



Безотходная переработка отвальных никелевых шлаков

Веселовский А. А., Лагуткин С. В.

Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ», филиал в г. Новоуральск, Россия

Аннотация. В работе рассмотрен один из возможных вариантов безотходной переработки отвальных масс никелевых шлаков, накопившихся за все годы работы предприятий, включающий применение гидро- и пирометаллургической переработки, в результате которой получают три продукта – железный купорос, ферросилиций с небольшой примесью алюминия и шлак от выплавки ферросилиция, обладающий твёрдостью 7–7,5 по Моосу, который может быть использован в качестве абразивного порошка для пескоструйной обработки или в качестве сырья для производства высокоглинозёмистого цемента. Полученный железный купорос в последующем может быть очищен от примесей меди, никеля, магния и алюминия и доведён по составу до требований существующего ГОСТа, а полученный ферросилиций, имеющий в своём составе содержание кремния, аналогичное содержанию его в марочном ферросилиции ФС 75 с примесью алюминия, может быть использован для раскисления и легирования кремнием всех существующих марок сталей и чугунов. При этом нормативным документом для такого ферросилиция могут являться ТУ, составленные при участии предприятия-потребителя. В рамках ТУ может быть определён и шлак, получаемый при выплавке ферросилиция для предприятий, выпускающих абразивный порошок.

Ключевые слова: ферросилиций, отвальный шлак, абразивный порошок, железный купорос.

Для цитирования: Веселовский А. А., Лагуткин С. В. Безотходная переработка отвальных никелевых шлаков. Руды и металлы. 2023. № 1. С. 52–59. DOI: 10.47765/0869-5997-2023-10005.

Waste-free processing of waste nickel slags

Veselovsky A. A., Lagutkin S. V.

NRNU MEPhI, branch in Novouralsk, Russia

Abstract. The paper considers one of possible options for the waste-free processing of dumped masses of nickel slags, accumulated over the years of operation of some enterprises. This process includes the use of hydro- and pyrometallurgical processing, which results in three products: iron sulfate, ferrosilicon with a small admixture of aluminum, and slag from the ferrosilicon smelting. The slag has a hardness of 7–7.5 Mohs and can be used as an abrasive powder for sandblasting, or as a raw material for production of high alumina cement. The resulting iron sulfate can subsequently be purified from the copper, nickel, magnesium, and aluminum impurities and brought to the existing GOST compositional requirements. The resulting ferrosilicon, whose silicon content is similar to that of the marked ferrosilicon FS 75 with an aluminum admixture, can be used for deoxidation and silicon alloying of all existing grades of steels and cast irons. In this case, specifications drawn up with participation of a consumer enterprise can be a regulatory document for such ferrosilicon. The slag obtained during the ferrosilicon smelting can also be defined within the framework of these specifications for the abrasive powder producing enterprises.

Key words: ferrosilicon, waste slag, abrasive powder, iron sulphate.

For citation: Veselovsky A. A., Lagutkin S. V. Waste-free processing of waste nickel slags. Ores and metals, 2023, № 1, pp. 52–59. DOI: 10.47765/0869-5997-2023-10005.



Табл. 1. Состав отвальных никелевых шлаков

Table. 1. Composition of the nickel waste slags

Местоположение	Элементный состав, мас. %								
	Ni	Co	Cu	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	FeO	Al ₂ O ₃	CaO	MgO
г. Реж (Свердловская обл.)	0,10–0,19	0,02–0,04	0,01–0,32	38–42	-	16–19	6–12	10–16	2–7
г. Орск (Оренбургская обл.)	0,15–0,48	0,02–0,21	0,08–0,20	33–48	18–49	-	3–8	8–17	6–12
г. Верхний Уфалей (Челябинская обл.)	0,10–0,17	-	0,05–0,20	30–45	-	15–30	3–11	4–17	6–12

Введение. Цветная металлургия относится к числу отраслей с наибольшим выходом отходов на единицу продукции, что связано с многокомпонентным составом используемого сырья [1, 5]. Помимо этого, в цветной металлургии явно выражена тенденция вовлечения в переработку всё более бедного природного сырья, что также ведёт к увеличению объёмов образующихся отходов [1, 2, 5, 10].

