

УДК 669.1:622.7

ПЕРЕРАБОТКА И ПОВТОРНОЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЖЕЛЕЗИСТЫХ ОТХОДОВ МЕДНО-НИКЕЛЕВОГО ПРОИЗВОДСТВА*



А. Г. КАСИКОВ,
зав. лабораторией, канд. хим. наук,
a.kasikov@ksc.ru



Е. А. ЩЕЛОКОВА,
научный сотрудник,
канд. техн. наук



А. Ю. СОКОЛОВ,
инженер-исследователь



Е. А. МАЙОРОВА,
инженер

Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева КНЦ РАН, Апатиты, Россия.

Введение

Повторное использование отходов имеет важнейшее значение для горнодобывающей промышленности, на предприятиях которой ежегодно образуется более 2,7 млрд т отработанной породы, хвостов обогащения и шлаков [1]. Из-за постепенного истощения минеральных ресурсов получение дополнительных продуктов из отходов является основополагающим принципом устойчивого развития [2, 3], и поэтому в последнее время получили развитие исследования, направленные на повышение комплексности использования сырья и извлечение из отходов ценных элементов. Особое значение имеют шлаки предприятий цветной металлургии, содержащие различные металлы. В настоящее время ежегодно накапливается порядка 120 млн т таких шлаков [4], что служит ценным техногенным сырьем для различных промышленных производств. Следует отметить, что в мире все больше внимания уделяют вовлечению отходов в хозяйственный оборот, и во многих европейских странах доля использования отходов составляет более 85 %, тогда как в России она остается невысокой – на уровне 11 % [5].

При переработке сульфидного медно-никелевого сырья в России ежегодно образуются миллионы тонн отвальных продуктов в виде хвостов флотации, металлургических шлаков и железистых кеков (ЖК). При наличии руд с высоким содержанием цветных и благородных металлов эти отходы пока не вызывают интереса у производителей и являются отвальными. Шлаки занимают

Показана важность утилизации отходов производства для обеспечения устойчивого развития общества и дан краткий обзор мирового опыта переработки и повторного использования металлургических отходов предприятий цветной металлургии. Приведены примеры использования металлургических шлаков и кеков в стройиндустрии и описан ряд технологий извлечения из них цветных металлов и железа. С целью организации эффективной утилизации отвальных шлаков Кольской ГМК разработан комбинированный способ переработки, основанный на их сернокислотном выщелачивании 5–10%-ной серной кислотой с переводом в раствор большей части кремнезема в виде кремниевой кислоты и концентрированием основной части никеля и всей меди в нерастворимом остатке с последующей флотацией сульфидов цветных металлов, обеспечивающей получение флотоконцентратов, содержащих более 4,5 % меди и никеля.

Ключевые слова: железистые отходы, металлургический шлак, железистый кек, выщелачивание, экстракция, флотация, кремнезем, хлорное железо.

DOI: 10.17580/gzh.2020.09.13

значительные территории и представляют угрозу для окружающей среды из-за постепенного вымывания из них токсичных металлов, причем, как показано в ряде работ [6–8], шлаки вносят существенный вклад в загрязнение природных водоемов.

Еще одним отвальным отходом, образующимся при переработке медно-никелевого сырья, являются железистые кеки. В отличие от шлаков, они содержат значительно больше цветных металлов, и поэтому актуальной задачей является вовлечение их в переработку.

В АО «Кольская ГМК», помимо шлаков и кеков, в карбонильном производстве никеля получают высокожелезистые остатки дожига (ОД) смеси карбониллов железа и никеля. В настоящее время они являются оборотным продуктом и перерабатываются в плавильном цехе комбината «Печенганикель». В связи с планируемым закрытием цеха в 2020 г. также возникает проблема их утилизации.

В настоящее время железистые отходы Кольской ГМК не подвергают комплексной переработке, в основном используют небольшую часть шлаков для отсыпки дорог и в качестве закладочного материала горных выработок. В то же время известно достаточно много направлений использования шлаков цветной металлургии в стройиндустрии [4, 9–12]. Предпринимаются попытки применения шлаков в экологических целях [5, 13, 14]. Однако в большинстве случаев шлаки применяют в исходном виде, что приводит к потере цветных металлов и делает стройматериалы потенциально опасными из-за присутствия в них сульфидов цветных металлов. Все это относится и к ЖК, которые в ряде работ рекомендованы для использования в качестве наполнителей бетонов и для производства пигментов [15, 16].

* В работе принимали участие ведущий научный сотрудник, канд. геол.-минерал. наук Ю. Н. Нерадовский и научный сотрудник Е. В. Черноусенко (ИХТРЭМС КНЦ РАН).

