

Научная статья
УДК 66.061.34:546.723-31:547.268.11
doi:10.37614/2949-1215.2025.16.1.015

ПЕРЕРАБОТКА ЖЕЛЕЗИСТЫХ ОТХОДОВ ПРОИЗВОДСТВА КАРБОНИЛЬНОГО НИКЕЛЯ В НЕВОДНОЙ СРЕДЕ АЛИФАТИЧЕСКОГО СПИРТА

Артем Юрьевич Соколов¹, Александр Георгиевич Касиков²

^{1, 2}*Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья имени И. В. Тананаева
Кольского научного центра Российской академии наук, Апатиты, Россия*

¹*aiu.sokolov@ksc.ru, <https://orcid.org/0000-0002-0281-5284>*

²*a.kasikov@ksc.ru, <https://orcid.org/0000-0001-7694-0910>*

Аннотация

Работа посвящена выделению железа(III) из кубовых остатков дожигания производства карбонильного никеля путем их сольвометаллургического выщелачивания октанолом-1, насыщенным соляной кислотой. В ходе выщелачивания из твердой фазы в жидкую переходит не только железо(III), но и цветные металлы, однако при этом происходит их разделение — железо(III) переходит в органическую фазу, а цветные металлы в водную. Отмывка железистого экстракта соляной кислотой от цветных металлов позволяет получить чистый концентрированный раствор хлорида железа(III) на стадии реэкстракции.

Ключевые слова:

железистые отходы, сольвометаллургия, октанол-1, железо, никель

Финансирование:

грант Правительства Мурманской области для молодых ученых (№ 35 от 31 января 2025 г.) и государственное задание Министерства науки и высшего образования РФ (регистрационный номер FMEZ-2025-0059).

Для цитирования:

Соколов А. Ю., Касиков А. Г. Переработка железистых отходов производства карбонильного никеля в неводной среде алифатического спирта // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2025. Т. 16, № 1. С. 84–88. doi:10.37614/2949-1215.2025.16.1.015.

Original article

PROCESSING OF IRON WASTES FROM CARBONYL NICKEL PRODUCTION IN NON-AQUEOUS MEDIUM OF ALIPHATIC ALCOHOL

Artem Yu. Sokolov¹, Alexandr G. Kasikov²

^{1, 2}*Tananaev Institute of Chemistry—Subdivision of the Federal Research Centre “Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences”, Apatity, Russia*

¹*aiu.sokolov@ksc.ru, <https://orcid.org/0000-0002-0281-5284>*

²*a.kasikov@ksc.ru, <https://orcid.org/0000-0001-7694-0910>*

Abstract

The work is devoted to the extraction of iron(III) from the still residues of the afterburning of carbonyl nickel production by their solvometallurgical leaching with octanol-1 saturated with hydrochloric acid. During the leaching, not only iron(III) but also non-ferrous metals extract from the solid phase to the liquid, but at the same time they are separated — iron(III) passes into the organic phase, and non-ferrous metals into the aqueous phase. Scrubbing the ferrous extract with hydrochloric acid from non-ferrous metals allows us obtaining a pure solution of iron(III) chloride at the stripping stage.

Keywords:

ferrous waste, solvometallurgy, 1-octanol, iron, nickel

Funding:

Grant of the Government of the Murmansk Region for young scientists (No. 35 of January 31, 2025) and state assignment of the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (registration number FMEZ-2025-0059).

For citation:

Sokolov A. Yu., Kasikov A. G. Processing of iron wastes from carbonyl nickel production in non-aqueous medium of aliphatic alcohol // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2025. Vol. 16, No. 1. P. 84–88. doi:10.37614/2949-1215.2025.16.1.015.

Введение

Никель является одним из наиболее востребованных металлов в современной промышленности. В большинстве своем никель используется для производства нержавеющей стали, сплавов цветных металлов и суперсплавов на основе никеля с высокой стойкостью к повышенным температурам и коррозии. Также никелевые сплавы нашли широкое применение в производстве точной электроники и промышленного оборудования [1]. Основными способами получения никеля является электрорафинирование и электроэкстракция. Наряду с ними, в мировой практике достаточно широко применяется карбонил-процесс, позволяющий получать никелевую продукцию с высокой добавленной стоимостью. Он реализован на предприятиях Vale — Copper Cliff (Канада) и Clydach (Великобритания), а также на заводе Jinchuan (Китай) компании Jinchuan Group и на АО «Кольская ГМК» [2], расположенной в г. Мончегорске Мурманской области. Никель, полученный по карбонильной технологии, отличается высокой чистотой и мелким размером частиц, что открывает новые возможности в применении карбонильного никеля [3].

