

<https://doi.org/10.51301/ejsu.2024.i5.01>

## Studies of the extraction of nickel and cobalt from magnetic enrichment tailings

K.K. Mamyrbayeva<sup>1</sup>, A.N. Kuandykova<sup>1</sup>, T.A. Chepushtanova<sup>1</sup>, Y.S. Merkibayev<sup>1\*</sup>, M. Brajendra<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Satbayev University, Almaty, Kazakhstan

<sup>2</sup>Worcester Polytechnic Institute, Worcester, USA

\*Corresponding author: [y.merkibayev@satbayev.university](mailto:y.merkibayev@satbayev.university)

**Abstract.** The problem of processing stale tailings is a global one, and the main task is the extraction of economically valuable metals. In Kazakhstan, the market for the extraction of nickel and cobalt from stale tailings is practically undeveloped. In addition, the need for nickel and cobalt increases annually due to the high demand for nickel-cobalt batteries for the manufacture of electric vehicles, special alloys and others. Pyrite concentrate containing nickel-cobalt from Sokolovsko-Sarbaisky mining and processing plant is a valuable source of extraction of a number of valuable non-ferrous metals such as iron, nickel, cobalt, etc. The purpose of the study is to study the optimal conditions for the extraction of nickel and cobalt from thermally decomposed pyrite concentrate of the Sokolovsko-Sarbaisky mining and processing plant using sulfuric acid solutions. Thermodynamic analysis of oxidation reactions of the main components of pyrite concentrate showed that thermal decomposition of higher sulfides of iron, nickel and cobalt produced a series of non-stoichiometric lower sulfides  $Fe_{0.877}S$ ,  $FeS$ ,  $Fe_2S_3$ ,  $Fe_7S_8$ ;  $Ni_3S_2$ ,  $Ni_3S_4$  and  $CoS_{0.89}$ ,  $CoS$ , respectively. The Pourbaix diagrams of Ni-S-H<sub>2</sub>O, Co-S-H<sub>2</sub>O and Fe-S-H<sub>2</sub>O systems show that sulfuric acid leaching of cobalt and nickel from thermally decomposed pyrite concentrate is possible at pH 0 - 1.5 and  $E > -0.5$  V. Leaching of non-stoichiometric  $FeS-Fe_7S_8$  low iron sulfides is possible at pH 0 - 4.0 and  $E > 0$  V. Studies to determine the optimum conditions of leaching of thermally treated pyrite concentrates found that for the extraction of nickel and cobalt effective concentration of sulfuric acid is 100 g/dm<sup>3</sup>, the leaching time is 120 minutes and temperature of 100°C and the maximum recovery of metals is 86.71% and 93.01%, respectively. Increasing the acid concentration, duration and temperature leads to complete dissolution of iron. A combined method for processing stale pyrite tailings can be used to process similar raw materials.

**Keywords:** leaching, nickel, cobalt, degree of extraction, sulfuric acid, acidity of the medium.

### 1. Введение

Никель и кобальт обладают уникальными свойствами и за последние 5 лет наблюдается рост спроса на кобальт на 70% и на никель на 40%.

Высокий спрос на никель и кобальт связаны прежде всего с требованиями и нуждами развития экологически чистых технологий и решений, и как следствие с быстрым развитием отрасли по производству электропроводников, специальных сплавов, электромобилей и сетевых технологий [1-2].

Сырьевыми источниками никеля и кобальта являются сульфидные и латеритные руды, однако последние из-за сложности их переработки до сих пор не вовлечены в производство в Казахстане.

Дополнительным источником этих металлов являются хвосты действующих предприятий. Рынок извлечения кобальта и никеля в республике также из лежалых хвостов практически не развит.

На сегодняшний день хвосты магнитной сепарации, содержащие целый ряд ценных компонентов (кобальт, никель, медь, благородные металлы и др.) не перерабатываются, а складываются в хвостохранилищах, занимающих большие площади сельскохозяйственных угодий.

Кроме этого, в хвостах и техногенном сырье, производимых действующими металлургическими предприятиями страны теряются значительное их количество, например, только в Соколовско-Сарбайском ГОК (далее - ССГПО) теряется более 7 тысяч тонн никеля и 14 тысяч тонн кобальта в год. Как было отмечено исследователями Финляндии, Австралии [3, 4] содержание никеля в хвостах ниже, чем в добываемых в настоящее время сульфидных рудах, оно аналогично содержаниям латеритных руд. Поэтому такое сырье можно рассматривать как низкосортный мультиминеральный ресурс будущего, а не как отход и экологический ущерб от переработки никеля, более того при разработке эффективной технологии переработки из них можно получить значительную выгоду.

Прямая переработка никелькобальтсодержащих руд, промпродуктов, отходов предприятий пирометаллургическими процессами эффективна только при содержании в них более 1% никеля и кобальта. Железосодержащие силикатные руды с низким содержанием целевых металлов в основном перерабатываются гидрометаллургическими технологиями. Однако, широкому применению гидрометаллургических технологий препятствует большие инвестиции в инфраструктуру рудного месторождения, высокая стоимость реагентов и невысокое извлечение ценных

металлов из руд. Возможность переработки сложных низкосортных никелевых латеритных руд и материалов с помощью кучного выщелачивания очень ограничена из-за трудности растворения окисленных никелевых минералов, так как они представляют собой оксиды и сульфиды сложного минералогического состава и содержат низкие содержания никеля и кобальта, а также труднорастворимых геотехнических и гидрологических проблем, таких как плохая пористость, проницаемость кучей и структурная стабильность.

Для переработки никелькобальтсодержащих упорных руд, промпродуктов, отходов применяются различные методы переработки, а именно атмосферное кислотное выщелачивание [5-10], кислотное выщелачивание под давлением кислорода [11, 12], щелочное выщелачивание [13, 14], выщелачивание с добавкой различных окислителей и добавок [15, 16].

Латеритные минералы более высокого качества перерабатываются промышленным путем с помощью пирро- и гидрометаллургических методов, выбор зависит от химического и минералогического состава материалов. Пирометаллургические методы переработки используются для руд с содержанием никеля выше 1.5 (мас.%). Руды подвергаются обработке с помощью определенных энергоемких процессов, таких как сушка, прокаливание, обжиг, высокотемпературное восстановление и плавка, а в случае гидрометаллургических методов для обработки руд с целью выщелачивания металлов используются минеральные кислоты, неорганические и органические растворители или их сочетания.

