

**Т. Р. Шакиров, А. З. Сулейманова, А. И. Хацринов,
С. В. Водопьянова, И. И. Ахметов**

РАЗРАБОТКА ЭФФЕКТИВНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ ПЕРЕРАБОТКИ ХВОСТОВ МЕТАЛЛУРГИИ

Ключевые слова: хвосты, никель, железо, выщелачивание, экстракция, прокаливание, электролиз, технология.

Ситуация с мировым производством никеля сегодня вызывает серьёзную обеспокоенность ввиду нескольких ключевых факторов. Потребление никеля растёт особенно быстро в таких отраслях, как производство нержавеющей стали, аккумуляторов для электромобилей и прочих высокотехнологичных продуктов. Это приводит к увеличению давления на имеющиеся ресурсы. Традиционные источники никеля, такие как сульфидные руды, постепенно исчерпываются. Эти руды содержат значительное количество никеля, однако их добыча становится всё менее рентабельной из-за снижения концентрации металла в месторождениях. В процессе добычи и переработки никельсодержащих руд образуются большие объёмы хвостов. Они представляют собой смесь различных минералов, включая железо, которое преобладает в составе, и небольшие доли никеля. Эти хвосты накапливаются на свалках, занимая огромные площади и создавая экологические риски. Из-за высокого содержания железа (более 50% от массы) и относительно низкого содержания никеля (около 10-20%), хвосты требуют специальных технологий для эффективной переработки. Это делает процесс их утилизации затратным и технологически сложным. Одним из наиболее перспективных способов переработки таких хвостов является использование гидрометаллургии, включающей кислотное выщелачивание под высоким давлением или при атмосферном давлении. Применение серной кислоты позволяет растворять минералы и выделять никель, однако остаётся сложной задача выделения чистого никеля из полученного раствора. Накопленные отвалы создают дополнительные риски загрязнения окружающей среды, особенно если они хранятся ненадлежащим образом. Это увеличивает важность поиска экологически чистых и устойчивых методов переработки. Таким образом, перед мировой индустрией стоит двойная задача: найти способы восполнить нехватку никеля и одновременно снизить воздействие на окружающую среду путём рационального использования существующих ресурсов и минимизации объёмов промышленных хвостов. Основное внимание уделено переработке хвостов никеля — вторичного сырья, содержащего значительные количества железа (более 50%) и меньшие доли никеля (10-20%). Для решения этой проблемы авторами предлагается использовать гидрометаллургические методы переработки, такие как кислотное выщелачивание под высоким давлением или при атмосферном давлении. Основной реагент для выщелачивания — серная кислота. Ключевой задачей является выделение никеля из полученных растворов после выщелачивания для получения чистой продукции.

**T. R. Shakirov, A. Z. Suleimanova, A. I. Khatsrinov,
S. V. Vodopyanova, I. I. Akhmetov**

DEVELOPMENT OF EFFECTIVE TECHNOLOGIES FOR PROCESSING METALLURGICAL TAILINGS

Keywords: tailings, nickel, iron, leaching, extraction, roasting, electrolysis, technology.

The situation with global nickel production today is causing serious concern due to several key factors. Nickel consumption is growing especially rapidly in such industries as stainless steel, batteries for electric vehicles and other high-tech products. This leads to an increase in resource consumption. Traditional nickel sources, such as sulphide ores, are gradually evolving. These ores contain a quantity of nickel, but their extraction is becoming less and less profitable due to a decrease in the metal content in deposits. Large volumes of waste are generated during the mining and processing of nickel-containing ores. They are a mixture of various minerals, including iron, which predominates in the composition, and a small proportion of nickel. These wastes accumulate in landfills, occupying huge areas and creating environmental risks. Due to the high iron content (more than 50% of the mass) and low nickel content (about 10-20%), special technologies are required for effective processing. This makes the process of their disposal costly and technologically complex. One of the most promising methods for processing such waste is the use of hydrometallurgy, including acid leaching under constant pressure or at atmospheric pressure. The use of sulfuric acid allows you to dissolve minerals and popular nickels, but the task of isolating pure nickel from the resulting solution remains. Accumulated dumps create additional risks of environmental pollution, especially if they are stored improperly. This increases the accuracy of determining environmentally friendly and sustainable processing methods. Thus, the global industry faces a dual challenge: to find ways to fill the nickel gap while reducing the environmental impact by using existing resources sparingly and minimizing industrial waste. The focus is on nickel waste recycling, a secondary process that increases large amounts of iron (over 50%) and smaller amounts of nickel (10-20%). To address this issue, the authors recommend using hydrometallurgical processing methods such as acid leaching under constant pressure or atmospheric light. The main reagent for leaching is sulfuric acid. The key feature is the separation of nickel from the solutions after leaching to obtain pure products.