Шлаковые отвалы никелевых комбинатов по характеру и составу складированных отходов представляют собой сложные техногенные системы. Сюда вывозятся и складироваются шлаки различных этапов технологической цепочки, имеющие различный химический состав, виды химических соединений и структуру. К основным типам никелевых шлаков относятся шлаки шахтной и электрической плавки, характеризующиеся высоким содержанием кремнезёма и низким содержанием железа, и конверторный шлак, отличающийся высоким содержанием железа и серы. Отвальные шлаки подвергаются магнитной сепарации в целях извлечения металлических включений, содержащих никель, и магнитной породы, которую можно использовать в металлургии для выплавки определённой номенклатуры сплавов [2, 3, 7]. Можно условно предположить, что химический состав отвальных шлаков – это соотношение разных долей конверторного шлака, шлаков шахтной и электрической плавки, и в структуре пробы следует ожидать наличие как оксидных, так и сульфидных соединений железа, никеля, кобальта и других элементов.

Оставшаяся от такой обработки немагнитная или слабомагнитная шлаковая порода в значимых объёмах не используется и составляет основную массу «лежалых» отходов. Лишь незначительная часть этих шлаков используется для изготовления щебня, заполнителя бетонов, железнодорожных насыпей и т. д., при этом оставшиеся в шлаке цветные металлы и железо теряются безвозвратно [4]. Поэтому целью настоящих исследований является разработка безотходной технологии переработки отвальных никелевых шлаков с получением продуктов, максимально востребованных на рынке и обладающих высокой стоимостью.

Материалы, оборудование и методика проведения экспериментов. Для проведения экспериментов использовался лежалый отвальный шлак Орского, Режского и Верхне-Уфалейского складирования. Усреднённый состав шлаков приведён в табл. 1 [3].

Шлак дробился в шаровой мельнице до фракции менее 0,16 мм. Реализация процессов переработки исходного шлака происходила по схеме, представленной на рис. 1.

Для кислотного выщелачивания использовалась разбавленная серная кислота с концентрацией 20–30 %, реакция сопровождалась выделением тепла и сероводорода. Выщелачивание проводилось при соотношении кислоты к шлаку в отношении 1 : 3, время выщелачивания составило 60 мин, реакция проходила с выделением тепла без предварительного подогрева. В результате реакций выделялся свободный кремнезём и сульфат кальция, ко-