В то же время проводят исследования и по извлечению из шлаков и кеков цветных металлов с получением дополнительной продукции. Например, в работе [17] проводили исследования по флотационному обогащению шлаков и кучному выщелачиванию из них никеля. Высокое извлечение никеля и кобальта достигнуто А. А. Веселовским [18] при переработке шлаков комбината «Южуралникель». Автору удалось получить из шлака железоникелевый сплав, содержащий до 9,2 % никеля. В ИХТЭМС КНЦ РАН был разработан способ гидрохлоридной переработки шлаков, включающий выщелачивание шлаков 20%-ной соляной кислотой и последовательное экстракционное извлечение из раствора кобальта и железа [19].

Проблеме комплексной переработки железистых кеков также посвящено достаточно много работ. В институте «Гипроникель» под руководством К. К. Белоглазова разработана автоклавная технология переработки ЖК, а в ИХТЭМС КНЦ РАН проводили работы по экстракции железа(III) трибутилфосфатом из растворов от выщелачивания ЖК соляной кислотой [20]. По результатам исследований разработан технологический регламент и спроектирована полупромышленная установка. В дальнейшем технологию удалось усовершенствовать за счет использования на вскрытии кеков промывной серной кислоты, а в качестве хлорсодержащего реагента – никелевых рафинатов кобальтового производства Кольской ГМК [21]. Большой объем исследований по извлечению из ЖК цветных металлов и утилизации сернистого газа проведен М. В. Васёхой [19, 22]. В результате им разработана технологическая схема, обеспечивающая получение из кеков пигментного оксида железа и возврат цветных металлов в основное производство.

Цель настоящей работы – дальнейшие разработка методов и усовершенствование процессов комплексной переработки и повторного использования железистых отходов Кольской ГМК (магнезиально-железистый шлак комбината «Печенганикель», железистый кек и продукты дожигания кубовых остатков производства карбонильного никеля).

Методика и результаты исследований

В связи с тем, что в настоящее время в Кольской ГМК накоплено около 100 млн т отвальных шлаков, которые содержат малые количества цветных металлов, для их рентабельной переработки требуется использование доступных и дешевых реагентов, а переработка должна быть комплексной, не только с извлечением цветных металлов, но и утилизацией основных макрокомпонентов шлаков: железа и диоксида кремния. Это возможно только при сернокислотном выщелачивании шлаков с использованием некондиционных сернокислых растворов и товарной серной кислоты, производство которой в настоящее время является для Кольской ГМК убыточным из-за высоких затрат на транспортные расходы при ее доставке потребителям.

Магнезиально-железистый шлак комбината «Печенганикель», используемый в работе, имел следующий состав, % (масс.): 37,5 SiO₂; 38,5 FeO; 7,94 MgO; 0,09 Co; 0,18 Cu; 0,24 Ni; 1,28 S. При травлении шлаков разбавленной серной кислотой установлено, что они являются крайне нестойкими к действию кислоты, и уже при pH = 2 наблюдается частичное растворение шлакового

Таблица 1. Влияние pH сернокислого раствора на выщелачивание металлов из отвальных шлаков комбината «Печенганикель»

pH	Извлечение, %					
	Fe	Mg	Cu	Ni	Co	SiO ₂
2	0,68	0,88	1,7	1,2	0,93	0,43
0,5	7,3	6,9	0,10	3,9	1,4	0,81



Рис. 1. Микрофотографии аншлифов флотоконцентрата (а) и хвостов флотации (б)

стекла, а при pH = 0,5 разрушению подвергаются все компоненты шлаков, и в раствор начинает переходить кремний (табл. 1).

При обработке шлаков 5–10%-ной H₂SO₄ в раствор извлекали до 85 % SiO₂ и значительную часть железа. Стабильность растворов зависела от условий вскрытия шлака и концентрации кремниевой кислоты и составляла от нескольких часов до нескольких дней. При выщелачивании практически вся медь и большая часть никеля концентрировались в остатке выщелачивания за счет того, что сульфиды этих металлов по сравнению с железом более устойчивы к действию кислоты, а также вследствие их осаждения сероводородом, который образуется при разложении сульфидов железа. В результате разрушения силикатных частиц происходило также раскрытие сульфидов, что создавало благоприятные условия для их последующей флотации. Флотационные испытания в ГоИ КНЦ РАН показали возможность получения из остатков выщелачивания шлаков концентратов, содержащих более 4,5 % суммарного количества никеля и меди [23]. На рис. 1 представлены микрофотографии аншлифов флотоконцентрата и хвостов флотации, полученных при флотации остатков сернокислотного выщелачивания отвального шлака комбината «Печенганикель». Хорошо видно, что, в отличие от концентрата (см. рис. 1, а), хвосты флотации (см. рис. 1, б) содержат лишь единичные зерна сульфидов, что делает их более экологичным материалом при использовании в стройиндустрии.