Введение

Запасы сульфидных руд, основного источника никеля, сокращаются. Хвосты никеля становятся перспективным сырьем благодаря высокому содержанию железа и наличию никеля. Рассматриваются различные подходы для выделения металлов платиновой группы: пирометаллургия, гидрометаллургия и комбинированные технологии [1-3].

Высокое содержание железа в хвостах требует разработки эффективных методов его удаления. После выщелачивания важно эффективно извлекать никель из растворов. Переработка metallurgicalих хвостов никеля формирует важный процесс в горной и metallurgicalй промышленности, направленный на извлечение полезных компонентов из хвостов. Технологические аспекты этого процесса включают подготовительные операции и

гидрометаллургический передел. Наиболее распространенной стадией переработки руд и отходов является флотация. Гидрометаллургия переводит компоненты в жидкую фазу, что позволяет извлекать металлы с высокой степенью чистоты. Гидрометаллургические процессы могут включать выщелачивание, осаждение и электролиз.

В некоторых случаях для переработки хвостов никеля применяются высокотемпературные процессы, такие как плавка на штейн. Это позволяет извлекать металлы из концентратов, полученных в результате технологических процессов [4-8].

Технологические процессы должны учитывать экологические требования и стандарты, чтобы минимизировать негативное воздействие на природу. Это может включать очистку сточных вод, утилизацию газов и контроль за выбросами.

Важно оценивать экономическую целесообразность переработки хвостов, включая затраты на оборудование, энергоресурсы и рабочую силу, а также потенциальные доходы от продажи извлеченных материалов.

Эти аспекты являются ключевыми для разработки эффективных технологий переработки отвального никелевого хвоста и могут варьироваться в зависимости от типа полезных ископаемых и специфики месторождения [9-10].

Цель данного исследования заключалась в изучении хвостов металлургического производства и рассмотрении возможностей его переработки.

Экспериментальная часть

Для определения вещественного (минералогического, химического) состава исходных компонентов и промежуточных продуктов использовали методы рентгенографического количественного фазового анализа при помощи порошкового дифрактометра Powdix 600/300, электрофореза с использованием капиллярного электрофореза «Капель-205», а также титрования и гравиметрии. Термическое поведение образца проводили с применением синхронного термического анализатора STA 3000.

Элементный состав исследуемого объекта представлен в основном такими металлами, как железо, никель, медь, хром и палладий. Содержание элементов таково: Fe – 72,55%, Ni – 20,91 %, S – 3,53%, Cu – 2,50%, Cr – 0,37%, Pd – 0,13%.

На основании анализа литературных данных [6-17] и предварительных лабораторных изысканий в качестве растворителя авторами выбрана вода для гидрометаллургического способа переработки хвостов с последующей термической обработкой твердой фазы. Гидрометаллургический способ является более эффективным для извлечения ценных компонентов из такого сырья. Термообработка играет ключевую роль в процессе переработки, поскольку она позволяет преобразовать соединения железа в оксид железа (III), который затем можно удалить из хвостов.

Для определения оптимальных условий термообработки важно учитывать температуру прокаливания. Это важный этап, позволяющий определить, при какой температуре происходит наиболее эффективное образование оксида железа (III). Обычно эта температура находится в диапазоне от 500 до 800 °C. Помимо температуры, время выдержки также влияет на процесс окисления. Оптимальное время выдержки зависит от состава хвостов.

На рисунке 1 приведена термограмма термического поведения исходного образца в интервале температур 20° – 1200°C.

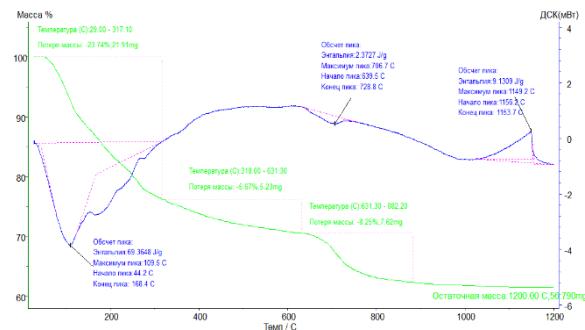


Рис. 1 – Термограмма поведения образца в диапазоне температур 20°-1200°C

Fig. 1 – Thermogram of sample behavior in the temperature range 20°-1200°C

Согласно проведенному термическому анализу методом ДСК, выявлены три области с максимумами пиков: 29-317,1°C с потерей массы 23,74%, 318-631,3°C с потерей массы 5,67%, 631,3-882,2°C - потеря массы составила 8,25%. Выбрана температура прокаливания - 883°C.

