

В.Н.Фомин<sup>1</sup>, С.В.Беляев<sup>2</sup>, Н.А.Каргина<sup>2</sup>, Е.А.Власова<sup>2</sup>,  
И.Е.Рожковой<sup>1</sup>, И.И.Ишмиев<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Карагандинский государственный университет им. Е.А.Букетова

<sup>2</sup>Химико-металлургический институт им. Ж.Абишева, Караганда;

(E-mail: vitaliynikolaevich.fomin@mail.ru)

## Селективное извлечение магния из хроматного шлама раствором хлорида аммония

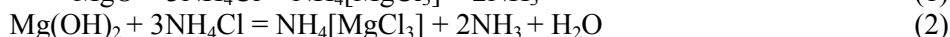
В статье рассмотрен процесс выщелачивания магния из хроматного шлама раствором хлорида аммония. Показано, что для повышения степени извлечения магния процесс следует проводить при отгонке аммиака с водяным паром. Из магнийсодержащего раствора можно получить фосфат магния-аммония, пригодный для применения в качестве удобрения.

*Ключевые слова:* хроматный шлам, фосфат магния-аммония, хлорид аммония, выщелачивание, хлорид магния-аммония, оксид магния, хромшпинелиды.

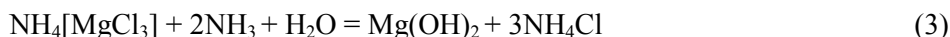
Отходы различных технологических процессов химической промышленности и металлургии все чаще рассматриваются как техногенное сырье для получения ценных продуктов. Переработка вторичного сырья позволяет рациональнее использовать природные ресурсы и решать экологические проблемы, связанные с отходами. Одним из отходов металлургии хрома является хроматный шлам, образующийся в процессе окислительного обжига хромитных концентратов с доломитом и карбонатами натрия и последующего выщелачивания хроматов водой. Не растворившийся остаток направляется в отвал [1]. Хроматный шлам выщелачивания содержит значительное количество магния, хрома, кремния и железа, алюминия, кальция и микропримеси других металлов, в том числе металлов платиновой группы. Путем селективного извлечения компонентов шлама платиновые металлы могут быть сконцентрированы для последующего извлечения [2]. По данным анализов, в состав шлама входит до 35 % оксида магния. Селективное извлечение магния, таким образом, будет в большей степени способствовать концентрированию ценных элементов, чем извлечение любого другого компонента шлама.

В настоящее время разработаны технологии извлечения магния из хроматного шлама, основанные на кислотном выщелачивании [3]. Недостаток подобных методов — использование сильных минеральных кислот (серной или соляной) в довольно жестких условиях. Кислоты при этом расходуются не только на извлечение магния, но и на растворение хрома и железа. Способ [4], в котором используется перевод магния в раствор путем образования гидрокарбоната и последующее его осаждение в виде карбоната, не удобен вследствие большой длительности стадии выщелачивания магния и сложных условий селективного разложения гидрокарбоната магния. Таким образом, поиск реагентов и условий для селективного выщелачивания магния является, несомненно, актуальной задачей.

Общеизвестно, что растворы хлорида аммония обладают способностью растворять оксид и гидроксид магния с образованием раствора хлорида аммония-магния. Этот продукт рассматривается как комплексное соединение  $\text{NH}_4[\text{MgCl}_3]$  или, несколько реже, как двойная соль  $\text{NH}_4\text{Cl} \cdot \text{MgCl}_2$ :



Согласно уравнениям (1, 2) в растворе при этом накапливается аммиак. Образование аммиака повышает основность среды, что постепенно должно привести к началу выпадения гидроксида магния в осадок по реакции:



Как следует из уравнений (2, 3), процесс взаимодействия гидроксида магния с хлоридом аммония является равновесным. Для увеличения степени перевода магния в раствор можно увеличивать концентрацию хлорида аммония либо удалять из реакционной смеси образующийся аммиак.

Поскольку в составе хроматного шлама магний может присутствовать в виде различных соединений, в том числе и обладающих низкой реакционной способностью хромшпинелидов состава

$MgO(Cr,Fe,Al)_2O_3$ , возможность его перевода в раствор взаимодействием с хлоридом аммония в водной среде следовало изучить экспериментально.

