилсульфонату натрія (АРС); 3 – 0,05 ммоль/л сахаринату натрія (СН); 4 – 0,25 ммоль/л СН
Рис. 2. Поляризаційні залежності електровідновлення нікелю з метансульфонатного розчину за присутності:

Фізико-механічні властивості електроосажденного нікелю також залежать від природи ароматичних сульфосполук, що використовуються. Як видно з рис. 3 внутрішні напруги розтягування осаду, отриманого з чистого метансульфонатного розчину, мало змінюються в діапазоні густин струму від 2 до 7 А/дм² і становлять 210 МПа (рис.3, крива 1). Введення в розчин ортоарилсульфонату призводить до зниження внутрішніх напруг нікелю. Значне зниження внутрішніх напруг спостерігається при використанні 6 ммоль/л добавки (рис.3, крива 3). Практично нульові внутрішні напруги нікелю у всьому досліджуваному діапазоні густин струму отримані в присутності 15 ммоль/л ортоарилсульфонату (рис.3, крива 4). Характерно, що подальше підвищення концентрації даної ароматичної сульфосполуки не змінює картини і нікель осаджується ненапруженим (рис.3, крива 5).

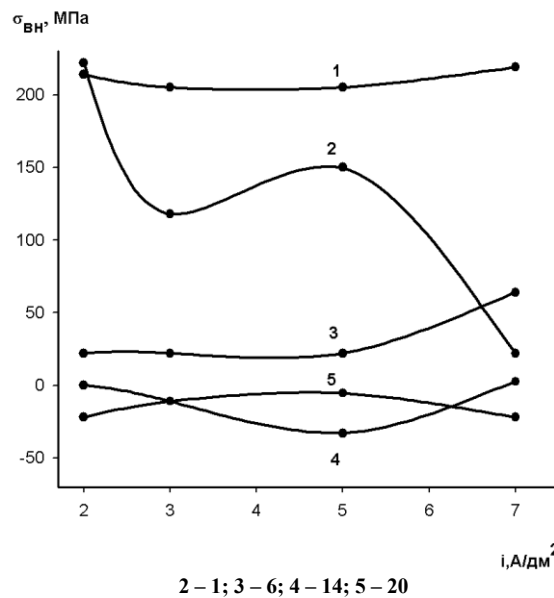


Рис. 3. Залежність внутрішніх напруг нікелю від густини струму осадження в метансульфонатному розчині за присутності ортоарилсульфонату натрію, ммоль/л

Сахаринат натрію набагато сильніше впливає на зміну внутрішніх напруг, ніж ортоарилсульфонат натрію. Низьких значень можна досягти вже при 0,05 ммоль/л сахаринату натрію (рис.4, крива 1), а збільшення його концентрації викликає підвищення внутрішніх напруг стиснення (рис.4, крива 2). Очевидно, така різка відмінність обумовлена інтенсивним впровадженням сульфуру у нікель при використанні сахаринату натрію, що, ймовірно, пов'язане з його більшою адсорбційною здатністю.

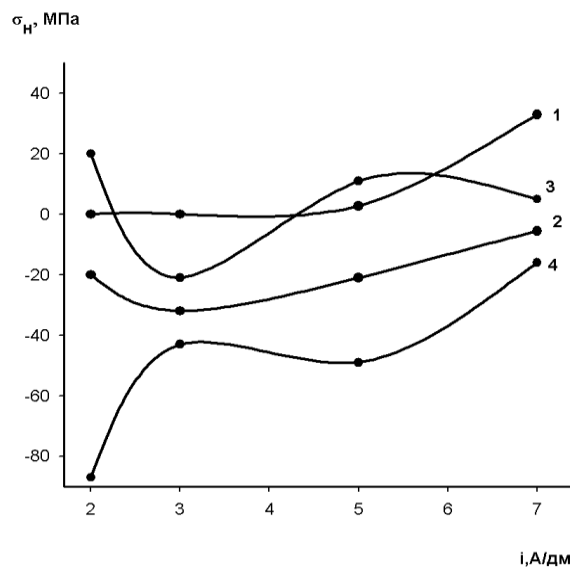


Рис. 4 Залежність внутрішніх напруг нікелю від густини струму осадження в метансульфонатному розчині (криві 1 і 2) та в сульфатному розчині (криві 3 і 4) за присутності сахаринату натрію, ммоль/л: 1,3 – 0,05; 2,4 – 0,25

Дія сахаринату натрію на внутрішні напруги нікелю в сульфатному розчині (рис.4, криві 3 і 4) виявляється інтенсивнішим, ніж у метансульфонатному розчині. Однак, розкид значень внутрішніх напруг для різних густин струму осадження в метансульфонатному розчині менший.

Висновки

Встановлено, що електровідновлення іонів нікелю з метансульфонатного розчину відбувається з меншою поляризацією порівняно з сульфатним розчином і з більшою поляризацією ніж з хлоридного розчину. Отже, виділення нікелю з метансульфонатного розчину відбувається у області потенціалів, яка є проміжною для хлоридного і сульфатного розчинів. Вплив ортоарилсульфонату натрію на кінетику виділення нікелю з метансульфонатного розчину є незначним. Натомість, сахаринат натрію підвищує поляризацію виділення нікелю практично на 100 мВ

Встановлено, що для отримання нікелю з нульовими внутрішніми напругами з метансульфонатного розчину в діапазоні від 2 до 7 А/дм² необхідно використовувати 15 ммоль/л

ортоарилсульфонату натрію. За присутності в метансульфонатному розчині 0,05 ммоль/л сахаринату натрію ненапружений нікель виділяється в діапазоні 2 – 5 А/дм².