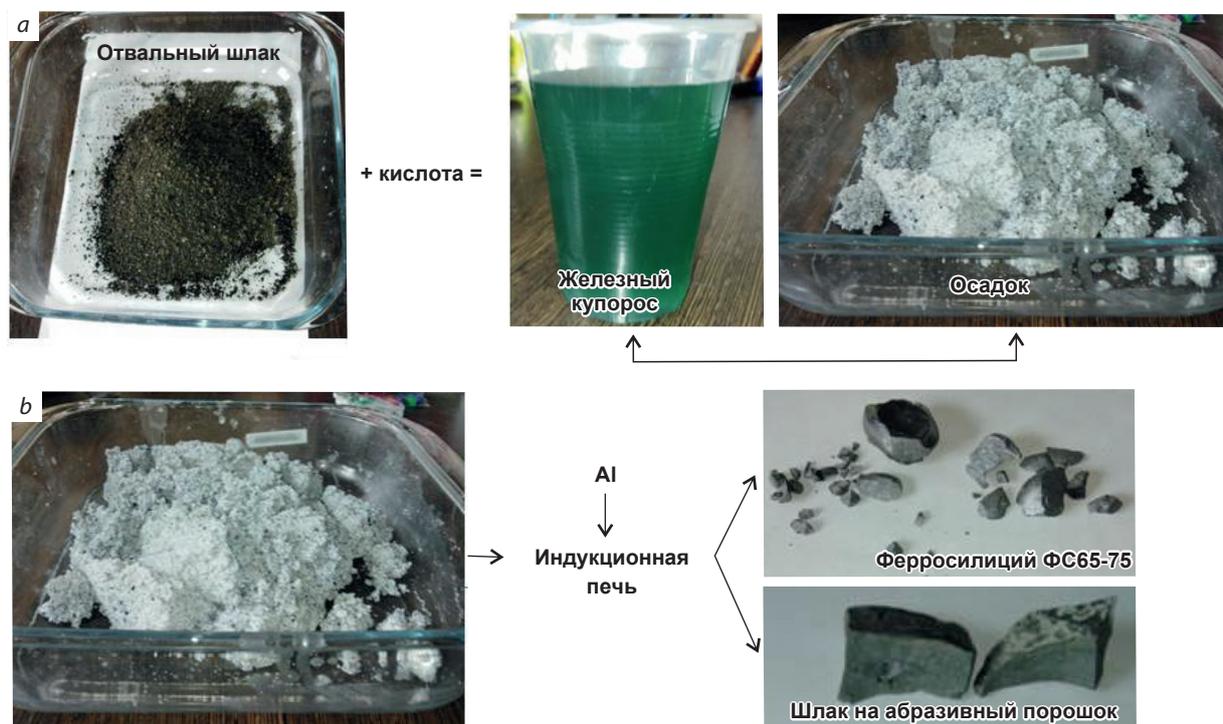


Рис. 1. Схема процесса переработки отвальных шлаков:

a – кислотное выщелачивание; *b* – пирометаллургическая обработка

Fig. 1. Scheme of processing of the waste slags:

a – acid leaching; *b* – pyrometallurgical processing

торые придавали непрореагировавшему осадку белый цвет.

Удаление сульфатов железа из прореагировавшей массы проводилось промывкой её водой в количестве в 1,5–2 раза большем, чем объём затраченной кислоты.

В результате получался раствор железного купороса с концентрацией 80 % по сульфату железа (табл. 2) и белый шлак (остаток от выщелачивания) химический состав которого приведён в табл. 3, 4 и 5.

Как видно из табл. 2, медь, входящая в состав шлака, растворяется в серной кислоте и почти полностью переходит в купорос. В последующем растворённую в купоросе медь можно отделить от основной массы известными способами [8, 9]. Полученный железный купорос технической чистоты может быть доработан до соответствующих марок по ГОСТу или ТУ. Пересчёт элементного состава (см. табл. 2) на сульфатные составляющие дал сле-

дующие результаты, %: сульфат железа (II) – 75–90, сульфат меди 1–3, сульфат алюминия 5–9, сульфат никеля 1–4, остальное – сульфат магния. При этом кобальт, скорее всего, также перешёл в купорос, но из-за малого его содержания в исходном шлаке выявлен не был.

Полученный железный купорос не соответствует требованиям существующих ГОСТов, но может быть использован в качестве исходного сырья для производящих его предприятий, с которыми может быть составлено соответствующее ТУ на поставку.

Вторым этапом переработки (см. рис. 1, *b*) являлось алюмотермическое восстановление белого осадка в индукционной печи. Для этого использовалась лабораторная индукционная печь ёмкостью 10 кг со вставным графитным тиглем, причём последний обеспечивал нагрев и расплавление всей шихты. Вторичный алюминий вводился в печь в количестве 15–20 % в кусковом виде. Температура составляла 1600 °С.

**Табл. 2. Элементный состав железного купороса****Table 2. Elemental composition of the iron sulfate**

Происхождение шлака	Элементный состав, мас. %							
	O	Na	Mg	Al	Si	S	Fe	Cu
Орск	54	0,1	5,0	4,0	1,8	20,4	13,0	2,0
Верхний Уфалей	52	-	5,2	4,2	0,4	22,6	15,6	0,6
Реж	55	-	4,9	4,3	-	21,1	14,0	2,7

Табл. 3. Элементный анализ белого осадка Режского шлака (см. рис. 2, а)**Table 3. Elemental analysis of the Rezh sediment (see Fig. 2, a)**

№ спектра	Элементный состав, мас. %									
	O	Na	Mg	Al	Si	S	Ca	Ti	Cr	Fe
6	56,79	1,38	1,40	2,28	20,04	8,91	5,94	0,03	0,23	3,01
7	58,70	1,12	2,18	2,05	19,33	9,16	2,59	0,00	0,13	4,74
8	57,04	1,05	0,65	1,79	11,44	14,02	11,52	0,02	0,27	2,21
9	42,94	3,00	1,19	8,52	12,76	6,36	10,06	0,00	0,00	15,17
10	60,63	1,24	1,95	1,83	26,70	4,72	0,63	0,09	0,10	2,10