Для переработки никелькобальтсодержащих промпродуктов и сульфидных отходов производств эффективно проводить комбинированные технологии, которые включают стадии предварительного обжига, выщелачивания и селективного извлечения с дальнейшим рафинированием металлов или их соединений [17, 18]. Наряду с этими проведены многочисленные исследования по переработке пиритных и пирротиновых концентратов в Австралии, Финляндии, Канаде. Например, на горнодобывающем предприятии в Садбери, Онтарио, Канада для переработки пиритных хвостов с содержанием никеля и кобальта использованы процессы магнитной сепарации и биовыщелачивание с различными культурами бактерий. В результате магнитного обогащения повышено содержание никеля в сырье; содержание никеля в магнитной фракции (значительно обогащенной пирротином) было примерно на 50% выше, чем в немагнитной фракции. При биологическом выщелачивании соответственно при температуре  $\geq 40^\circ\text{C}$  с продолжительностью 10 дней при pH - 1-3 степень выщелачивания никеля и кобальта повысилась от 80 до 90% и от 70 до 80%. Скорость растворения никеля значительно увеличивалась при наличии смешанной культуры железо- и сероокисляющих бактерий [19].

Абсолютное большинство процессов выщелачивания сульфидных материалов основано на окислении иона серы или до элементного состояния, или до сульфат-иона. В некоторых случаях возможно образование сульфат-иона, полиитионата и других соединений. Образование сероводорода возможно лишь при применении концентрированных кислот.

Наилучшие результаты при переработке пиритсодержащих материалов достигаются комбинированными технологиями, в начале которых используется активи-

рующая обработка, методы которой классифицируются следующим образом: механическая обработка: тонкое измельчение, диспергирование, активационное измельчение; гидрометаллургическая обработка: частичное восстановление, обработка крепкими кислотами, частичное окисление ионами меди или железа; электрохимическая обработка: частичное анодное окисление; термическая обработка: плавка, обжиг в вакууме, в атмосфере инертных и неокисляющих газов, обжиг в восстановительной атмосфере, восстановление спеканием с медью или железом, сульфидирование элементной серой, частичный окислительный обжиг, сульфатизирующий обжиг, обжиг-спекание-плавка с содой и поташом.

Однако во многих случаях простой обжиг руд не дает ожидаемых результатов. Исследованиями показано, что высокотемпературная сульфатизация окисленных руд при расходе серной кислоты 0.7 г на 1 г руды при температуре сульфатизации  $420^\circ\text{C}$  привело к увеличению извлечения никеля и составило 80-82%. В переработке никелевых руд [20] предлагается совершенно новый подход для переработки: после пиролиза при  $600^\circ\text{C}$  (продуктами которого являются оксиды с образованием шпинельных фаз  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  и  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ) проводится азотно-кислотное выщелачивание под давлением (HPAL) с получением остатка, содержащий, % 15.8 Ni, 1.9 Co и 0.19 Sc. [21]. Недостатками являются высокий расход серной кислоты, применение агрессивных реагентов и дорогостоящих оборудований.

Как показал обзор исследований, в настоящее время отсутствуют данные по переработке аналогичных никелькобальтсодержащих материалов как отходы ССГПО и на сегодняшний день не существует оптимальной методики переработки.

Вместе с этим полученные при ССГПО пиритно-кобальтовые концентраты из-за сложности состав не позволяют применять стандартные технологии для их комплексной переработки. Такая проблема обуславливает необходимость проведения исследований и разработки эффективной комбинированной технологии извлечения железа, никеля и кобальта из хвостов, содержащий ценные металлы как никель и кобальт.

Основной целью данной исследовательской работы является изучение оптимальных условий выщелачивания продуктов обжига никелькобальтсодержащих пиритных хвостов ССГПО.

## **2. Материалы и методы**

### **2.1 Исходные материалы и реагенты**

В качестве исходного материала использовались хвосты магнитной сепарации ССГПО, полученные при переработке сульфидно-магнетитовых руд и содержащие в своем составе сульфиды железа, никеля, кобальта и другие примеси (далее – пиритный концентрат).

Для выщелачивания – термически обработанный пиритный концентрат, серная кислота концентраций 25-175 г/дм<sup>3</sup>.

#### **2.1.2 Методы анализа**

Для качественно-количественного анализа исходных твердых проб и растворов использовали химический, рентгенофазовый и атомно-абсорбционный методы анализа.

Рентгенофазовый анализ проводили на дифрактометре D8 Advance (BRUKER) по методу порошка с использованием отфильтрованного медного или кобальтового излучения при напряжении 40 кВ и силе тока – 30 мА.

Расчет термодинамических показателей процесса обжига и анализ систем «Ni-S-H<sub>2</sub>O», «Co-S-H<sub>2</sub>O» и «Fe-S-H<sub>2</sub>O» выполнены с помощью программы Outotec HSC Chemistry. Величину pH водных растворов измеряли с помощью pH-метра марки pH-150МП со стандартными электродами.

## 2.2 Методика обжига и выщелачивания

Для повышения показателя процесса выщелачивания проводились процессы по обжигу исходных проб хвостов ССГПО. Обжиг пиритного концентрата проводился в печи кипящего слоя с кислородным дутьем с содержанием 15% кислорода, при температуре 650-700°C в течение 1 часа.

Процесс выщелачивания проводился в стеклянном реакторе помещенном в термостат. Скорость вращения мешалки при выщелачивании поддерживалась постоянно и был равен 500 об/мин. Навеска пиритной огарки массой 40 граммов загружалась в колбу и заливалась раствором серной кислоты заданной концентрации. Для выщелачивания использовались растворы серной кислоты концентраций от 25 до 175 г/дм<sup>3</sup>. Температура выщелачивания варьировалась от 20 до 120°C, продолжительность от 15 до 240 минут, соотношение твердой и жидкой фаз был равен минимальным и составил 1:2. Температура поддерживалась автоматически. Продолжительность опытов отсчитывалась с момента достижения заданной температуры. По окончании эксперимента по выщелачиванию твердая фаза отделялась от жидкой фазы фильтрованием. Содержание железа, никеля и кобальта в растворе определялись титриметрическим и спектрометрическим методам анализа.

## 3. Результаты и обсуждение

### 3.1 Термодинамический анализ процесса обжига

При выполнении термодинамического анализа возможных реакций диссоциирующего обжига материалов при температурах 273 К и 950 К, было установлено, что при обжиге FeS<sub>2</sub> в присутствии ограниченного количества кислорода возможно протекание реакции (1-2) с образованием сульфидов железа различного состава: Fe<sub>0,877</sub>S, FeS, Fe<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, Fe<sub>7</sub>S<sub>8</sub>. Структурно нестехиометрические пирротины представляют собой троилит с недостатком железа в его кристаллической решетке и описываются общей формулой Fe<sub>1-x</sub>S. В зависимости от соотношения Fe:S свойства нестехиометрических пирротинных изменяются.