В работе проведено выщелачивание хвостов водой при 25°C при соотношении Т:Ж=1:3 в течении 100 минут. Через каждые 10 минут отбирались пробы для определения железа, никеля, меди и палладия в растворе. На рисунке 2 представлены кинетические зависимости выделения металлов во времени.

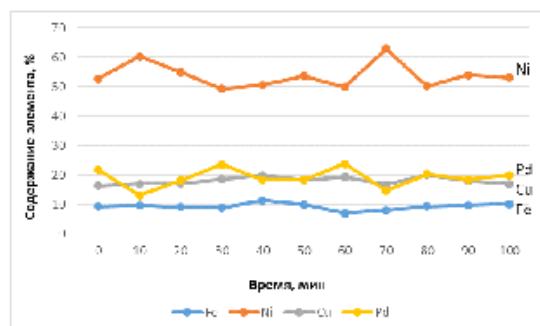


Рис. 2 – Кинетика выщелачивания железа, никеля, меди и палладия во времени

Fig. 2 – Kinetics of iron, nickel, copper, and palladium leaching over time

Из рисунка 2 следует, что извлечение металлов равномерное и его глубина, в среднем, составляет, для Fe – 9,24%, Ni – 53,8%, Cu – 17,99%, Pd – 19,04%.

Проведено ступенчатое выщелачивание образца водой с определением железа, никеля, меди и палладия в растворе. Ступенчатое выщелачивание проводилось с последовательным растворением твердой фазы в новой порции воды при 25°C в динамическом режиме. Результаты (рис. 3) показали, что палладий выщелачивается в большей степени – остаточная концентрация составляет менее 1%. На

шестой ступени выщелачивания степень выщелачивания палладия составляет 100%, никеля 93%.

Жидкая фаза шестиступенчатого выщелачивания при температуре 25°C позволяет извлечь более 76 % никеля и до 100 % палладия.

По степени выщелачивания металлы можно расположить в следующий ряд: Pd>Ni>Cu>Fe.

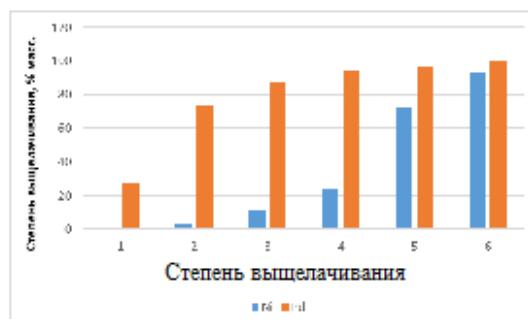


Рис. 3 – Степень извлечения Pd, Ni в зависимости от ступени выщелачивания

Fig. 3 – Degree of Pd and Ni extraction depending on the leaching stage

Состав твердой фазы представлен элементами: Fe – 99,43%, Ni – 0,39%, Cu – 0,15%. Твердая фаза после выщелачивания подвергалась прокаливанию при 600°C и 900°C (рис. 4). Отмечено, что продукт после прокаливания представлен преимущественно железом, после термообработки при 600°C он не обладает магнитными свойствами, а после прокаливания при 900°C представлен полностью магнитной фракцией.

Фазовый состав продуктов (рис. 4) может быть представлен различными модификациями соединений железа. Так, в литературе [7] имеются следующие данные по кристаллическим модификациям оксидных и гидроксидных соединений железа: α-, β-, γ-, ε-, ξ- Fe_2O_3 ; α-, β-, γ-, δ-, ε- FeOOH ; Fe(OH)_2 ; Fe(OH)_3 .

Полученный продукт может быть использован в качестве железооксидных и красно-желеzoоксидных пигментов согласно ГОСТ 19487-74 Пигменты и наполнители неорганические.



Рис. 4 – Внешний вид прокаленного остатка после выщелачивания при различных температурах

Fig. 4 – Appearance of calcined residue after leaching at different temperatures

Изучен фазовый состав продуктов, приведенных на рисунке 4. Исходный фазовый состав (рис. 5) объекта представлен гетитом ($\text{FeO}\cdot\text{OH}$) – 42%, гематитом

(Fe_2O_3) – 31%, вюститом (FeO) – 18%, грейгитом (Fe_3S_4) – 9%. После водного выщелачивания и прокаливания при 400°C фазовый состав (рис. 6) представлен гематитом (Fe_2O_3) – 52% и магнетитом (Fe_3O_4) – 48%. Фазовый состав после водного выщелачивания и прокаливания при 800°C (рис. 7): магнетит (Fe_3O_4) – 56% и гематита (Fe_2O_3) – 44%.