После отделения остатка выщелачивания растворы подвергали термообработке для ускорения полимеризации кремниевой кислоты. Полученный гель сушили, а затем проводили его водное выщелачивание с переводом в раствор железа, диоксид кремния при этом полностью оставался в нерастворимом остатке. После дополнительной водной отмычки и сушки остаток содержал порядка 80 % диоксида кремния и имел очень высокую удельную поверхность (700–800 м²/г). Испытания полученного мезопористого кремнезема в различных цементах показали очень высокую эффективность его применения уже при 0,5–1%-ной добавке

в смеси. Полученный кремнезем, очевидно, может быть использован и в шинной промышленности в качестве носителя катализаторов, а также для получения сорбентов.

Наиболее богатым по никелю отходом производства Кольской ГМК являются ОД. Этот продукт образуется путем сжигания при температуре 500–600 °С кубового остатка процесса ректификационного разделения карбониллов никеля и железа и представляет собой мелкодисперсный порошок. Из-за высокого содержания в нем никеля его вынуждены направлять на переработку после предварительного гранулирования на комбинате «Печенганикель». В связи с тем, что в 2020 г. запланировано закрытие плавильного цеха комбината «Печенганикель», актуальной задачей становится поиск альтернативных путей утилизации и переработки ОД.

Для решения проблемы утилизации этого вида отходов авторами были проведены исследования возможности его гидрометаллургической переработки с использованием для разложения растворов соляной кислоты и метода жидкостной экстракции органическими реагентами для разделения и концентрирования основных компонентов ОД – железа, никеля и кобальта в отдельные продукты. В качестве исходного материала использовали текущие ОД карбонильного производства Кольской ГМК состава, % (масс.): 58 Fe; 9 Ni; 1,6 Co; 0,198 Cr. В результате рентгенофазового анализа установлено, что исходный материал представлен двумя фазами: $Fe_2O_3 \sim 65\%$ и $NiFe_2O_4 \sim 35\%$. Изучение кинетики солянокислотного выщелачивания ОД проводили при варьировании концентрации и расхода кислоты, температуры процесса. Из полученных данных следует, что процесс характеризуется высокой скоростью реакции разложения, возрастающей с увеличением температуры процесса, с достижением максимальных концентраций железа и никеля в растворе через 1–2 ч (рис. 2).

Изучение влияния концентрации HCl на извлечение элементов из ОД показало, что при проведении процесса выщелачивания при температуре 70 °С оптимальной является концентрация соляной кислоты 7,7 моль/л. При этом обеспечивается высокое извлечение железа с образованием концентрированных по железу растворов, содержащих 19,5 г/л Ni и 2,9 г/л Co (табл. 2).

Изучена возможность получения солянокислого раствора цветных металлов с минимальным количеством железа и его чистого раствора методом жидкостной экстракции с применением кислородсодержащих экстрагентов – деканола-1 и деканола-2. В связи с высокой концентрацией железа в исходном растворе и низкой концентрацией HCl после выщелачивания проводили разбавление железа до концентрации ~ 35 г/л концентрированной соляной кислотой. Из раствора в составе Fe – 35,9 г/л, Ni – 4,63 г/л и HCl – 8,1 моль/л проведено извлечение железа смесями на основе деканола-1 (рис. 3). Установлено, что степень извлечения железа возрастает при добавлении к нему инертного разбавителя или алифатического кетона. После водной экстракции железа из использованных реагентов были получены чистые растворы хлорного железа.

В условиях Кольской ГМК предпочтительна организация совместной переработки ЖК, ОД и рафинатов кобальтового производства, содержащих до 15 г/л железа. Поэтому авторами предложена схема, представленная на рис. 4. Особенностью

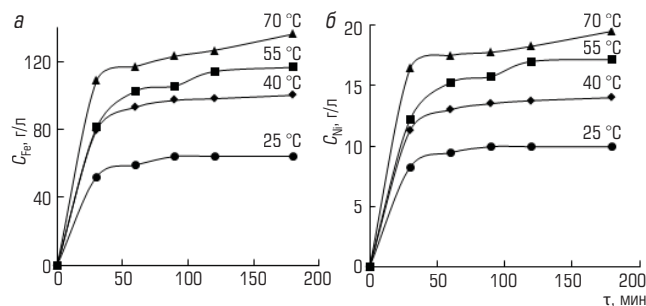


Рис. 2. Влияние температуры процесса на кинетику выщелачивания железа (а) и никеля (б) ($C_{HCl} = 7,7$ моль/л, $T:Ж = 1:4$)