Сульфиды никеля и кобальта по реакциям 4 и 5 могут перейти в CoS<sub>0,89</sub> и CoS, по реакциям 6-7 – дисульфид никеля переходит в Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub> и Ni<sub>3</sub>S<sub>4</sub>, по реакциям 8-10 происходит трансформация сульфидов кобальта и никеля внутри области гомогенности. Рассчитанные значения энергии Гиббса подтверждает о возможности протекания данных реакций (таблица 1). Сульфиды кобальта по реакциям 4 и 5 могут перейти в CoS<sub>0,89</sub> и CoS, по реакциям 6-7 – дисульфид никеля переходит в Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub> и Ni<sub>3</sub>S<sub>4</sub>, по реакциям 8-9 происходит трансформация сульфидов никеля внутри области гомогенности.

Таблица 1. Термодинамический анализ реакций обжига отходов

№	Химическая реакция	ΔG <sup>0</sup> , кДж/моль		
		600°C	650°C	700°C
1.	FeS <sub>2</sub> +1/2O <sub>2</sub> =1/2Fe <sub>2</sub> S <sub>3</sub> +1/2SO <sub>2</sub>	-143.165	-143.189	-143.091
2.	FeS <sub>2</sub> +6/7O <sub>2</sub> =1/7Fe <sub>7</sub> S <sub>8</sub> +6/7SO <sub>2</sub>	-235.778	-238.369	-240.948
3.	Fe <sub>7</sub> S <sub>8</sub> +O <sub>2</sub> =7FeS+SO <sub>2</sub>	-302.494	-307.656	-312.899
4.	CoS <sub>2</sub> +O <sub>2</sub> =CoS+SO <sub>2</sub>	-267.651	-268.978	-270.291
5.	CoS <sub>2</sub> +1.11O <sub>2</sub> =CoS <sub>0,89</sub> +1.11SO <sub>2</sub>	-294.809	-295.919	-297.010
6.	NiS <sub>2</sub> +2/3O <sub>2</sub> =1/3Ni <sub>3</sub> S <sub>4</sub> +2/3SO <sub>2</sub>	-182.808	-183.844	-184.921
7.	NiS <sub>2</sub> +4/3O <sub>2</sub> =1/3Ni <sub>3</sub> S <sub>2</sub> +4/3SO <sub>2</sub>	-359.682	-361.853	-364.041
8.	Ni <sub>3</sub> S <sub>4</sub> +O <sub>2</sub> =3NiS+SO <sub>2</sub>	-272.456	-273.333	-274.070
9.	NiS+1/3O <sub>2</sub> =1/3Ni <sub>3</sub> S <sub>2</sub> +1/3SO <sub>2</sub>	-86.055	-86.897	-87.763

Рассчитанные значения энергии Гиббса в интервале температуры 600-700°C подтверждают о возможности протекания данных реакций самопроизвольно.

Таким образом, на основе термодинамического анализа можно заключить, что при термическом разложении высших сульфидов железа, никеля и кобальта образуется ряд нестехиометрических низших сульфидов.

### 3.2 Термодинамический анализ процесса выщелачивания

Для прогнозирования поведения металлов при серно-кислотном выщелачивании построены диаграммы Пурбэ систем Ni-S-H<sub>2</sub>O, Co-S-H<sub>2</sub>O и Fe-S-H<sub>2</sub>O.

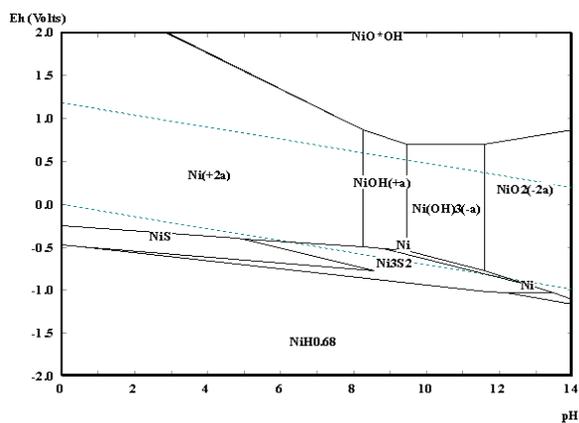
Анализ системы Ni-S-H<sub>2</sub>O (рисунок 1, а) показывает, что в системе присутствуют конденсированные фазы NiH<sub>0,68</sub>, Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub>, NiS, Ni, NiO·ОН. В интервале -0.51 В < Eh < -0.2 В никель находится в чистом виде и в виде сульфидов NiS, Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub>. Ниже Eh < -0.51 В - область устойчивости NiH<sub>0,68</sub>.

С увеличением потенциала в системе Eh > -0.24 В сульфиды никеля растворяются с образованием ионов никеля (+2) в интервале pH от 0 до 8.2. С увеличением pH в системе от 8.2 и более в системе образуются ионы гидроксидов никеля такие, как NiOH<sup>+</sup>, Ni(OH)<sub>3</sub><sup>-</sup>. В сильнощелочной среде pH > 8.3 образуется анион (NiO<sub>2</sub>)<sup>2-</sup>.

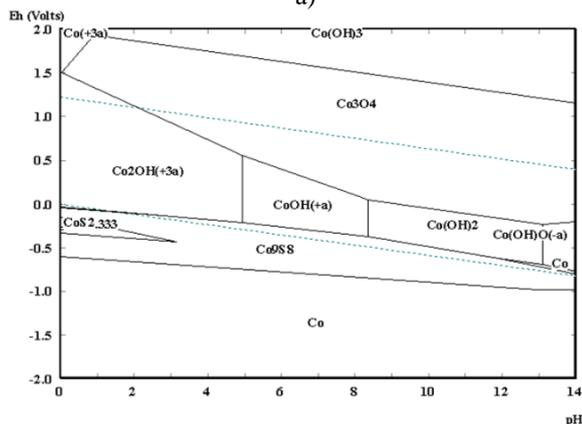
В системе Co-S-H<sub>2</sub>O (рисунок 1, б) конденсированными фазами являются Co, CoS<sub>2,33</sub>, Co<sub>9</sub>S<sub>8</sub>, Co(OH)<sub>2</sub>, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> и Co(OH)<sub>3</sub>. Сульфиды кобальта устойчивы в интервале -1.00 В > Eh > -0.00 В при всех значениях pH. Повышение потенциала от 0 до 1.5 приводит к растворению сульфидов и образованию гидрококомплексных соединений кобальта типа (Co<sub>2</sub>OH)<sup>3+</sup>, (CoOH)<sup>+</sup>, Co(OH)<sub>2</sub>. Переход кобальта в раствор в виде простого катиона Co<sup>2+</sup> возможно только в сильнокислотной области и высоких значениях потенциала: в области Eh > 1.5 и в интервале pH 0-1.