При получении никеля по карбонильной технологии на АО «Кольская ГМК» исходным сырьем является восстановленная техническая закись никеля, которая в результате карбонилирования при высоком давлении переходит в газовую фазу. В зависимости от примесей исходного сырья в процессе карбонилирования параллельно с образованием карбонила никеля протекают реакции синтеза карбониллов железа, кобальта, серы и др. Этот продукт — карбонил-сырец — подвергают ректификации для получения чистого карбонила никеля [2], в результате которой образуется высокочистый карбонильный никель и кубовый остаток дожигания (ОД) карбонильного никеля — отход производства, макрокомпонентами которого являются железо и никель с примесями кобальта и хрома. Если ранее он отправлялся в плавильный цех комбината «Печенганикель», то с его закрытием в 2020 г. [4] становится актуальным вопрос его переработки.

Одним из перспективных методов переработки минерального и техногенного минерального сырья является сольвометаллургия, которая имеет сходство с гидрометаллургией в использовании более низких температур по сравнению с пирометаллургией, но, в отличие от гидрометаллургии, которая использует воду или водные системы, сольвометаллургия преимущественно использует неводные среды для жидкой фазы, ограничивая содержание воды или водного раствора максимум 50 % в системе. Такой подход позиционирует сольвометаллургию как дополнительный метод к существующим гидро- и пирометаллургическим процессам, где особое внимание уделено развитию более устойчивых и экологически безопасных методов. Замена водной системы на неводную приводит к снижению сольватирующей способности (по сравнению с высокой сольватирующей способностью воды) и может ограничить растворение некоторых элементов, тем самым повышая селективность процесса выщелачивания [5].

Поскольку сольвометаллургия подразумевает не только выщелачивание, но и жидкостную экстракцию одного или нескольких компонентов, то подбор оптимальной органической фазы для выщелачивания важен как для эффективности, так и для селективности процесса. В работе в качестве органической фазы для выщелачивания выбран октанол-1, который не только является эффективным экстрагентом по отношению к железу(III) [6], но и обладает высокой экстракционной емкостью по отношению к соляной кислоте [7], что позволит проводить процесс с высокой эффективностью.

Целью работы стало изучение выделения железа из кубовых остатков дожигания производства карбонильного никеля в неводной среде октанола-1 с последующим получением чистого раствора хлорного железа.

Методика эксперимента, оборудование и реактивы

Насыщение октанола-1 проводилось посредством его контакта с соляной кислотой при различном соотношении О:В в течение 10 мин в делительной воронке при постоянном перемешивании.

Исходный ОД АО «Кольская ГМК» имеет размер частиц менее 10 мкм, по фазовому составу представляет собой смесь Fe_2O_3 со структурой гематита и никелевой шпинели NiFe_2O_4 со структурой треворита, содержащий, %: Fe — 51,35; Ni — 16,85; Cr — 0,28; Co — 0,079. Сольвометаллургическое

выщелачивание ОД проводили октанолом-1, предварительно насыщенным соляной кислотой. После выщелачивания полученную пульпу фильтровали, а фильтрат, состоящий из смеси водной и органической фаз, разделяли на делительной воронке. Промывку полученного железосодержащего экстракта от цветных металлов проводили солянокислыми рафинатами, образованными при предварительном насыщении октанола-1 соляной кислотой. Резэкстракцию проводили раствором соляной кислоты концентрацией 0,2 М.

Концентрацию железа(III) и цветных металлов определяли методами атомно-абсорбционной спектроскопии на спектрометре Квант-2А («Кортэк», Россия) и атомно-эмиссионной спектроскопии на спектрометре ICPS-9000 (Shimadzu, Япония).