Табл. 4. Элементный анализ белого осадка Орского шлака (см. рис. 2, b)**Table 4. Elemental analysis of the white sediment from the Orsk slag (see Fig. 2, b)**

№ спектра	Элементный состав, мас. %						
	O	Mg	Al	Si	S	Ca	Fe
1	57	1,2	0,8	29,7	6,8	1,6	2,9
2	47	0,5	0,2	39,5	4,2	1,8	6,9
3	57	0,8	0,6	34,7	4,7	0,9	1,4
4	59	0,7	0,4	33,8	4,3	0,8	1,3

Табл. 5. Элементный анализ белого осадка шлаков Верхнего Уфалея (см. рис. 2, c)**Table 5. Elemental analysis of the white sediment from the Verkhniy Ufalei slags (see Fig. 2, c)**

№ спектра	Элементный состав, мас. %						
	O	Mg	Al	Si	S	Ca	Fe
5	59	0,8	0,7	35,5	0,8	1,9	1,2
6	59	4,6	2,9	26,1	0,3	4,8	2,2
8	48	3,3	3,2	22,7	0,5	9,7	12,5
9	49	3,5	2,8	26,0	1,3	8,2	8,9
10	51	0,2	0,1	22,0	2,2	1,6	0,1

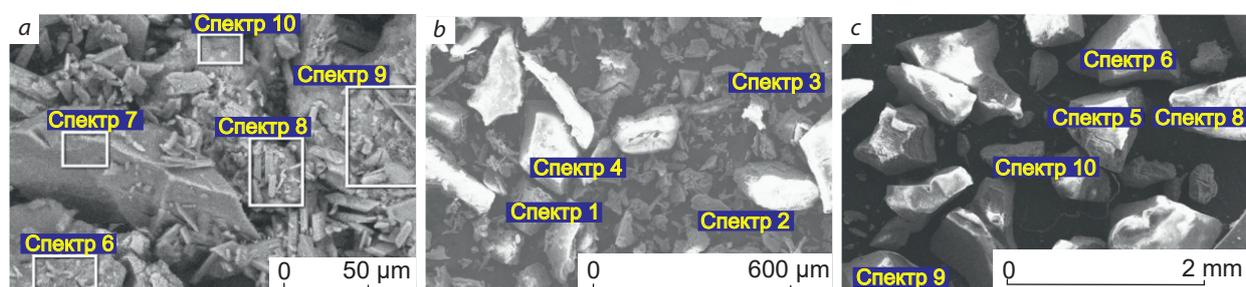


Рис. 2. Результаты анализа белого осадка участков:

a – Режского; *b* – Орского; *c* – Верхне-Уфалейского

Fig. 2. Results of analysis of the white sediment from the sites:

a – Rezh, *b* – Orsk, *c* – Verkhniy Ufailei

Через 15–20 мин после введения скачивался шлак и сливался готовый ферросилиций.

Элементный и фазовый составы готовых твёрдых продуктов проводился с использованием растрового электронного микроскопа Jeol JSM- 7001 и установки Дрон-4.

Для изучения полученного состава железного купороса проводили его осаждение раствором NH_4OH , фильтровали и выпаривали, а затем сухой остаток подвергали микрорентгеноспектральному анализу.

Результаты проведённых исследований. После обработки раствора железного купороса раствором NH_4OH появлялся осадок синесерого цвета, который после фильтрации и выпаривания приобретал коричневый цвет, что свидетельствовало о переходе железа из гидроксида (II) в гидроксид (III). Анализ состава железного купороса был выполнен с использованием растрового электронного микроскопа, способного проводить элементный анализ порошков. Определять сульфатные и гидроксидные группы растровой электронной микроскопией невозможно.

Полученный железный купорос не соответствует требованиям существующих ГОСТов, но может быть использован в качестве исходного сырья для производящих его предприятий, с которыми может быть составлено соответствующее ТУ на поставку.