Совместное рассмотрение диаграммы Co-S-H<sub>2</sub>O, Ni-S-H<sub>2</sub>O позволяет сделать вывод, что возможными условиями селективного перевода металлов из MeS в виде Ni<sup>2+</sup> и Co<sup>2+</sup> в раствор являются: pH 0-1.5 и окислительный потенциал E = -0.5 В и выше.

Термодинамический анализ диаграмм Пурбэ системы Fe-S-H<sub>2</sub>O при температурах 25 и 100°C показывают, что системы могут быть следующие конденсированные фазы: FeO·ОН (рисунок 2 а) и Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (рисунок 2 б).



а)



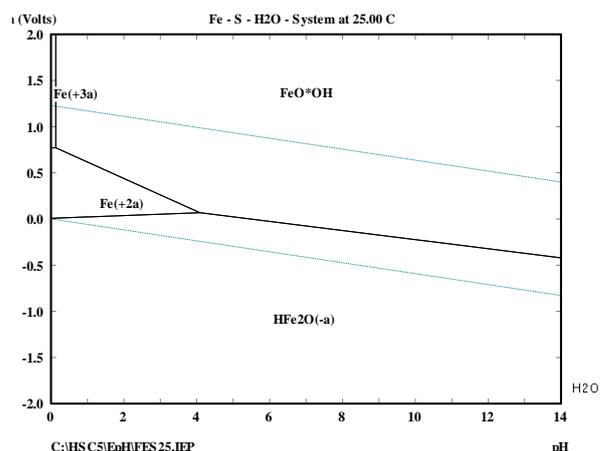
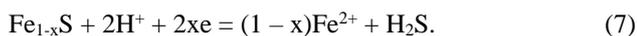
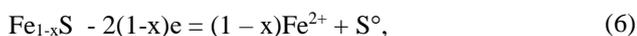
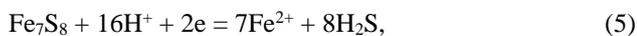
б)

Рисунок 1. Диаграммы Пурбэ систем а) Ni-S-H<sub>2</sub>O; б) Co-S-H<sub>2</sub>O

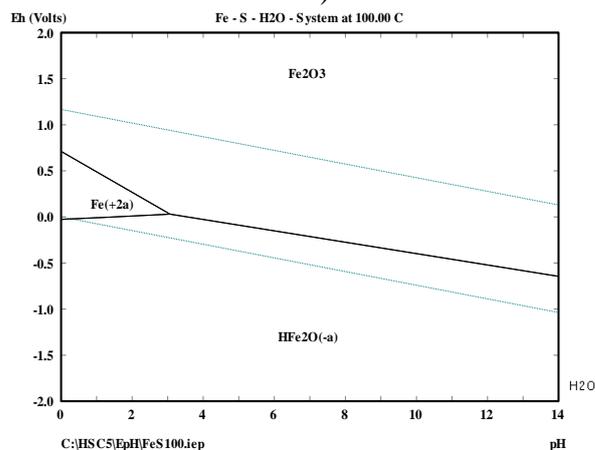
Выщелачивание высокосернистых пирротинов возможно при повышенном значении кислотности и окислительном потенциале в системе, так как сульфиды железа с увеличением содержания в них серы увеличивают свою химическую устойчивость.

Как видно из данных, приведённых на рисунке 2, кислотное безокислительное растворение троилита возможно при pH равном 4, а выщелачивание с окислением серы возможно при окислительно-восстановительном потенциале системы равном ± 0.0 В. В то же время, кислотное растворение пирротина (Fe<sub>7</sub>S<sub>8</sub>) возможно лишь при pH равном 0-2.0, окислительный потенциал более -0.4 В, а для окисления серы пирротина требуется создать окислительный потенциал в системе более 0.1 В.

Выщелачивание сульфидов железа от FeS до Fe<sub>7</sub>S<sub>8</sub> может протекать как в безокислительных, так и в окислительных условиях (рисунок 2) по реакциям (1-7):



а)



б)

Рисунок 2. Диаграмма «потенциал – pH» системы Fe-S-H<sub>2</sub>O а) при 25°C; б) при 100°C

Таким образом, термодинамический анализ диаграмм Пурбэ системы Fe-S-H<sub>2</sub>O, влияния кислотности и окислительного потенциала системы позволяют сделать вывод о возможности селективного растворения сульфидов железа из смеси сульфидов никеля, кобальта и железа, и возможности селективного осаждения сульфидов никеля и кобальта из железистых растворов.

### 3.3 Влияние различных параметров на растворение металлов термически разложенного пиритного концентрата

В качестве исходных материалов использовался термически разложенный пиритный концентрат, полученный из хвостов ММС АО «ССГПО». Химический анализ пиритных огарков (таблице 2) показал, что основным компонентом огарка является железо, содержание никеля и кобальта низкие и составляют 0.1% и 0.21% соответственно.

Таблица 2. Химический состав огарка, полученный при термической обработке пиритных концентратов при 650°C

Продукт	Содержание, масс. %						
	Fe	Co	Ni	Cu	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	пр.
Термически разложенный пиритный концентрат	58.4	0.21	0.10	0.15	4.06	0.78	35.9

Как показывают результаты химического анализа содержание железа высокое и составляет 58.4%, а содержание никеля и кобальта – 0.10 и 0.21% соответственно. Проба после истирания подвергалась сернокислотному выщелачиванию.

### 3.4 Результаты выщелачивания

В качестве выщелачивающих реагентов никелькобальтсодержащих материалов можно применить серную, соляную, азотную и другие кислоты. Однако, среди всех сернокислотное выщелачивание является одним из наиболее распространенных методов выщелачивания, которое отличается высокой эффективностью, которое обеспечивает высокую скорость и полноту извлечения металлов. На результаты выщелачивания влияют многие факторы как концентрация раствора, продолжительность выщелачивания, температура, крупность твердой фазы, соотношение Т и Ж и многие другие факторы.

Выщелачивание обожженного концентрата проводилось в атмосферных условиях с изучением влияния концентрации серной кислоты, температуры и продолжительности.

#### 3.4.1 Влияние концентрации H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

Концентрация серной кислоты, идущей на растворение, была принята в интервале 25-125 г/дм<sup>3</sup> исходя из условий работы в замкнутом цикле с возможностью регенерации растворителя, а также получения наименьших объемов растворов. Выщелачивание целевых металлов проводилось по описанной выше методике.