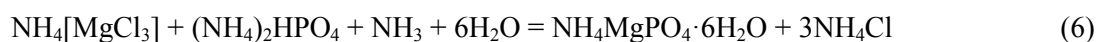
Наряду с магнием, хроматный шлак содержит соединения кальция, который тоже потенциально может быть переведен в водорастворимую форму при взаимодействии с хлоридом аммония:



Для предотвращения перевода кальция в раствор было решено проводить процесс в присутствии серной кислоты, взятой в количестве, достаточном для осаждения всего содержащегося в пробе кальция в виде  $CaSO_4$ :



С целью повышения оперативности химического анализа растворимых продуктов реакции на содержание магния было решено использовать его осаждение в виде фосфата магния-аммония. При этом были учтены следующие соображения: 1) магний-аммоний фосфат (МАФ) выпадает в осадок в средах, содержащих аммиак; 2) МАФ является ценным фосфорно-азотно-магниевым удобрением, т.е. потенциально может стать продуктом промышленной переработки хроматного шлама изучаемым способом.



В контрольном опыте перевод компонентов шлама в раствор осуществляли смесью концентрированной соляной кислоты с небольшим количеством серной кислоты по методике, принятой для магнийсодержащего минерального сырья [5]. После разбавления реакционной смеси водой и осаждения гидроксидов железа (III) и хрома (III) раствором аммиака из практически бесцветного раствора осаждали МАФ. Осадок выдерживали в течение суток, отделяли фильтрованием, растворяли в хлористоводородной кислоте и вновь осаждали МАФ в присутствии небольшого количества однозамещенного цитрата аммония для удаления следов кальция и железа. Осадок МАФ высушивали на воздухе до постоянной массы и вычисляли содержание MgO в шламе. Полученное содержание оксида магния использовали для оценки степени перевода магния в раствор хлоридом аммония. Содержание MgO, потенциально переводимого в МАФ выщелачиванием и последующим осаждением диаммонийфосфатом в аммиачной среде, составило 27,23 %. Таким образом, из навески рассматриваемого шлама массой 5 г можно получить не более 8,475 г МАФ.

Определение оптимальных условий проведения выщелачивания магния раствором хлорида аммония заключалось в установлении влияния концентрации  $NH_4Cl$  и времени проведения реакции на выход продукта.

Диапазон варьирования концентраций раствора хлорида аммония был выбран с учетом необходимости его избытка для предотвращения выпадения магния в осадок на стадии выщелачивания. По реакции (1) на 5 г шлама, содержащего 1,36 г потенциально переводимого в МАФ оксида магния, требуется 5,46 г хлорида аммония. Для первого опыта хлорид аммония был взят в недостатке, для остальных — в избытке. Объем воды в каждом эксперименте составлял 0,1 л, объем добавляемой серной кислоты — 0,25 мл. Взаимодействие проводили при температуре 90–97 °С в течение 2 ч. В таблице 1 представлены результаты экспериментов по изучению влияния концентрации хлорида аммония на выход МАФ.

Т а б л и ц а 1

#### Зависимость выхода МАФ от концентрации хлорида аммония

№ опыта	Масса $NH_4Cl$ , г	Концентрация $NH_4Cl$ , моль/л	Масса кека, г	Масса МАФ, г	Выход МАФ, %
1	4	0,75	4,39	2,43	28,67
2	6	1,12	4,29	3,46	40,82
3	8	1,5	4,13	4,09	48,26
4	10	1,87	3,98	4,30	50,73

Полученные данные подвергались математической обработке для выявления характера зависимости выхода МАФ от расхода хлорида аммония и его концентрации. Выбор аппроксимирующей функции осуществлялся среди восьми вариантов, включающих прямую и обратную пропорциональ-

ность, логарифмическую, экспоненциальную, степенную, показательную и экспоненциально-степенную. При использовании экспоненциально-степенной функции коэффициент корреляции оказался максимальным. Зависимость выхода МАФ от расхода и концентрации хлорида аммония оказалась весьма схожей, однако коэффициент корреляции для концентрационной зависимости несколько выше. Это нетрудно объяснить, учитывая, что скорость реакции зависит от концентрации, тогда как сама концентрация прямо пропорциональна расходу. Таким образом, зависимость выхода от концентрации при ограничении времени процесса непосредственна, а от расхода — опосредованна, что и вызывает разницу в точности соответствующих аппроксимирующих функций. На рисунках 1 и 2 приведены зависимости выхода МАФ от расхода и концентрации хлорида аммония соответственно.