Анализ белого осадка проводили на растровом электронном микроскопе. Результаты представлены на рис. 2 и в табл. 3–5.

Фазовый анализ белых осадков идентичен по видам основных фаз, которые отличаются друг от друга в количественном соотношении, а в шлаке Орского складирования присутствует 0,2 % алюмосиликата натрия. Результаты фазового анализа представлены в табл. 6. Видно, что основное количество фаз (см. табл. 6) – оксид кремния и сульфат кальция.

Следующим этапом исследований являлось алюмотермическое восстановление полученных осадков кусковым алюминием. Шихта состояла из 15–18 % кускового алюминия и белого осадка (остальное). Осадок прокаливался в течении 1 часа при температуре 500 °С для удаления связанной влаги. Плавку проводили в индукционной тигельной печи ИСТ 0,01 со вставным графитным тиглем. Время плавки составляло 15–20 мин.

В результате были получены продукты, структура которых и элементный состав представлены на рис. 3 и в табл. 7–9.

Анализ состава полученного ферросилиция (см. табл. 7, 8, 9, спектры 4, 9 и 1 соответственно) позволил заключить, что из всех типов шлаков был получен состав, близкий к составу ФС 75 по ГОСТ 1415-93. Однако полное соответствие требованиям ГОСТ 1415-93 отсутствует. Но, учитывая основной состав, полученный высококремниевый сплав может быть вполне применён для раскисления взамен ФС 75 широкой номенклатуры выплавляемых сталей и чугунов, для чего нормативным документом будут являться ТУ, где определит-

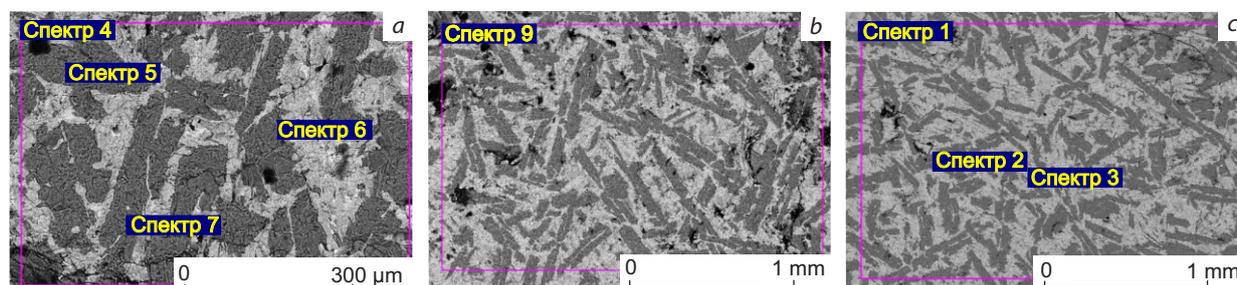


Рис. 3. Структура полученного ферросилиция с указанием мест взятия анализа шлака:

a – Режский; *b* – Орский; *c* – Верхне-Уфалейский

Fig. 3. Structure of the obtained ferrosilicon with specification of the slag sampling points

a – Rezh, *b* – Orsk, *c* – Verkhniy Ufalei

Табл. 6. Результаты анализа фаз

Table 6. Results of the phase analysis

Фаза	Название	Количество, мас. %	Стандартное отклонение, %
Fe_3O_4	Магнетит	0–6	± 2
SiO_2	Кюэсит	41–47	± 2
SiO_2	Тридимит	10–11	± 2
$CaSO_4 \cdot 2H_2O$	Гипс	2–4	± 1
$CaSO_4$	Сульфат кальция	30–34	± 1

Табл. 7. Состав ферросилиция Режского шлака (см. рис. 3, *a*)

Table 7. Composition of ferrosilicon from the Rezh slag (see Fig. 3, *a*)

№ спектра	Элементный состав, мас. %							
	Si	Fe	Al	Cu	Cr	Mn	Ni	Co
4	75,0	13,6	6,7	0,04	0,7	0,05	1,0	-
5	100							
6	55,3	37,0	5,1	0,07	0,8	1,2	-	-
7	59,7	30,3	6,2	0,04	-	-	0,9	0,7