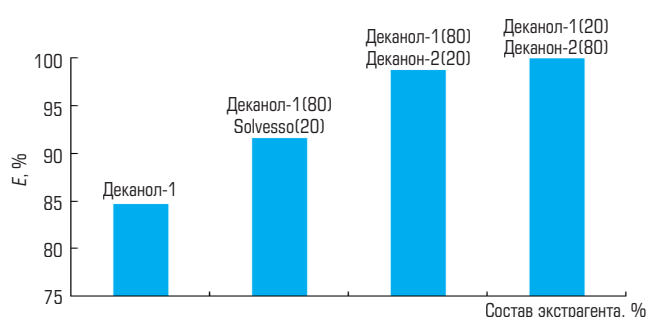


Рис. 3. Влияние состава экстрагента на извлечение железа. $O:В = 3:1$, три степени экстракции

Таблица 2. Влияние концентрации соляной кислоты на выщелачивание основных компонентов ОД ($T:Ж = 1:4$, $t = 70$ °С, $\tau = 3$ ч)

C_{HCl} , моль/л	Содержание в фильтрате, г/л				Извлечение в фильтрат, %			
	Fe	Ni	Co	Cr	Fe	Ni	Co	Cr
2,7	43,9	16,1	1,7	0,18	30,3	71,3	43,5	35,4
5,5	90	15,85	2,75	0,35	62,1	70,4	70,3	70,8
7,7	136	19,5	2,9	0,48	93,7	86,7	74,2	71,8

схемы является то, что для растворения используется не соляная, а серная кислота, включая некондиционные серноокислые растворы Кольской ГМК, которые в настоящее время вынуждены подвергать глубокой нейтрализации. Для растворения предпочтительно использовать не отвальный, а первичный кек, содержащий порядка 15 % никеля. Это может позволить исключить на комбинате «Североникель» передел репульпации кеков. При выщелачивании кека железо и цветные металлы переходят в раствор, а в остатке остается мелкодисперсный шлам, обогащенный благородными металлами. Так как железо(III) хорошо экстрагируется из хлоридных и сульфатно-хлоридных растворов большим числом экстрагентов, то сульфатный раствор от выщелачивания предлагается смешивать с рафинатом кобальтового производства Кольской ГМК, имеющим состав, г/л: 170–190 Ni; 12–16 Fe; 1 Co; 0,5 As и более 6 моль/л ионов хлора. В раствор выщелачивания ЖК подают также и раствор от солянокислотного выщелачивания ОД, имеющий концентрацию ионов хлора на уровне 6–7 моль/л. Далее из раствора осуществляют экстракцию железа нейтральными или

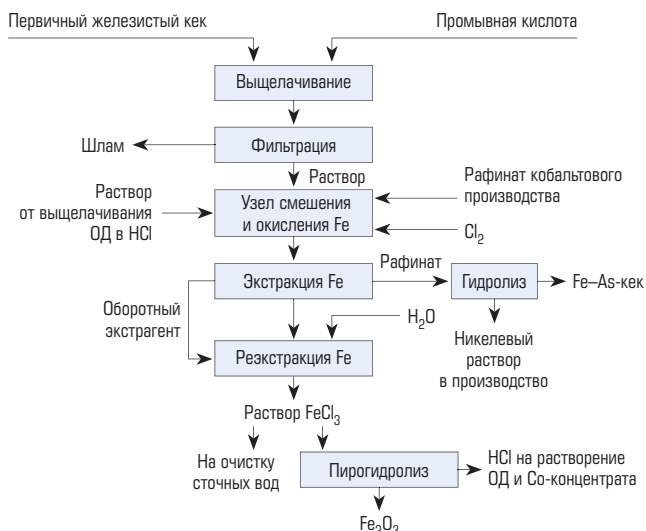


Рис. 4. Принципиальная технологическая схема совместной переработки ЖК, ОД и рафинатов кобальтового производства

анионообменными экстрагентами. В частности, ранее были проведены исследования по экстракции железа(III) из сульфатно-хлоридного раствора смесями третичного амина в октиловом спирте [21]. Для селективной экстракции железа предпочтительно применение высокомолекулярных кетонов [24].