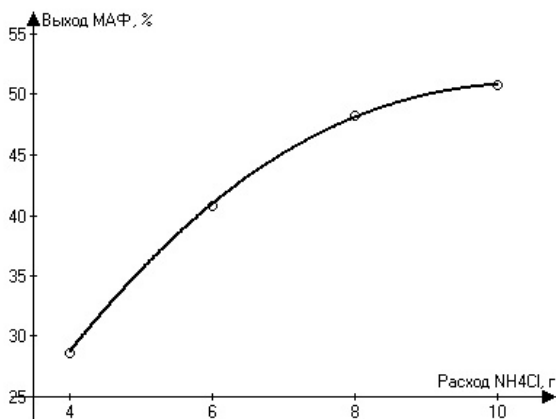


Рисунок 1. Зависимость выхода МАФ от расхода хлорида аммония

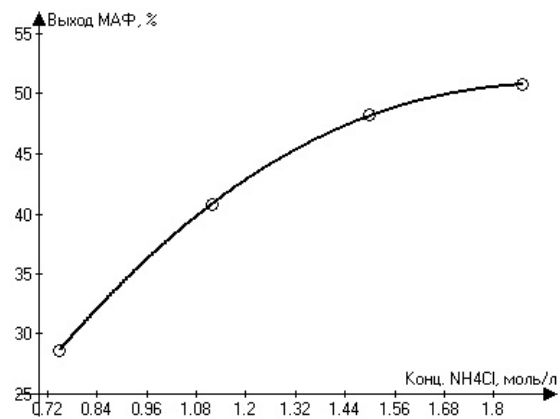


Рисунок 2. Зависимость выхода МАФ от концентрации хлорида аммония

Зависимость выхода МАФ от расхода хлорида аммония хорошо описывается экспоненциально-степенной функцией вида (7), где  $Y$  — выход в процентах от теоретического;  $X$  — расход хлорида аммония в граммах. Среднеквадратичное отклонение составляет 0,1047 %. Функция имеет выраженную тенденцию к насыщению, что говорит о нерациональности попыток увеличить выход МАФ путем увеличения расхода хлорида аммония.

$$Y = 5,431 * e^{-0,1572 * X} * X^{1,654} \quad (7)$$

Зависимость выхода МАФ от концентрации хлорида аммония хорошо описывается экспоненциально-степенной функцией вида (8), где  $Y$  — выход в процентах от теоретического;  $X$  — концентрация хлорида аммония, моль/л. Среднеквадратичное отклонение составляет 0,0601 %. Обе функции имеют выраженную тенденцию к насыщению, что говорит о нерациональности попыток увеличить выход МАФ путем увеличения расхода хлорида аммония. Несколько большая точность концентрационной зависимости по сравнению с зависимостью от расхода говорит о том, что расход, вероятнее всего, влияет на выход опосредованно, через концентрацию.

$$Y = 88,1 * e^{-0,8547 * X} * X^{1,673} \quad (8)$$

Для изучения зависимости выхода МАФ от времени проведения реакции была выбрана масса навески хлорида аммония 5 г, что несколько меньше теоретической необходимой для перевода в раствор всего магния. Согласно уравнениям реакций (1, 2, 7) максимально достижимая (с учетом недостатка хлорида аммония) масса МАФ должна составить 7,758 г. Данные изучения зависимости выхода МАФ от времени проведения процесса представлены в таблице 2.

Т а б л и ц а 2

**Зависимость выхода МАФ от времени проведения процесса**

№ опыта	Время, мин	Масса кека, г	Масса МАФ, г	Выход МАФ, %	Выход МАФ по NH <sub>4</sub> Cl, %
1	60	4,87	2,08	24,54	26,81
2	120	4,35	2,94	34,68	37,90
3	180	4,26	3,23	38,10	41,63
4	300	3,83	3,86	45,50	49,75

На рисунках 3 и 4 изображены зависимости от времени проведения процесса выходов МАФ по содержанию магния в шламе и по хлориду аммония соответственно.