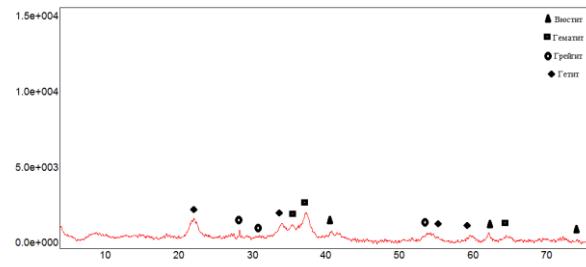


Рис. 5 – Рентгенограмма исходного объекта

Fig. 5 – X-ray image of the original object

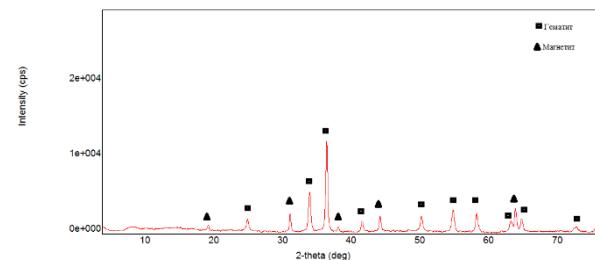


Рис. 6 – Рентгенограмма после водного выщелачивания и прокаливания при 400°C

Fig. 6 – X-ray image after water leaching and calcination at 400°C

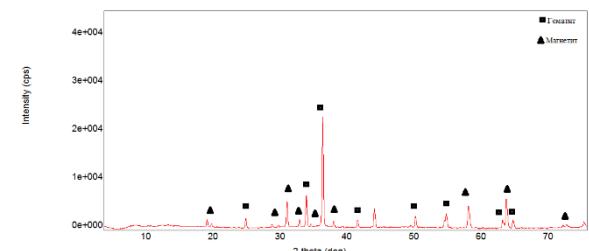


Рис. 7 – Рентгенограмма после водного выщелачивания и прокаливания при 800°C

Fig. 7 – X-ray image after water leaching and calcination at 800°C

Магнетит относится к ферромагнетикам и состоит из смешанных оксидов $\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot\text{FeO}$, он проявляет магнитные свойства в большей степени, чем гематит. Магнитные свойства системы магнетит-гематит активируются в случае, если магнетит превалирует и содержится в смеси в количестве более 50%.

Согласно данным фазового состава, установлено, что при температуре прокаливания 800°C магнитные свойства являются выраженным за счет преобладания магнетита (более 56%) над гематитом. Температура прокаливания 600°C является недостаточной для получения образца с магнитными свойствами.

Заключение

Комплексная переработка хвостов горно-обогатительного производства, основанная на сочетании водного выщелачивания, электрохимического осаждения и прокаливания позволяет извлекать 93% никеля и 100% палладия для получения новых электрохимических композиционных покрытий.

В качестве попутного компонента по технологии образуются железооксидные соединения, содержащие примеси, менее 1%. Данный продукт может служить сырьем для получения катализаторов, пигментов или сталеплавильного производства.

Магнитные свойства системы магнетит-гематит активируются, когда содержание магнетита в образце превышает 50%. Чем больше магнетита, тем четче выражены магнитные свойства.

Согласно данным фазового состава, при прокаливании при температуре 800°C содержание магнетита в смеси превышает 56%, что обеспечивает выраженные магнитные свойства системы.

Работы по аналитическим и технологическим исследованиям проведены на оборудовании кафедры Технология неорганических веществ и материалов и комплексной лаборатории «НаноАналитика» ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет».