Табл. 8. Состав ферросилиция Орского шлака (см. рис. 3, *b*)

Table 8. Composition of ferrosilicon from the Orsk slag (see Fig. 3, *b*)

№ спектра	Элементный состав, % масс					
	Al	Si	Fe	Cr	Ni	Cu
9	11,8	68,4	16,7	0,9	0,7	0,3



Табл. 9. Состав ферросилиция Верхне-Уфалейского шлака (см. рис. 3, с)

Table 9. Composition of ferrosilicon from the Verkhniy-Ufalei slag (see Fig. 3, c)

№ спектра	Элементный состав, мас. %								
	Mg	Al	Si	S	Ca	Cr	Mn	Fe	Ni
1	0,4	9,5	69,6	0,15	0,4	1,2	0,7	18,1	-
2	-	-	99,9	0,1	-	-	-	-	-
3	-	40,5	30,8	0,2	-	-	1,7	25,9	0,8

ся допустимый диапазон состава полученного сплава.

Анализ шлаков, полученных от выплавки ферросилиция позволил определить его усреднённый состав, %: MgO 0,6–4,9; Al₂O₃ 66,2–77,8; SiO₂ 1–11,4; CaO 18,8–25,5. Содержание железа в шлаке не превышает 1 %, а остаточное содержание никеля – 0,08 %. Измерение твёрдости полученных шлаков дало результаты в 7,0–7,5 единиц по Моосу. В полученных шлаках полностью отсутствуют железо, никель и медь, и они представляют собой пустую

породу, которую можно использовать как материал для пескоструйной обработки и в производстве высокоглинозёмистого цемента в качестве добавки.

Вывод. Разработанная технология универсальна для всех техногенных образований предприятий, производящих никелевую продукцию, и позволяет получить в итоге близкие по составу друг к другу продукты – железный купорос, ферросилиций и абразивный порошок с твёрдостью 7,0–7,5 единиц по Моосу.

Список литературы

1. Ванюков А. В. Комплексная переработка медного и никелевого сырья. – Челябинск : Металлургия, 1988. – 432 с.
2. Вайсгурд С. Е. Физико-химические свойства и особенности строения сульфидных расплавов. – М. : Металлургия, 1996. – 304 с.
3. Веселовский А. А. Переработка отвалных никелевых шлаков с доизвлечением металлов : учебное пособие. – М. ; Вологда : Инфра-Инженерия, 2020. – 152 с.
4. Гудим Ю. А. Эффективные способы утилизации отходов металлургического производства Урала // Экология и промышленность России. – 2008. – № 12. – С. 4–6.
5. Задиранов А. Н. Исследование, разработка и внедрение технологий переработки никелевых и медных техногенных отходов с получением годной металлопродукции : специальность 05.16.07 «Металлургия техногенных и вторичных ресурсов» : автореф. дис. на соискание учён. степ. д-ра техн. наук / Александр Никитович Задиранов. – М., 2004. – 46 с.
6. Патент № 2194781 РФ, МПК8 С22В23/02, С22В1900. Способ переработки сырья, содержащего цветные металлы и железо / Быстров В. П., Салихов З. Г. [и др.] ; заявители МИСИС, научно-экологическое предприятие «Эокси» : заявл. 28.11.2000, опубл. 20.12.2002.
7. Патент № 2245933 РФ, МПК7 С22В23/00. Способ переработки окисленной никель-кобальтовой руды / Синегрибов В. А., Кольцов В. Ю. [и др.] ; заявитель ООО «Геовест» № 2003123702/02 : заявл. 28.07.2003 : опубл. 10.02.2005.
8. Патент № 2346996 РФ, МПК7 С22В23/00. Усовершенствованное выщелачивание основных металлов / Коли Джон Хантер ; заявитель Evropon nikel PLS ; № 2007102212/02; заявл. 22.06.2005, опубл. 20.02.2009.
9. Патент № 2352651 РФ, МПК7С22В5/02. Способ хлороаммонийного выделения оксидов меди и никеля из сырья с последующим их разделением / Дьяченко А. Н., Крайденко Р. И. ; заявитель ГОУ ВПО «ГПУ» ; заявл. 09.10.2017, опубл. 20.04.2009.