Результаты

В ходе работы установлено, что с увеличением температуры сольвовыщелачивания с 20 до 60 °С происходит увеличение извлечения железа, никеля, кобальта и хрома с 80,5; 59,6; 39,7 и 33,7 % до 94,2; 92,3; 82,5 и 87,9 % соответственно (рис. 1). Однако с ростом температуры выщелачивания снижается селективность процесса как за счет увеличения соэкстракции кобальта, так и за счет снижения содержания железа в фазе октанола-1 (см. рис. 1). Снижение извлечение железа коррелирует с данными об экстракции [8] алифатическими спиртами — с увеличением температуры экстракционного процесса его извлечение в органическую фазу снижалось, что авторы объясняют экзотермическим протеканием реакции экстракции. Поскольку экстракция железа другими нейтральными экстрагентами (алифатическими кетонами) также является экзотермическим процессом [9], то можно заключить, что экстракция железа октанолом-1 также является экзотермической реакцией, что и приводит к снижению концентрации железа в фазе октанола-1 с ростом температуры. Рост соэкстракции кобальта, вероятно, обусловлен увеличением его извлечения из ОД при выщелачивании и, следовательно, большей концентрацией в жидкой фазе.

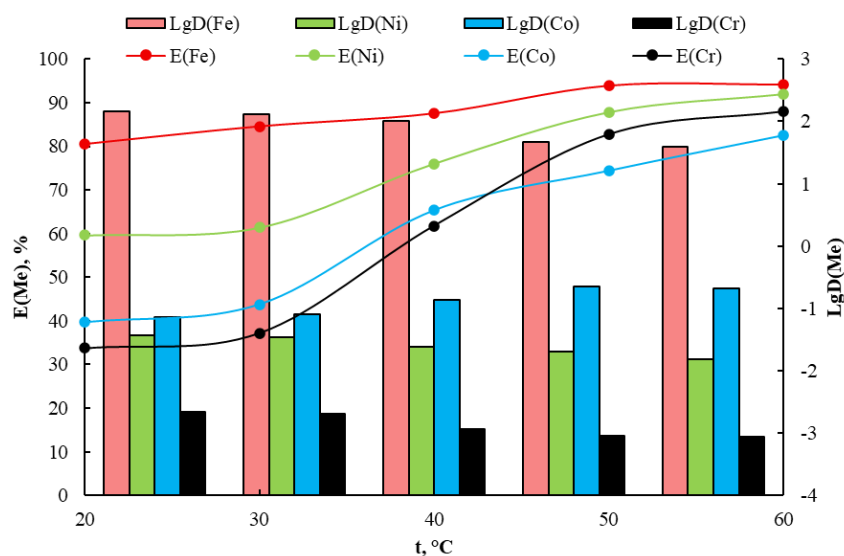


Рис. 1. Зависимость степени выщелачивания металлов и их распределения между органической и водной фазами в жидкой фазе от температуры. Т:Ж = 1:25, C(HCl) = 3,36 М, τ = 2 ч

В ходе выщелачивания часть цветных металлов соэкстрагируется в органическую фазу вместе с железом(III), что требует проведения дополнительной операции промывки железистого экстракта от примесей, которая позволит не только получить чистый раствор хлорного железа на стадии резэкстракции, но избежать потерь цветных металлов. При промывке органической фазы раствором соляной кислоты концентрацией 9 М при различных соотношениях О:В установлено, что резэкстракция в солянокислый раствор возрастает в ряду Fe < Co < Ni, причем железо(III) практически не переходит

из органической фазы в водную (рис. 2). При соотношении О:В = 5:1 извлечение никеля и кобальта в промывной раствор составило 98,9 и 76,9 % соответственно, в то время как железо(III) при таких условиях переходит в промывной раствор на 0,19 %, что позволяет не только отмыть экстракт от цветных металлов, но и избежать потерь железа(III) с промывным раствором.