Результаты выщелачивания термически разложенного пиритного концентрата растворами кислот с концентрацией 25-175 г/дм<sup>3</sup> представлены в рисунке 3.

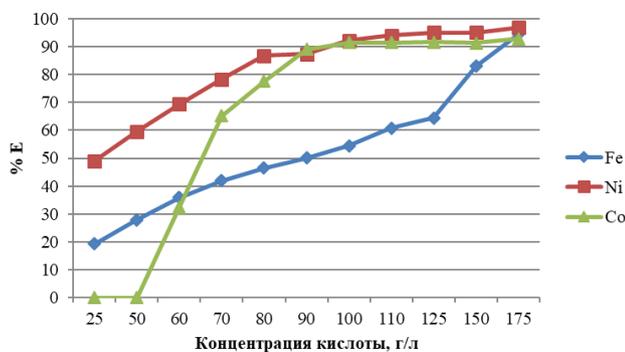


Рисунок 3. Зависимость извлечения металлов из огарка от концентрации серной кислоты

Как показывают результаты выщелачивания с повышением концентрации кислоты степень извлечения целевых металлов повышается. Извлечение Fe по сравнению с Ni и Co невысокое, при повышении концентрации кислоты от 25 до 175 г/дм<sup>3</sup> степень извлечения повышается с 39.13 до 64.4%; при дальнейшем повышении концентрации кислоты степень извлечения железа не увеличивается только на 2%.

При повышении концентрации кислоты от 25 до 175 г/дм<sup>3</sup> степень извлечения Ni изменяется от 59.56 до 86.71%, при повышении концентрации H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> степень извлечения не меняется.

При концентрации кислоты 25 г/дм<sup>3</sup> не происходит растворение Co. С повышением концентрации от 50 до 150 г/дм<sup>3</sup> степень извлечения Co повышается от 32.48 до

93.01%, дальнейшее повышение концентрации кислоты не привело к увеличению степени извлечения.

Таким образом, на основе экспериментальных данных можно сделать вывод, что повышение концентрации кислоты приводит к интенсивному растворению Fe, который в дальнейшем будет негативно влиять на селективное разделение кобальта и никеля. Поэтому оптимальной концентрацией серной кислоты была выбрана концентрация 100 г/дм<sup>3</sup>.

#### 3.4.2 Влияние продолжительности

Влияние продолжительности выщелачивания на растворимость показано на рисунке 4. Как показывают результаты проведенных исследований повышение продолжительности выщелачивания от 5 до 240 минут благотворно влияет на выщелачивание железа, никеля и кобальта.

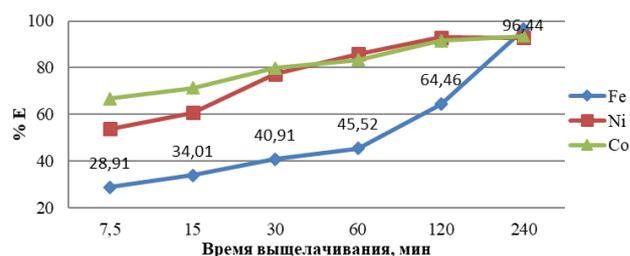


Рисунок 4. Зависимость извлечения металлов из пиритного огарка от продолжительности выщелачивания

При изучении влияния продолжительности наблюдается некоторое опережение растворения никеля и кобальта. Наиболее полное растворение целевых металлов концентрата наблюдается при продолжительности выщелачивания 2 часа и более. В начальном периоде, при повышении продолжительности выщелачивания от 7.5 до 60 минут растворение железа идет медленно и его степень извлечения находится в пределах 28.91-45.52%, при продолжительности процесса более 60 минут наблюдается резкий рост скорости растворения железа.

На основе полученных данных выявлено, что оптимальной продолжительностью выщелачивания продуктов обжига является 120 минут.

#### 3.4.3 Влияние температуры

Изучалось влияние температуры на процесс выщелачивания. Количество растворителя было взято 100 г/дм<sup>3</sup>, продолжительность выщелачивания была принята равной 2 часам. Результаты исследований представлены на рисунке 5. Из полученных результатов следует отметить, что термически разложенный пиритный концентрат разлагается сравнительно легко.

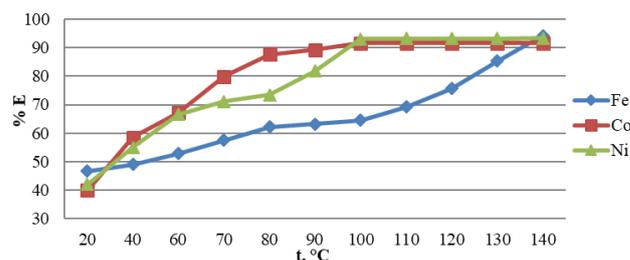


Рисунок 5. Зависимость растворения металлов из пиритного огарка от температуры

Наиболее полное растворение никеля и кобальта из огарка пиритного концентрата достигается при температуре 100°C. Наблюдается некоторая разница в скоростях выщелачивания никеля, кобальта и железа. При повышении температуры от 20 до 100°C степень растворения всех металлов повышается. Наиболее полное растворение никеля и кобальта протекает при 100°C, степень извлечения металлов составляет: 91.49% Co и 93.01% Ni. Дальнейшее повышение температуры приводит к резкому увеличению степени извлечения железа от 64.46 до 94.23%, тогда как степень извлечения никеля и кобальта повышаются только на 0.2-0.6%. На основе полученных данных оптимальной температурой выщелачивания можно считать температуру 100-110°C.

В результате сернокислотного выщелачивания исследуемого огарка в оптимальных условиях: концентрация кислоты – 100 г/л, продолжительности 120 минут, температуре – 100°C был получен продуктивный раствор с большим содержанием железа, состав которого приведен в таблице 3.

Таблица 3. Химический состав продуктивного раствора

Наименование продукта	Содержание, г/л			Извлечение, %		
	Co	Ni	Fe	Co	Ni	Fe
Концентрат	0.48	0.45	187.81	91.49	93.01	64.4

При избытке растворителя свыше 5% от теоретически необходимого количества и при продолжительности 240 минут происходит практически полное разложение термически разложенного пиритного концентрата, причем, увеличение количества растворителя влияет на извлечение никеля. Выщелачивание термически разложенного концентрата не требует больших избытков растворителя, тем более, если производить не периодическое одностадийное, а противоточное непрерывное выщелачивание.