При реализации данной схемы возможно предотвращение образования основной массы отвальных железистых кеков, которые в среднем содержат, % (масс.): 1 Ni; 1,5 Cu; 0,02 Co и около 5 г/т платиновых металлов. С учетом получения в год порядка 20 тыс. т отвальных кеков это может позволить предотвратить потери 200 т никеля, 300 т меди, 4 т кобальта и около 100 кг платиновых металлов на сумму более 10 млн долл. США.

Альтернативным способом решения проблемы утилизации отвальных железистых кеков в АО «Кольская ГМК» может быть не организация их переработки, а снижение и предотвращение их образования. Особенно важно это учесть при реконструкции никелевого производства Кольской ГМК. В настоящее время одним из

эффективных способов усовершенствования переработки сырья является выделение магнитной фракции фэйнштейна, в которую переходит около 90 % платиновых металлов, и проведение ее гидрохлоридного выщелачивания с получением концентратов благородных металлов и растворов хлорида никеля, содержащих порядка 20 г/л железа [25, 26].

В настоящее время в институте «Гипроникель» отработан вариант извлечения железа из таких растворов методом гидролитической очистки после окисления железа с использованием кислородно-воздушной смеси или хлора [26]. Однако осаждение кеков из концентрированных никелевых растворов сопряжено с проблемой получения отвальных кеков с низким содержанием никеля и требует значительных затрат на его осаждение.

Получение при гидрохлоридном выщелачивании концентрированных хлоридных растворов открывает возможность экстракционного извлечения из них железа с получением чистой товарной продукции. В ИХТРЭМС КНЦ РАН были проведены укрупненные лабораторные испытания по многоступенчатой экстракции железа(III) 2-ундеканом и его смесью с жирными спиртами. На основании испытаний разработан технологический регламент на производство 7 тыс. т железа в виде раствора товарного хлорного железа, который может быть использован для очистки сточных вод Кольской ГМК и АО «Апатит».

Заключение

Таким образом, проведенные исследования показывают, что при реализации новых способов переработки отвальных железистых кеков и шлаков только от предотвращения потерь цветных и благородных металлов возможно получение в год дополнительной продукции на десятки миллионов долларов. Сравнимый экономический эффект, очевидно, может быть получен и от производства новой продукции в виде диоксида кремния и соединений железа. Снижение экологической нагрузки и затрат на захоронение и содержание полигонов является дополнительным вкладом в экономическую эффективность комплексной переработки железистых отходов медно-никелевого производства.

Библиографический список

1. Parbhakar-Fox A., Gilmour S., Fox N., Olin P. Geometallurgical Characterization of Non-Ferrous Historical Slag in Western Tasmania: Identifying Reprocessing Options // Minerals. 2019. Vol. 9. Iss. 7. 415. DOI: 10.3390/min9070415
2. Lag-Brotons A. J., Velenturf A. P. M., Crane R., Head I. M., Purnell P., Semple K. T. Resource Recovery From Waste // Frontiers in Environmental Science. 2020. Vol. 8. 35. DOI: 10.3389/fenvs.2020.00035
3. Sarfo P., Das A., Wyss G., Young C. Recovery of metal values from copper slag and reuse of residual secondary slag // Waste Management. 2017. Vol. 70. P. 272–281.
4. The future of non-ferrous slag to 2029 / Smithers. URL: <https://www.smithers.com/services/market-reports/materials/the-future-of-non-ferrous-slag-to-2029> (дата обращения: 19.04.2020).
5. Piatak N. M., Parsons M. B., Seal II R. R. Characteristics and environmental aspects of slag: A review // Applied Geochemistry. 2015. Vol. 57. P. 236–266.
6. Потапов Д. С., Светлов А. В., Потапов С. С., Меньшиков Ю. П., Нестеров Д. П., Макаров Д. В. Экспериментальное моделирование процессов выветривания разновозрастных шлаков медно-никелевого производства // Минералогия техногенеза. 2013. № 14. С. 38–49.
7. Паршина М. В. Эколого-геохимические особенности трансформации шлаковых отходов в зоне ацидификации // Записки Горного института. 2006. Т. 167-1. С. 90–93.
8. Зосин А. П., Приймак Т. И., Кошкина Л. Б. Экологические аспекты процессов геохимической трансформации минеральных отходов от переработки сульфидных медно-никелевых руд // Экологическая химия. 2003. Т. 12. № 1. С. 34–42.
9. Katsiotis N. S., Tsakiridis P. E., Velissariou D., Katsiotis M. S., Alhassan S. M., Beazi M. Utilization of Ferronickel Slag as Additive in Portland Cement: A Hydration Leaching Study // Waste and Biomass Valorization. 2015. Vol. 6. Iss. 2. P. 177–189.
10. Гуревич Б. И., Тюкавкина В. В. Вяжущие материалы из шлаков цветной металлургии // Цветная металлургия. 2007. № 4. С. 10–16.
11. Калинин А. М., Гуревич Б. И., Калинин Е. В., Тюкавкина В. В. Шлаки цветной металлургии Арктического региона: применение для получения высокоэффективных шлакощелочных вяжущих и бетонов // Север и Арктика в новой парадигме мирового развития (Лузинские чтения-2018) : матер. IX Междунар. науч.-практ. конф. – Апатиты : Изд-во ФИЦ КНЦ РАН, 2018. С. 129–130.
12. Калинин А. М., Кржижановская М. Г., Гуревич Б. И., Калинин Е. В., Тюкавкина В. В. Гидратация механоактивированных смешанных цементов: исследование методом рентгеновской дифракции *in situ* // Неорганические материалы. 2015. Т. 51. № 8. С. 901–907.
13. Антонина Н. Ю., Шубина Л. А. Использование техногенных отходов ГМК в природоохранных целях на предприятиях ГМК // Экология и промышленность России. 2015. Т. 19. № 10. С. 38–41.
14. Горбачева Т. Т., Иванова Л. А., Макаров Д. В. Шлаки комбината «Печенганикель» в решении экологических задач // Труды Ферсмановской научной сессии ГИ КНЦ РАН. 2018. № 15. С. 429–432.