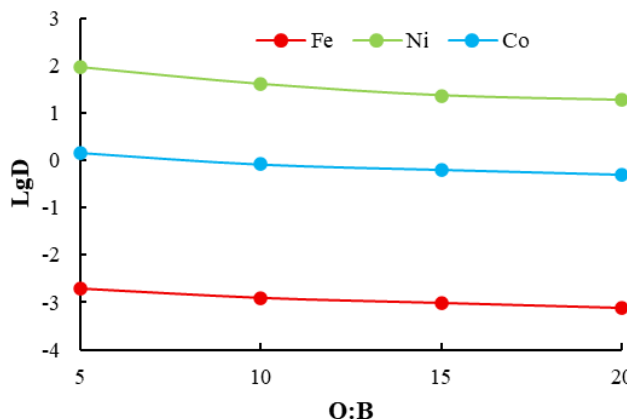


Рис. 2. Промывка от цветных металлов экстрагента, содержащего, г/л: Fe — 19,2; Ni — 0,21; Co — 0,013. $C(HCl) = 9$ М. $t = 20$ °С, $\tau = 5$ мин

На основании укрупненных лабораторных испытаний по реэкстракции железа(III) на каскаде экстракторов смесительно-отстойного типа установлено, что железо(III) возможно эффективно извлечь из органической фазы за 6 ступеней при соотношении О:В = 3–4:1 и за 7 ступеней при соотношении О:В = 5:1 (рис. 3). Последний вариант является наиболее предпочтительным, так как позволяет получить раствор хлорного железа, содержащий 96,7 г/л железа(III), что позволяет направить его на пиролиз для получения высокочистого оксида железа(III) и регенерации соляной кислоты [10] без применения дополнительной стадии упаривания реэкстракта.

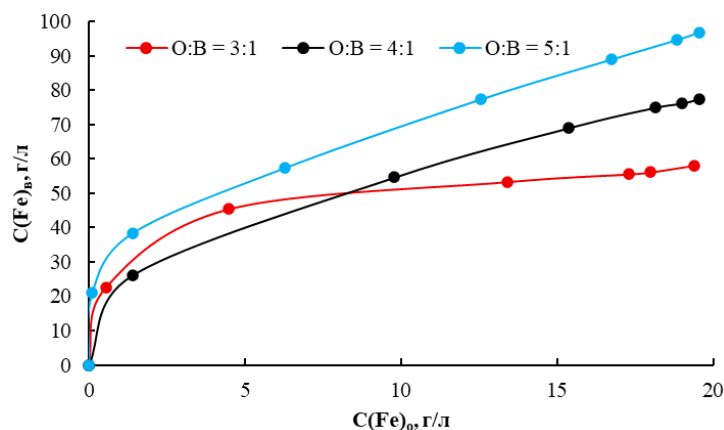


Рис. 3. Изотермы реэкстракции Fe(III) из октола-1. $C_0(Fe^{3+}) = 19,1$ г/л, реэкстрагент — 0,2 М HCl

Выводы

В работе показано, что посредством сольвометаллургического выщелачивания возможно не только эффективно извлечь железо и цветные металлы из отходов производства карбонильного никеля, но и разделить их путем перевода железа в органическую фазу, в то время как цветные металлы главным образом концентрируются в водной фазе. После отмывки от примесей путем многоступенчатой реэкстракции получен чистый раствор хлорного железа, содержащий 96,7 г/л железа, который является прекурсором для получения высокочистого Fe_2O_3 .

Список источников

1. Coman V., Robotin B., Ilea P. Nickel recovery/removal from industrial wastes: A review // *Resources Conservation and Recycling*. 2013. Vol. 73. P. 229–238.
2. Производство никеля и кобальта: Информационно-технический справочник. М.: Бюро НДТ, 2019. 187 с.
3. Paserin V., Baksa S., Zaitsev A., Shu J., Shojai F., Nowosiadly W. Potential for mass production of nickel-based nanomaterials by carbonyl process // *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*. 2008. Vol. 8. P. 4049–4055.
4. Касиков А. Г., Щелокова Е. А., Соколов А. Ю., Майорова Е. А. Переработка и повторное использование железистых отходов медно-никелевого производства // *Горный журнал*. 2020. № 9. С. 91–95.
5. Kamariah N. Advanced leaching of mineral ores and secondary resources by microwave heating and solvometallurgy: Dr. Sci. (Chemistry) diss. Belgium, Heverlee, 2024. 240 p.
6. Копкова Е. К., Склокин Л. И. Получение высокочистого оксида железа из техногенного сырья методом жидкостной экстракции // *Химическая технология*. 2001. № 11. С. 20–26.
7. Shchelokova E. A., Kopkova E. K., Gromov P. B., Korotkova G. V. Solubility of monohydric aliphatic alcohols in water and aqueous HCl solutions // *Russian Journal of Applied Chemistry*. 2012. Vol. 8. P. 465–469.
8. Kasikov A. G., Petrova A. M. Extraction of Rhenium(VII) with Aliphatic Alcohols from Acid Solutions // *Russian Journal of Applied Chemistry*. 2009. Vol. 82, № 8. P. 465–469.
9. Соколов А. Ю. Экстракция железа(III) алифатическими кетонами и спиртами из хлоридных растворов: дис. ... канд. тех. наук. Апатиты, 2023. 154 с.
10. Шебаршова И. М., Левашова Е. В., Таранин И. В., Ласьков С. А., Клещев Е. Г. Опыт освоения технологии регенерации соляной кислоты в псевдоожиженном слое // *Сталь*. 2013. № 9. С. 96–98.