Таким образом, на основании проведенных исследований определены условия процесса одностадийного выщелачивания термически разложенного пиритного концентрата – температура 100-110°C; продолжительности 2 часа, избыток растворителя 4-5%. Растворы после выщелачивания содержат около 187 г/дм<sup>3</sup> железа, 0.5 г/дм<sup>3</sup> никеля и 0.47 г/дм<sup>3</sup> кобальта. При данных условиях извлечение в раствор составляет, %: никеля – 93.01, кобальта – 91.49, железа – 64.4.

### 3.5. Укрупненные исследования

На основе полученных результатов исследований предлагается следующая технологическая схема переработки пиритных никелькобальтсодержащих пиритных хвостов ССГПО (рисунок 6) с использованием процессов обжига и гидрометаллургической переработки огарка с использованием процессов, как выщелачивание, химическое осаждение и жидкостная экстракция.

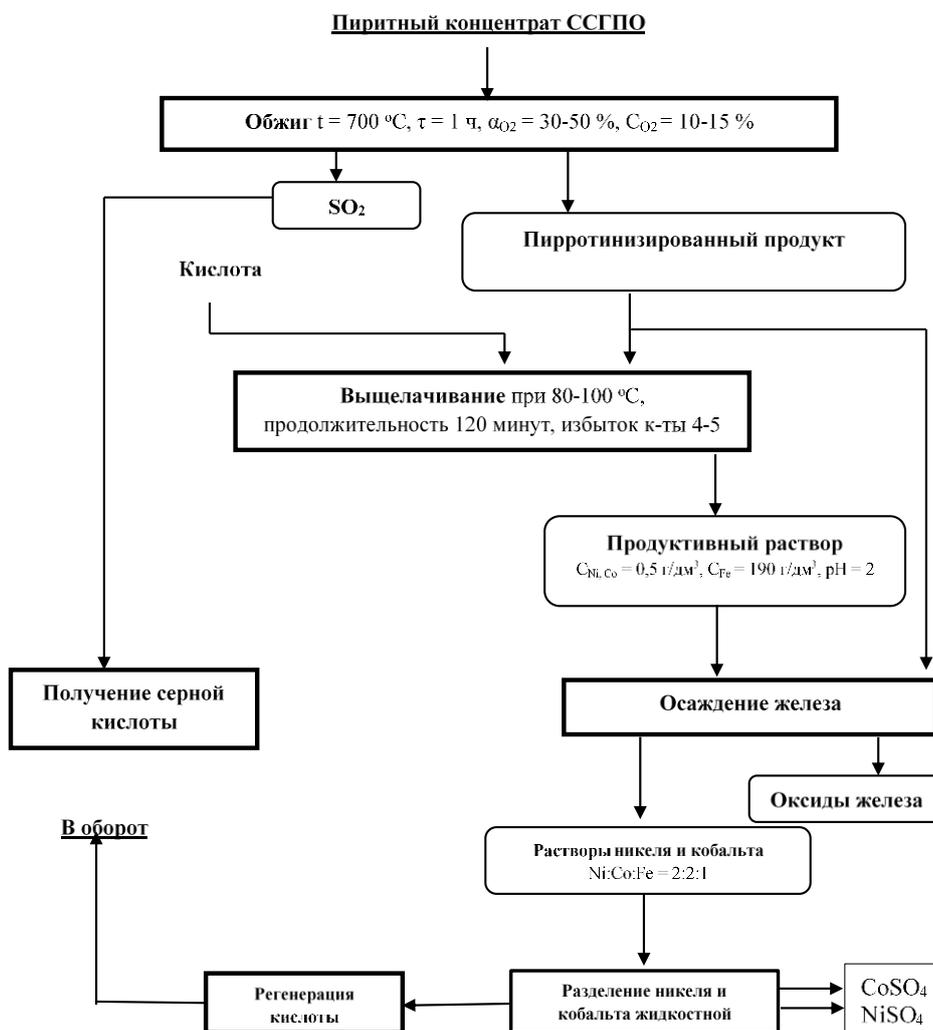


Рисунок 6. Схема комбинированной переработки лежалых никелькобальтсодержащих пиритных хвостов

При обжиге при температуре 700°C с продолжительностью 1 час образуется пирротинизированный продукт, который подвергается сернокислотному выщелачиванию в течение 120 минут, в интервале температур 80-100°C. При выщелачивании с избытком кислоты получен продуктивный раствор с содержанием  $C_{Ni}$ ,  $C_{Co}$  по 0.5 г/л,  $C_{Fe} = 190$  г/л, pH = 2.

Укрупненные испытания предлагаемой технологии показали, что в качестве исходного сырья могут использоваться пиритный концентрат и некоторые промпродукты металлургического производства. При выщелачивании огарка пиритного концентрата серной кислотой в раствор селективно извлекаются железо (до 190 г/дм<sup>3</sup>), никель и кобальт (по 0.5 г/дм<sup>3</sup>). Железо осаждается в виде гидроксида и из которого можно извлекать чистый порошок Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Никелькобальтсодержащий раствор после очистки от железа поступает в узел жидкостной экстракции, где достигается селективное разделение кобальта и никеля с получением чистых растворов сульфатов никеля и кобальта.

#### 4. Выводы

Для переработки никелькобальтсодержащих концентратов, получаемых при обогащении хвостов магнитной сепарации ССГПО приемлем комбинированный способ переработки, включающий предварительный обжиг и выщелачивание ценных компонентов.

Термодинамический анализ показал:

- при условиях термической обработки (600-700°C) возможно образование низкосернистых соединений железа широкого спектра составов, а также сульфидов кобальта и никеля переменного состава.

- о возможности в интервале pH 0-8 сернокислотного растворения никеля и кобальта из смеси сульфидов никеля, кобальта и железа входящих в состав из огарка.

Исследованиями сернокислотного выщелачивания огарков установлено, что при выщелачивании в раствор переходят ионы железа, никеля, кобальта и оптимальными условиями являются: концентрация кислоты 100 г/дм<sup>3</sup>, температура 100°C и соотношения Т:Ж=1:2, продолжительность выщелачивания 120 минут, степень извлечения металлов при таких условиях составляет, %: никель – 93.01; кобальт – 91.49; железо – 64.46. Полученный в результате выщелачивания получен продуктивный раствор состава, г/дм<sup>3</sup>: 187 г/дм<sup>3</sup> железа, 0.50 никель, 0.47 г/дм<sup>3</sup>.

Разработана технологическая схема переработки пиритных концентратов с выделением железа, никеля и кобальта в виде отдельных продуктов с применением процессов термического обжига пиритного концентрата, выщелачивания и селективного разделения металлов процессами осаждения и жидкостной экстракции.