15. Заварзина М. А. Железистые кеки никелевого производства в строительных материалах // Строительные материалы. 1999. № 1. С. 27.
16. Разинкова О. А., Малкандуев Ю. А., Марисhev М. Х., Слонов А. Л. Пути использования отвальных кеков гидрометаллургии в производстве строительных материалов и изделий // Вестник Волгоградского государственного архитектурно-строительного университета. Сер. Строительство и архитектура. 2010. Вып. 19(38). С. 64–68.
17. Светлов А. В., Потопов С. С., Потопов Д. С., Кравченко Е. А., Ерохин Ю. В. и др. Исследование возможности извлечения цветных металлов и производства строительных материалов из шлаков медно-никелевого производства // Вестник Мурманского государственного технического университета. 2015. Т. 18. № 2. С. 335–344.
18. Веселовский А. А. Извлечение никеля и кобальта из лежалых и вновь образованных отвальных никелевых шлаков // Вестник Иркутского государственного технического университета. 2018. Т. 22. № 3(134). С. 194–208.
19. Васёха М. В., Путинцев Н. М. Повышение отдачи цветных металлов железистыми кеками медно-никелевого производства // Известия вузов. Цветная металлургия. 2015. № 1. С. 15–18.
20. Дьякова Л. В., Ртвеладзе В. В., Косяков А. И. Переработка растворов после выщелачивания шлаков // Гидрометаллургия и химия редких элементов : сб. тр. – Апатиты, 1991. С. 50–52.
21. Косяков А. И., Ртвеладзе В. В., Седнев Ю. М. Экономическая эффективность комплексной солянокислотной переработки железистых кеков // Химическая технология редких элементов и минерального сырья. – Апатиты : КНЦ, 1986. С. 28–30.
22. Касиков А. Г., Арешина Н. С. Утилизация и комплексная переработка продуктов и отходов газоочистки медно-никелевого производства. – Апатиты : ФИЦ КНЦ РАН, 2019. – 196 с.
23. Тимощик О. А., Щелокова Е. А., Черноусенко Е. В., Касиков А. Г. Комбинированный способ комплексной переработки отвального шлака комбината «Печенганикель» // Вестник Кольского научного центра РАН. 2019. № 4(11). С. 69–74.
24. Касиков А. Г., Соколов А. Ю., Щелокова Е. А., Глуховская И. В. Экстракция железа(III) из хлоридных никелевых растворов алифатическими кетонами // Журнал прикладной химии. 2019. Т. 92. № 8. С. 1015–1020.
25. Четверкин А. Ю., Хомченко О. А., Вергизова Т. В., Дубровский В. Л. Разработка технологии переработки магнитной фракции фэйнштейна на Кольской ГМК // Цветные металлы. 2019. № 11. С. 34–39. DOI: 10.17580/tsm.2019.11.03
26. Цапах С. Л., Мальц И. Э., Четверкин А. Ю., Смирнов П. В. Железоочистка высокохлоридных никелевых растворов // Цветные металлы. 2019. № 11. С. 61–69. DOI: 10.17580/tsm.2019.11.08 [fX](#)