Литература

1. Mudd G.M. *Ore Geol. Rev.*, **8**, 9– 26 (2013).
2. Михайлов Б.М. *Литология и полезные ископаемые*, **2**, 136–160 (2004).
3. Игревская Л.В. *Горный информационно–аналитический бюллетень*, **5**, 90–96 (2007).
4. Колмачихина О.Б. *Известия вузов. Цветная металлургия*, **4**, 16–21 (2020).
5. ИТС 12-2019 Производство никеля и кобальта : Информационно-технический справочник по наилучшим доступным технологиям. Москва : Бюро НДТ, 195 с. (2019).
6. Марченко Н. В. *Металлургия тяжелых цветных металлов*. ИПК СФУ : Красноярск, 195 с. (2009).
7. Уткин Н.И. *Металлургия цветных металлов*. Москва : Металлургия, 440 с. (1985).
8. Li G. *Characterization of minerals, metals, and materials. TMS*, 143-150 (2016).
9. Пат. 2453617 Российская Федерация (2014).
10. Пат. 2504590 Российская Федерация (2014).
11. Набойченко С.С. *Автоклавная гидрометаллургия цветных металлов*. Екатеринбург : ГОУ ВПО УГТУ–УПИ, 612 с. (2009).
12. Аленичев В.М. *Вестник Воронежского университета*, **2**, 9–14 (2013).
13. Аленичев В.М. *Известия Томского политехнического университета*, **3**, 124–128 (2013).
14. Пат. 2333972 Российская Федерация (2008).
15. Пашков Г.Л. *Цветные металлы*, **8**, 57–62 (2018).
16. Салыкбаева А.С. *Материалы VII международной научной конференции молодых ученых «Наука и образование – 2011»*. Евразийский национальный университет им. Л.Н. Гумилева, 372–376 (2011).
17. Тунгубекова Ж.Т. *Проблемы региональной экологии*, **5**, 59–64 (2018).

References

1. Mudd G.M. *Ore Geol. Rev.*, **8**, 9–26 (2013).
2. Mikhailov B.M. *Lithology and Mineral Resources*, **2**, 136–160 (2004).
3. Igrevskaya L.V. *Mining Information and Analytical Bulletin*, **5**, 90–96 (2007).
4. Kolmachikhina O.B. *University News. Non-ferrous Metallurgy*, **4**, 16–21 (2020).
5. ITS 12-2019 Nickel and Cobalt Production: Information and Technical Reference Guide on Best Available Technologies. Moscow: BAT Bureau, 195 p. (2019).
6. Marchenko N.V. *Metallurgy of Heavy Non-Ferrous Metals*. IPK SFU: Krasnoyarsk, 195 p. (2009).
7. Utkin N.I. *Metallurgy of Non-Ferrous Metals*. Moscow: Metallurgy, 440 p. (1985).
8. Li G. *Characterization of minerals, metals, and materials. TMS*, 143-150 (2016).
9. Pat. 2453617 Russian Federation (2014).
10. Pat. 2504590 Russian Federation (2014).
11. Naboychenko S.S. *Autoclave hydrometallurgy of non-ferrous metals*. Yekaterinburg: State Educational Institution of Higher Professional Education Ural State Technical University–Ural Polytechnic Institute, 612 p. (2009).
12. Alenichev V.M. *Bulletin of Voronezh University*, **2**, 9–14 (2013).
13. Alenichev V.M. *News of Tomsk Polytechnic University*, **3**, 124–128 (2013).
14. Pat. 2333972 Russian Federation (2008).
15. Pashkov G.L. *Non-ferrous Metals*, **8**, 57–62 (2018).
16. Salykbaeva A.S. *Proceedings of the VII International Scientific Conference of Young Scientists “Science and Education – 2011”*. L.N. Gumilyov Eurasian National University, 372–376 (2011).
17. Tungubekova Zh.T. *Problems of Regional Ecology*, **5**, 59–64 (2018).

© Т .Р. Шакиров – к.т.н., доцент кафедры Технологии неорганических веществ и материалов (ТНВМ), Казанский национальный исследовательский технологический университет (КНРТУ), Казань, Россия; А. З. Сулейманова – старший преподаватель кафедры ТНВМ, КНИТУ, alsu-sulejmanova@yandex.ru; А. И. Хацринов – д.т.н., профессор, заведующий кафедрой ТНВМ, КНИТУ; С. В. Водопьянова – к.х.н., доцент кафедры ТНВМ, КНИТУ; И. И. Ахметов – студент института нефти, химии и нанотехнологии, группы 431-61, кафедры ТНВМ, КНИТУ.

© T. R. Shakirov – PhD (Technical Sci.), Associate Professor, Department of Technology of Inorganic Substances and Materials (TISM), Kazan National Research Technological University (KNRTU), Kazan, Russia; A. Z. Suleimanova – Senior Lecturer, the TISM department, KNRTU, alsu-sulejmanova@yandex.ru; A. I. Khatsrinov – Doctor of Sciences (Technical Sci.), Professor, Head of the TISM department, KNRTU; S. V. Vodop'yanova – PhD (Chemical Sci.), Associate Professor, the TISM department, KNRTU; I. I. Akhmetov – Student of the Institute of Oil, Chemistry and Nanotechnology, group 431-61, the TISM department, KNRTU.

Дата поступления рукописи в редакцию – 19.03.25.
Дата принятия рукописи в печать – 23.09.25.