#### References

- [1] Yue, L., Zhouliang, T., Yuming, L., Changlong, L., Peipei, H., Jingyi, L. (2024). Past, present and future of high-nickel materials. *Nano Energy*, (119), 2211-2855. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2023.109070>
- [2] Giridhar, G., Ajoy, K. P. (2023). Recent developments in nickel-based superalloys for gas turbine applications: Review. *Journal of Alloys and Compounds*, (963), 0925-8388. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2023.171128>
- [3] Norgate, T., Jahanshahi, S. (2009). Low Grade Ores –Smelt, Leach or Concentrate? *Minerals Engineering*, (23), 65-73. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2009.10.002>
- [4] Edgar, P., Arthur, B., Asim, T. (2011). Nickeliferous pyrrhotite – “Waste or resource?”. *Minerals Engineering*, 24(7), 625-637. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2010.10.004>
- [5] McDonald, R.G., Whittington, B.I. (2008). Atmospheric acid leaching of nickel laterites review part I. Sulphuric acid technologies. *Hydrometallurgy*, (91), 35-55. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2007.11.009>
- [6] Gavrillov, A.S., Krashenin, A.G., Krashenin, A.G., Petrova S.A., Reutov, D.S. (2022). Extraction of Nickel from Oxidized Nickel Ores by Heap Leaching. *Metallurgist*, 66(5-6), 593 – 604. <https://doi.org/10.1007/s11015-022-01364-5>
- [7] Jennifer, M.C., Ataollah, N., William, S., Jonas, A-M. (2016). Atmospheric acid leaching mechanisms and kinetics and rheological studies of a low grade saprolitic nickel laterite ore. *Hydrometallurgy*, (160), 26-37. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2015.11.004>
- [8] Luo, W., Feng, Q., Ou, L., Zhang, G., Chen, Y. (2010). Kinetics of saprolitic laterite leaching by sulphuric acid at atmospheric pressure. *Minerals Engineering*, 23(6), 458-462. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2009.10.006>
- [9] Xuheng, L., Jiahao, H., Zhongwei, Z., Xingyu, C., Jiangtao, L., Lihua, H. (2023). Nickel leaching kinetics of high-grade nickel matte with sulfuric acid under atmospheric pressure. *Hydrometallurgy*, (215), 105987. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2022.105987>
- [10] Van, Sc. F., Eksteen, J., Petersen, J., Thyse, E., Akdogan, G. (2011). An experimental evaluation of the leaching kinetics of PGM-containing Ni–Cu–Fe–S Peirce Smith converter matte, under atmospheric leach conditions. *Minerals Engineering*, (24), 524-534. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2010.10.012>
- [11] Kaya, Ş., Topkaya, Y.A. (2011). High pressure acid leaching of a refractory lateritic nickel ore. *Mineral Engineering*, (24), 1188-1197. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2011.05.004>
- [12] Saykova, S.V., Panteleeva, M.V., Saykova, D.I. (2019). Cation exchange processing of buruktal oxidized nickel ore autoclave solutions September. *Tsvetnye Metally*, (9). <https://doi.org/10.17580/tsm.2019.09.02>
- [13] Elsayed, O., Zixian, D., Huan, L., Jacques, E. (2023). Selective extraction of nickel and cobalt from disseminated sulfide flotation cleaner tailings using alkaline glycine-ammonia leaching solutions, *Minerals Engineering*, (204), 108418. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2023.108418>
- [14] Elsayed, O., Huan, L., Zixian, D., Jacques, E. (2023). Selective extraction of Ni and Co from a pyrrhotite-rich flotation slime using an alkaline glycine-based leach system. *Minerals Engineering*, (203), 108330. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2023.108330>
- [15] Anna, Szymczycha-M. (2011). Kinetics of Mo, Ni, V and Al leaching from a spent hydrodesulphurization catalyst in a solution containing oxalic acid and hydrogen peroxide. *Journal of Hazardous Materials*, 186(2–3), 2157-2161. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.11.120>
- [16] Chuan-lin, F., Bin-chuan, L., Yan, F., Xiu-jing, Z. (2010). Kinetics of acid-oxygen leaching of low-sulfur Ni-Cu matte at atmospheric pressure. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 20, 6, 1166-1170. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(09\)60273-9](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(09)60273-9)
- [17] Ivanov, N.S., Malimbayev, M.S., Abilmagzhanov, A.Z., Kholkin, O.S. Adelbayev, I.Ye. (2022). Processing of oxidized nickel ores using sintering, roasting and leaching processes. *Mineral Engineering*, (181), 107498. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2022.107498>
- [18] Yongwei, W., Xuejie, C., Mengjun, C., Wenqing, Q., Junwei, Han. (2023). Effective extraction of nickel and cobalt from sintered nickel alloy via reduction roasting and leaching. *Minerals Engineering*, (203), 108336. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2023.108336>

- [19] Rory, A. C., Rolando, L., Yves, Th.t., Lucie, M., W. Douglas, G. (2021). Stirred-tank bioleaching of nickel and cobalt from pyrrhotite-rich tailings from Sudbury, Ontario. *Hydrometallurgy*, (204), 105592. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2021.105592>
- [20] Kolmachikhina, O.B., Lobanov, V.G., Polygalov, S.E., Makovskaya O.Yu. (2021). Use of thermochemistry methods when processing oxidized nickel ores. *Tsvetnye Metally*, (8), 33-38. <https://doi.org/10.17580/tsm.2021.08.05>
- [21] Wang, C., Yongqianga, C. (2022). Crystallization and pyrolysis of nitric acid pressure leach liquor of limonitic laterite and separation of valuable metals. *Separation and Purification Technology*, (301), 121987. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2022.121987>
- [22] Chepushtanova, T.A., Mamyrbayeva, K.K., Luganov, V.A., Mishra, Brajendra. (2012). Mechanism of nonoxidizing and oxidative pyrrhotite leaching. *Minerals and Metallurgical Processing*, (29), 159-164. <https://doi.org/10.1007/BF03402254>

## Магнитті байыту қалдықтарынан никель мен кобальтты бөліп алуы зерттеу

К.К. Мамырбаева<sup>1</sup>, А.Н. Куандыкова<sup>1</sup>, Т.А. Чепуштанова<sup>1</sup>, Е.С. Меркибаев<sup>1\*</sup>, М. Бражендра<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Satbayev University, Алматы, Қазақстан

<sup>2</sup>Вустер политехникалық институты, Вустер, АҚШ

\*Корреспонденция үшін автор: [y.merkibayev@satbayev.university](mailto:y.merkibayev@satbayev.university)