«GORNYI ZHURNAL», 2020, № 9, pp. 91–95
DOI: 10.17580/gzh.2020.09.13

Processing and recycling of iron-bearing copper–nickel production waste

Information about authors

A. G. Kasikov¹, Head of Laboratory, Candidate of Chemical Sciences, a.kasikov@ksc.ru

E. A. Shchelokova¹, Researcher, Candidate of Engineering Sciences

A. Yu. Sokolov¹, Research Engineer

E. A. Mayorova¹, Engineer

¹Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Minerals, Kola Science Center, Russian Academy of Sciences, Apatity, Russia

Abstract

The importance of production waste recycling toward sustainable development of the society is defined. The world's experience in processing and reusing of metallurgical waste from nonferrous metallurgy works are briefly described. Examples of the use of slag and cake in the construction industry are presented, and a number of technologies for the extraction of nonferrous metals and iron from them are described. To organize efficient utilization of waste slag from Kola MMC, a mixed processing method has been developed based on their sulfuric acid leaching with 5–10% sulfuric acid, transferring most of silica into the solution in the form of silicic acid and concentrating the bulk of nickel and all copper in an insoluble residue, followed by flotation of nonferrous metal sulfides, providing flotation concentrates containing more than 4.5% copper and nickel. Processing of the leaching solution produces mesoporous silica with a specific surface area of 700–800 m²/g, which is used as an active additive in cement. The possibility of hydrometallurgical processing of afterburning products after carbonyl nickel decomposition using hydrochloric acid solutions and liquid extraction method for separating nickel and iron by organic reagents to obtain pure solutions of ferric chloride is demonstrated. A scheme is proposed for the joint processing of solutions from leaching of ferruginous cakes and residues of carbonyl nickel afterburning, as well as nickel raffinate of cobalt production of Kola MMC, which ensures production of commercial ferric chloride. To reduce the volume of dumped iron cakes, the technology and regulation are developed for the extraction of iron(III) from concentrated nickel solutions using high molecular weight aliphatic ketones and their mixtures with fatty alcohols instead of its hydrolytic precipitation.

The authors appreciate participation of Leading Researcher, Candidate of Geological and Mineralogical Sciences Yu. N. Neradovskiy and Researcher E. V. Chernousenko from the Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Minerals, Kola Science Center, Russian Academy of Sciences in these studies.

Keywords: iron-bearing waste, metallurgical slag, iron-bearing cake, leaching, extraction, flotation, silica, ferric chloride.