References

1. Coman V., Robotin B., Ilea P. Nickel recovery/removal from industrial wastes: A review. *Resources Conservation and Recycling*, 2013, Vol. 73, pp. 229–238.
2. *Proizvodstvo nikelya i kobal'ta: Informacionno-tekhnicheskij spravochnik* [Nickel and cobalt production: Information and technical reference]. Moscow, Byuro NDT, 2019, 187 p. (In Russ.).
3. Paserin V., Baksa S., Zaitsev A., Shu J., Shojai F., Nowosiadly W. Potential for mass production of nickel-based nanomaterials by carbonyl process. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2008, Vol. 8, pp. 4049–4055.
4. Kasikov A. G., Shchelokova E. A., Sokolov A. Yu., Mayorova E. A. Pererabotka i povtornoie ispol'zovanie zhelezistykh othodov medno-nikelevogo proizvodstva [Processing and recycling of iron-bearing copper–nickel production waste]. *Gornyi Zhurnal* [Mountain Journal], 2020, No. 9, pp. 91–95. (In Russ.).
5. Kamariah N. *Advanced leaching of mineral ores and secondary resources by microwave heating and solvometallurgy*: Dr. Sci. (Chemistry) diss. Belgium, Heverlee, 2024, 240 p.
6. Kopkova E. K., Sklokin L. I. Poluchenie vysokochistogo oksida zheleza iz tekhnogennogo syr'ya metoodom zhidkostnoj ekstrakcii [Obtaining high-purity iron oxide from man-made raw materials by liquid extraction]. *Himicheskaya tekhnologiya* [Chemical Technology], 2001, No. 11, pp. 20–26. (In Russ.).
7. Shchelokova E. A., Kopkova E. K., Gromov P. B., Korotkova G. V. Solubility of monohydric aliphatic alcohols in water and aqueous HCl solutions. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2012, Vol. 8, pp. 465–469.
8. Kasikov A. G., Petrova A. M. Extraction of Rhenium(VII) with Aliphatic Alcohols from Acid Solutions. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2009, Vol. 82, No 8, pp. 465–469.
9. Sokolov A. Y. *Ekstrakciya zheleza(III) alifaticheskimi ketonami i spirtami iz hloridnykh rastvorov: dis. ... kand. tech. nauk* [Solvent extraction of iron(III) with aliphatic ketones and alcohols from chloride solutions. Dr. Sci. (Technology) diss.]. Apatity, 2023, 154 p. (In Russ.).
10. Shebarshova I. M., Levashova E. V., Taranin I. V., Las'kov S. A., Kleshchev E. G. Opyt osvoeniya tekhnologii regeneracii solyanoy kisloty v psevdoozhizhennom sloe [Experience in mastering the technology of hydrochloric acid regeneration in a fluidized bed]. *Stal* [Steel], 2013, No 9, pp. 96–98. (In Russ.).

Информация об авторах

А. Ю. Соколов — кандидат технических наук, научный сотрудник;

А. Г. Касиков — кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник.

Information about the authors

A. Y. Sokolov — PhD. (Engineering), Researcher;

A. G. Kasikov — PhD. (Chemistry), Leading Researcher.

Статья поступила в редакцию 29.05.2025; одобрена после рецензирования 20.06.2025; принята к публикации 03.07.2025.
The article was submitted 29.05.2025; approved after reviewing 20.06.2025; accepted for publication 03.07.2025.