**Аңдатпа.** Магнитті байыту қалдықтарды өңдеу мәселесі өте ірі әлемдік мәселе болып табылады және одан экономикалық құнды металдарды өндіру басты міндет болып табылады. Қазақстанда байыту қалдықтарынан никель мен кобальтты бөліп нарығы іс жүзінде дамымаған. Бірақ жыл сайын никель мен кобальтқа деген қажеттілік никель-кобальтты батареяларға, электромобильдер, арнайы қорытпалар және т.б. жасау үшін жоғары сұранысқа байланысты артып келеді. Соколов-Сарыбай тау-кен байыту комбинатының никель-кобальтты пирит концентраты темір, никель, кобальт және т.б. сияқты бірқатар бағалы түсті металдарды алудың құнды көзі болып табылады. Зерттеудің мақсаты – күкірт қышқылы ерітінділерін пайдалана отырып, Соколов-Сарыбай байыту комбинатының термиялық өңделген пирит концентратынан никель мен кобальтты бөліп алудың оңтайлы шарттарын зерттеу болып табылды. Пирит концентратының негізгі компоненттерінің тотығу реакцияларының термодинамикалық талдауы жоғары темір, никель және кобальт сульфидтерінің термиялық ыдырауында сәйкесінше  $Fe_{0,877}S$ ,  $FeS$ ,  $Fe_2S_3$ ,  $Fe_7S_8$ ;  $Ni_3S_2$ ,  $Ni_3S_4$  және  $CoS_{0,89}$ ,  $CoS$  стехиометриялық емес төменгі сульфидтердің қатары түзілетінін көрсетті.  $Ni-S-H_2O$ ,  $Co-S-H_2O$  және  $Fe-S-H_2O$  жүйелерінің Пурбэ диаграммалары термиялық ыдыраған пирит концентратынан кобальт пен никельді күкірт қышқылымен шаймалау рН 0 – 1.5 және  $E > -0.5$  В кезінде мүмкін екендігін көрсетеді.  $FeS-Fe_7S_8$  стехиометриялық емес төменгі темір сульфидтерін шаймалау рН 0 – 4.0 және  $E > 0$  В кезінде мүмкін болатындығы көрсетілді. Термиялық өңделген пирит концентраттарын шаймалаудың оңтайлы жағдайларын анықтау бойынша зерттеулер никель мен кобальтты бөліп алу үшін күкірт қышқылының тиімді концентрациясы болып  $100 \text{ г/дм}^3$ , шаймалау уақыты 120 минут, температура  $100-110^\circ\text{C}$  болатыны анықталды. Осындай жағдайда никель және кобальттың максималды бөлінуі сәйкесінше 93.01% және 91.49% құрады. Қышқыл концентрациясын, шаймалау ұзақтығын және температураны арттыру темірдің толық еруіне әкелді. Ұқсас шикізатты өңдеу үшін жалған пирит құйрықтарын өңдеудің аралас әдісін қолдануға болады. Никель-кобальтқұрамды ескірген пирит қалдықтарын өңдеудің құрамдас әдісін осы шикізатқа ұқсастарды өңдеу үшін қолдануға болады.

**Негізгі сөздер:** шаймалау, никель, кобальт, экстракция дәрежесі, күкірт қышқылы, ортаның қышқылдығы.

## Исследование извлечения никеля и кобальта из хвостов магнитного обогащения

К.К. Мамырбаева<sup>1</sup>, А.Н. Куандыкова<sup>1</sup>, Т.А. Чепуштанова<sup>1</sup>, Е.С. Меркибаев<sup>1\*</sup>, М. Бражендра<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Satbayev University, Алматы, Казахстан

<sup>2</sup>Вустерский политехнический институт, Вустер, США

\*Автор для корреспонденции: [y.merkibayev@satbayev.university](mailto:y.merkibayev@satbayev.university)

**Аннотация.** Проблема переработки лежалых хвостов является мировой, и основная задача – это извлечение экономически ценных металлов. В Казахстане рынок извлечения никеля и кобальта из лежалых хвостов практически не развит. А потребности в никеле и кобальте ежегодно возрастает в связи с высоким спросом на никель-кобальтовые батареи для изготовления электромобилей, специальных сплавов и другие. Пиритный концентрат, содержащий никель-кобальт Соколовско-Сарбайского ГПО является ценным источником извлечения ряда ценных цветных металлов, таких как железо, никель, кобальт и др. Целью исследования явилась изучение оптимальных условий извлечения никеля и кобальта из термически разложенного пиритного концентрата Соколовско-Сарбайского ГПО растворами серной кислоты. Термодинамический анализ реакций окисления основных компонентов пиритного концентрата показал, что при термическом разложении высших сульфидов железа, никеля и кобальта образуется ряд нестехиометрических

низших сульфидов  $\text{Fe}_{0,877}\text{S}$ ,  $\text{FeS}$ ,  $\text{Fe}_2\text{S}_3$ ,  $\text{Fe}_7\text{S}_8$ ;  $\text{Ni}_3\text{S}_2$ ,  $\text{Ni}_3\text{S}_4$  и  $\text{CoS}_{0,89}$ ,  $\text{CoS}$  соответственно. Диаграммы Пурбэ систем  $\text{Ni-S-H}_2\text{O}$ ,  $\text{Co-S-H}_2\text{O}$  и  $\text{Fe-S-H}_2\text{O}$  показывают, что сернокислотное выщелачивание кобальта и никеля из термически разложенного пиритного концентрата возможно при  $\text{pH } 0 - 1.5$  и  $E > - 0.5$  В. Выщелачивание нестехиометрических низших сульфидов железа  $\text{FeS-Fe}_7\text{S}_8$  возможно при  $\text{pH } 0 - 4.0$  и  $E > 0$  В. Исследованиями по определению оптимальных условий выщелачивания термически обработанных пиритных концентратов установлено, что для извлечения никеля и кобальта эффективной концентрацией серной кислоты является  $100 \text{ г/дм}^3$ , продолжительность 120 минут и температура  $100^\circ\text{C}$  и при этом максимальное извлечение металлов составляет 86.71% и 93.01% соответственно. Повышение концентрации кислоты, продолжительности и температуры приводит к повышению растворения железа из сульфидов. Комбинированный способ переработки лежалых пиритных хвостов может быть применен для переработки аналогичного сырья.

**Ключевые слова:** выщелачивание, никель, кобальт, степень извлечения, серная кислота, кислотность среды.

Received: 02 April 2024

Accepted: 15 October 2024

Available online: 31 October 2024