References

1. Parbhakar-Fox A., Gilmour S., Fox N., Olin P. Geometallurgical Characterization of Non-Ferrous Historical Slag in Western Tasmania: Identifying Reprocessing Options. *Minerals*. 2019. Vol. 9, Iss. 7. 415. DOI: 10.3390/min9070415
2. Lag-Brotons A. J., Velenturf A. P. M., Crane R., Head I. M., Purnell P., Semple K. T. Resource Recovery From Waste. *Frontiers in Environmental Science*. 2020. Vol. 8. 35. DOI: 10.3389/fenvs.2020.00035
3. Sarfo P., Das A., Wyss G., Young C. Recovery of metal values from copper slag and reuse of residual secondary slag. *Waste Management*. 2017. Vol. 70. pp. 272–281.
4. The future of non-ferrous slag to 2029. Smithers. Available at: <https://www.smithers.com/services/market-reports/materials/the-future-of-non-ferrous-slag-to-2029> (accessed: 19.04.2020).
5. Piatak N. M., Parsons M. B., Seal II R. R. Characteristics and environmental aspects of slag: A review. *Applied Geochemistry*. 2015. Vol. 57. pp. 236–266.
6. Potapov D. S., Svetlov A. V., Potapov S. S., Menshikov Yu. P., Nesterov D. P., Makarov D. V. Experimental modeling of weathering uneven slag copper–nickel production. *Mineralogiya tekhnogenez*. 2013. No. 14. pp. 38–49.
7. Parshina M. V. Geochemical and ecological features of slag waste transformation in the acidification zone. *Journal of Mining Institute*. 2006. Vol. 167-1. pp. 90–93.
8. Zosin A. P., Priyamat T. I., Koshkina L. B. Ecological factors in geochemical transformation of copper–nickel sulfide ore processing waste. *Ekologicheskaya khimiya*. 2003. Vol. 12, No. 1. pp. 34–42.
9. Katsiotis N. S., Tsakiridis P. E., Velissariou D., Katsiotis M. S., Alhassan S. M., Beazi M. Utilization of Ferronickel Slag as Additive in Portland Cement: A Hydration Leaching Study. *Waste and Biomass Valorization*. 2015. Vol. 6, Iss. 2. pp. 177–189.
10. Gurevich B. I., Tyukavkina V. V. Binders produced from nonferrous metallurgy waste. *Tsvetnaya metallurgiya*. 2007. No. 4. pp. 10–16.
11. Kalinkin A. M., Gurevich B. I., Kalinkina E. V., Tyukavkina V. V. Nonferrous metallurgy waste in the Arctic region for production of high-effective alkali slag binders and concretes. *The North and the Arctic in the New Global Development Paradigm (Luzin's Lectures–2018) : Proceedings of IX international scientific-practical conference*. Apatity : Izdatelstvo FITS KNTs RAN, 2018. pp. 129–130.
12. Kalinkin A. M., Krzhizhanovskaya M. G., Gurevich B. I., Kalinkina E. V., Tyukavkina V. V. Hydration of mechanically activated blended cements studied by in situ X-ray diffraction. *Inorganic Materials*. 2015. Vol. 51, No. 8. pp. 828–833.
13. Antoninova N. Yu., Shubina L. A. The Use of Technogenic Waste for the Nature-oriented Purposes at the Mining-and-metallurgical Integrated Works. *Ekologiya i promyshlennost Rossii*. 2015. Vol. 19, No. 10. pp. 38–41.
14. Gorbacheva T. T., Ivanova L. A., Makarov D. V. Pechenganickel slag in solution of ecological problems. *Trudy Fersmanovskoy nauchnoy sessii GI KNTs RAN*. 2018. No. 15. pp. 429–432.
15. Zavarzina M. A. Iron-bearing cakes of nickel production in construction materials. *Stroitelnye materialy*. 1999. No. 1. p. 27.
16. Razinkova O. A., Malkanduev Yu. A., Marishev M. Kh., Slonov A. L. Ways of using falling off cakes of hydrometallurgy in the production of building material and articles. *Vestnik Volgogradskogo gosudarstvennogo arkhitekturno-stroitel'nogo universiteta. Ser. Stroitel'stvo i arkhitektura*. 2010. Vol. 19(38). pp. 64–68.
17. Svetlov A. V., Potapov S. S., Potapov D. S., Kravchenko E. A., Erokhin Yu. V. et al. Investigation of possibility of recovery nonferrous metals and producing building materials from copper–nickel smelter slag. *Vestnik Murmanskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta*. 2015. Vol. 18, No. 2. pp. 335–344.
18. Veselovskiy A. A. Nickel and cobalt recovery from aged and newly formed nickel dump slag. *Vestnik Irkutskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta*. 2018. Vol. 22, No. 3(134). pp. 194–208.
19. Vesezha M. V., Putinsev N. M. Improvement of nonferrous metal recovery from copper–nickel production cakes. *Izvestiya vuzov. Tsvetnaya metallurgiya*. 2015. No. 1. pp. 15–18.
20. Dyakova L. V., Rtveldadze V. V., Kosyakov A. I. Processing of slag post-leaching solutions. *Hydrometallurgy and chemistry of rare elements : Collected papers*. Apatity, 1991. pp. 50–52.
21. Kosyakov A. I., Rtveldadze V. V., Sednev Yu. M. Economic efficiency of integrated chloride treatment of iron-bearing cakes. *Chemical technology of rare elements and minerals*. Apatity : KNTs, 1986. pp. 28–30.
22. Kasikov A. G., Arëshina N. S. Integrated processing and recycling of products and scrubbing rejects of in copper–nickel industry. Apatity : FITS KNTs RAN, 2019. 196 p.
23. Timoshchik O. A., Shchelokova E. A., Chernousenko E. V., Kasikov A. G. Mixed technology for integrate processing of slag at Pechenganickel Mining and Processing Plant. *Vestnik Kolskogo nauchnogo tsentra RAN*. 2019. No. 4(11). pp. 69–74.
24. Kasikov A. G., Sokolov A. Yu., Shchelokova E. A., Glukhovskaya I. V. Extraction of iron(III) from chloride nickel solutions with aliphatic ketones. *Russian Journal of Applied Chemistry*. 2019. Vol. 92, No. 8. pp. 1107–1112.
25. Chetverkin A. Yu., Khomchenko O. A., Vergizova T. V., Dubrovskiy V. L. Developing a process for processing the magnetic matte fraction at Kola MMC. *Tsvetnye Metally*. 2019. No. 11. pp. 34–39. DOI: 10.17580/tsm.2019.11.03
26. Tsapakh S. L., Malts I. E., Chetverkin A. Yu., Sмирнов P. V. Removal of iron from high-chloride nickel solutions. *Tsvetnye Metally*. 2019. No. 11. pp. 61–69. DOI: 10.17580/tsm.2019.11.08