10. Федичкин С. А. Исследование процесса обеднения конверторного шлака никелевого производства восстановительно-сульфидирующими комплексами, содержащими алюминий : специаль-

ность 05.16.02 «Металлургия чёрных, цветных и редких металлов» : автореф. дис. на соискание учён. степ. канд. техн. наук / Сергей Анатольевич Федичкин. – Екатеринбург, 2005. – 26 с.

References

- Vanyukov A. V. Kompleksnaya pererabotka mednogo i nikelovogo syr'ya [Complex processing of copper and nickel raw materials], Chelyabinsk, Metallurgiya Publ., 1988, 432 s.
- Vaisgurd S. E. Fiziko-khimicheskie svoystva i osobennosti stroeniya sulfidnykh rasplavov [Physicochemical properties and structural features of sulfide melts], Moscow, Metallurgiya Publ., 1996, 304 p.
- Veselovskii A. A. Pererabotka otval'nykh nikelovykh shlakov s doizvlecheniem metallov [Processing of dump nickel slags with extraction of metals], Moscow, Vologda, Infra-Inzheneriya Publ., 2020, 152 p.
- Gudim Yu. A. Effektivnye sposoby utilizatsii otkhodov metallurgicheskogo proizvodstva Urala [Effective methods of waste disposal of metallurgical production of the Urals], *Ekologiya i promyshlennost' Rossii* [Ecology and industry of Russia], 2008, No 12, pp. 4–6. (In Russ.).
- Zadiranov A. N. Issledovanie, razrabotka i vnedrenie tekhnologii pererabotki nikelovykh i mednykh tekhnogennykh otkhodov s polucheniem godnoi metalloproduksii [Research, development and implementation of technologies for processing nickel and copper technogenic waste to obtain usable metal products. Extended abstract of Doctor's thesis], Moscow, 2004, 46 p.
- Patent No 2194781 of the Russian Federation, MPK8 S22V23/02, S22V1900. Sposob pererabotki syr'ya, sodержashchego tsvetnye metally i zhelezo [A method for processing raw materials containing non-ferrous metals and iron], Bystrov V. P., Salikhov Z. G. [et al.], applicants of MISIS, scientific and ecological enterprise "Eoxi", application 28.11.2000, publ. 20.12.2002.
- Patent No 2245933 of the Russian Federation, MPK7 S22V23/00. Sposob pererabotki okislennoi nikel'-kobal'tovoi rudy [Method of processing oxidized nickel-cobalt ore], Sinegribov V. A., Kol'tsov V. Yu. [et al.], applicant LLC "Geovest" No 2003123702/02, application 28.07.2003, publ. 10.02.2005.
- Patent No 2346996 of the Russian Federation, MPK7 S22V23/00. Usovershenstvovannoe vyshchelachivanie osnovnykh metallov' [Advanced leaching of base metals], Koli Dzhon Khanter, applicant Evropion nikel PLS, No 2007102212/02, application 22.06.2005, publ. 20.02.2009.
- Patent No 2352651 of the Russian Federation, MPK7S22V5/02. Sposob khloroammonijnogo vydeleniya oksidov medi i nikelya iz syr'ya s posleduyushchim ikh razdeleniem [Method of chloroammonium separation of copper and nickel oxides from raw materials with their subsequent separation], D'yachenko A. N., Kraidenko R. I., applicant of the State Educational Institution "TPU", application 09.10.2017, publ. 20.04.2009.
- Fedichkin S. A. Issledovanie protsessy obedneniya konvertornogo shlaka nikelovogo proizvodstva vosstanovitel'no-sulfidiryushchimi kompleksami, sodержashchimi alyuminiy [Investigation of the process of depletion of converter slag of nickel production by reducing-sulfidating complexes containing aluminum. Extended abstract of candidate's thesis], Ekaterinburg Publ., 2005, 26 p.

Веселовский Александр Александрович (a_a-ves@mail.ru)

кандидат техн. наук, доцент

Лагуткин Станислав Владимирович

кандидат техн. наук, зав. кафедры

НИЯУ МИФИ, г. Новоуральск, Россия