Література

1. Tian, Q., Gan, X., Cui, F., Yu, D., & Guo, X. (2021). Selective extraction of Ni from superalloy scraps by molten Mg-Zn. *Metals*, 11(6), 993. <https://doi.org/10.3390/met11060993>
2. Xia, W., Zhao, X., Yue, L., & Zhang, Z. (2020). A review of composition evolution in Ni-based single crystal superalloys. *Journal of Materials Science & Technology*, 44, 76–95. <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2020.01.026>
3. Srivastava, R. R., Kim, M., Lee, J., Jha, M. K., & Kim, B. (2014). Resource recycling of superalloys and hydrometallurgical challenges. *Journal of Materials Science*, 49, 4671–4686. <https://doi.org/10.1007/s10853-014-8219-y>
4. Horst, O., Adler, D., Adler, P., Wang, H., Streitberger, J., Streitberger, M., Jöns, N., Singer, R. F., Körner, C., & Eggeler, G. (2020). Exploring the fundamentals of Ni-based superalloy single crystal (SX) alloy design: Chemical composition vs. microstructure. *Materials & Design*, 195, 108976. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2020.108976>
5. Liu, J., Tang, J., Sun, Y., Zhou, Y., & Shi, F. (2024). Recovery of Ni and Co elements from superalloy leaching solution by sodium roasting and water leaching. *Journal of Materials Science & Technology*, 76, 3393–3401. <https://doi.org/10.1007/s11837-024-06441-5>
6. Alviál-Hein, G., Mahandra, H., & Ghahreman, A. (2021). Separation and recovery of cobalt and nickel from end-of-life products via solvent extraction technique: A review. *Journal of Cleaner Production*, 297, 126592.
7. Cui, F., Wang, G., Yu, D., Gan, X., Tian, Q., & Guo, X. (2020). Towards “zero waste” extraction of nickel from scrap nickel-based superalloy using magnesium. *Journal of Cleaner Production*, 262, 121275. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.121275>
8. Kollová, A., & Pauerová, K. (2022). Superalloys – characterization, usage and recycling. *Manufacturing Technology*, 22(5), 550–557. <https://doi.org/10.21062/mft.2022.070>
9. Mieszkowska, M., & Grdeń, M. (2021). Electrochemical deposition of nickel targets from aqueous electrolytes for medical radioisotope production in accelerators: A review. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 25, 1699–1725.
10. Ganji, D. K., & Rajyalakshmi, G. (2020). Influence of alloying compositions on the properties of nickel-based superalloys: A review. In H. Kumar & P. Jain (Eds.), *Recent advances in mechanical engineering* (Lecture Notes in Mechanical Engineering). Springer. <https://doi.org/10.1007/978-981-15-1071-7-44>
11. Gernon, M. D., Wu, M., Buszta, T., & Janney, P. (1999). Environmental benefits of methanesulfonic acid: Comparative properties and advantages. *Green Chemistry*, 3, 127–140.

References

1. Tian, Q., Gan, X., Cui, F., Yu, D., & Guo, X. (2021). Selective extraction of Ni from superalloy scraps by molten Mg-Zn. *Metals*, 11(6), 993. <https://doi.org/10.3390/met11060993>
2. Xia, W., Zhao, X., Yue, L., & Zhang, Z. (2020). A review of composition evolution in Ni-based single crystal superalloys. *Journal of Materials Science & Technology*, 44, 76–95. <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2020.01.026>
3. Srivastava, R. R., Kim, M., Lee, J., Jha, M. K., & Kim, B. (2014). Resource recycling of superalloys and hydrometallurgical challenges. *Journal of Materials Science*, 49, 4671–4686. <https://doi.org/10.1007/s10853-014-8219-y>
4. Horst, O., Adler, D., Adler, P., Wang, H., Streitberger, J., Streitberger, M., Jöns, N., Singer, R. F., Körner, C., & Eggeler, G. (2020). Exploring the fundamentals of Ni-based superalloy single crystal (SX) alloy design: Chemical composition vs. microstructure. *Materials & Design*, 195, 108976. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2020.108976>
5. Liu, J., Tang, J., Sun, Y., Zhou, Y., & Shi, F. (2024). Recovery of Ni and Co elements from superalloy leaching solution by sodium roasting and water leaching. *Journal of Materials Science & Technology*, 76, 3393–3401. <https://doi.org/10.1007/s11837-024-06441-5>
6. Alviál-Hein, G., Mahandra, H., & Ghahreman, A. (2021). Separation and recovery of cobalt and nickel from end-of-life products via solvent extraction technique: A review. *Journal of Cleaner Production*, 297, 126592.
7. Cui, F., Wang, G., Yu, D., Gan, X., Tian, Q., & Guo, X. (2020). Towards “zero waste” extraction of nickel from scrap nickel-based superalloy using magnesium. *Journal of Cleaner Production*, 262, 121275. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.121275>
8. Kollová, A., & Pauerová, K. (2022). Superalloys – characterization, usage and recycling. *Manufacturing Technology*, 22(5), 550–557. <https://doi.org/10.21062/mft.2022.070>
9. Mieszkowska, M., & Grdeń, M. (2021). Electrochemical deposition of nickel targets from aqueous electrolytes for medical radioisotope production in accelerators: A review. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 25, 1699–1725.
10. Ganji, D. K., & Rajyalakshmi, G. (2020). Influence of alloying compositions on the properties of nickel-based superalloys: A review. In H. Kumar & P. Jain (Eds.), *Recent advances in mechanical engineering* (Lecture Notes in Mechanical Engineering). Springer. <https://doi.org/10.1007/978-981-15-1071-7-44>
11. Gernon, M. D., Wu, M., Buszta, T., & Janney, P. (1999). Environmental benefits of methanesulfonic acid: Comparative properties and advantages. *Green Chemistry*, 3, 127–140.