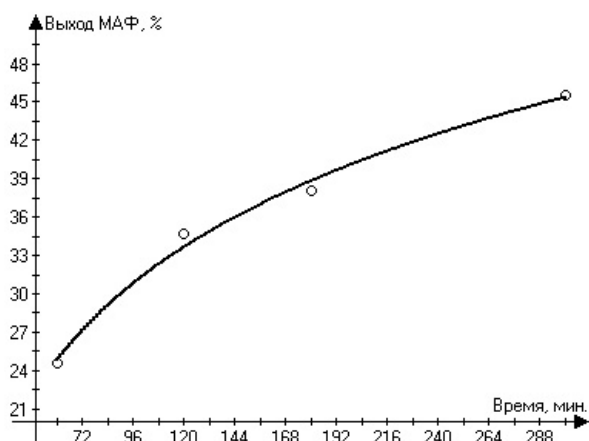


Рисунок 3. Зависимость выхода МАФ в процентах по содержанию MgO в шламе от времени проведения процесса

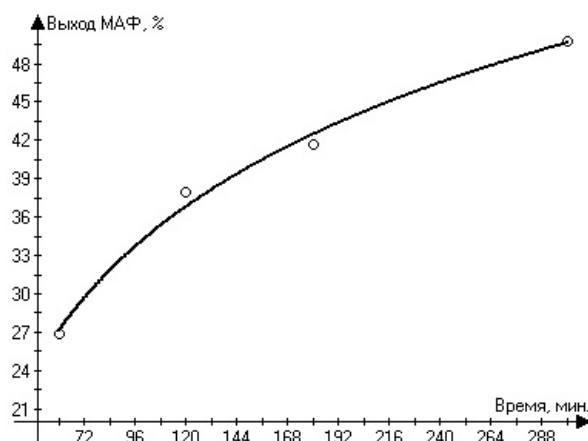


Рисунок 4. Зависимость выхода МАФ по хлориду аммония от времени

Зависимость выхода МАФ по содержанию MgO в шламе от времени нагревания с раствором расхода хлорида аммония описывается логарифмической функцией вида (9), где  $Y$  — выход в процентах от теоретического;  $X$  — время проведения процесса в минутах. Среднеквадратичное отклонение составляет 0,6282 %.

$$Y = 12,76 \ln(X) - 27,4. \quad (9)$$

Зависимость выхода МАФ по хлориду аммония от времени нагревания с раствором хлорида аммония аппроксимируется логарифмической функцией (10), где  $Y$  — выход в процентах от теоретического;  $X$  — время проведения процесса в минутах. Среднеквадратичное отклонение составляет 0,711 %.

$$Y = 13,97 \ln(X) - 30,03. \quad (10)$$

Из приведенных данных видно, что использование двукратного избытка хлорида аммония позволяет довести выход МАФ до 50 % в течение 2 ч. При небольшом недостатке хлорида аммония повышение длительности эксперимента до 5 ч не позволяет достичь этой степени извлечения магния в раствор.

Можно предположить, что растворимость соединений магния снижается вследствие роста pH среды в результате выделения аммиака. Уменьшить pH можно путем непрерывной отгонки аммиака из реакционной смеси. Экспериментальная проверка этого предположения показала, что при взаимодействии 5 г шлама с 6 г хлорида аммония в водном растворе при непрерывной отгонке аммиака степень извлечения магния в раствор достигает 70 %, а при использовании 10 г хлорида аммония доходит до 91 % при длительности процесса 3 ч.

Химический анализ полученных образцов гексагидрата фосфата магния-аммония показывает, что содержание магния в них близко к теоретически рассчитанному. При этом образцы практически не содержат кальция, железа и хрома. Растворы, оставшиеся после осаждения МАФ, содержат незначительное количество магния, практически не содержат железа, хрома и кальция. Содержащийся в растворах аммиак может быть выделен отгонкой с водяным паром и использован повторно. Кек, остающийся после выщелачивания, содержит 3–16 % магния в пересчете на MgO. Содержание железа и хрома в кеке увеличено по сравнению с исходным шламом.

Использование галогенидов аммония при переработке некоторых видов минерального сырья считается перспективным для использования в промышленности. Авторы [6] отмечают, что галогениды аммония могут использоваться многократно, а стоимость их регенерации сравнительно низка.

Следует отметить, что при нагревании материалов, содержащих железо [7] и магний [8], с твердым хлоридом аммония до 350 °C происходит образование хлоридов этих металлов. Поскольку условия образования хлоридов железа и магния довольно близки, разделить железо и магний в одну ста-

дию представляется затруднительным. Вместе с тем, вполне может оказаться перспективной обработка кека выщелачивания магния сухим хлоридом аммония при высокой температуре для удаления железа. Это позволит увеличить концентрацию ценных компонентов хроматного шлама и упростит его дальнейшую переработку.

Возможный метод переработки хроматного шлама с использованием хлорида аммония иллюстрирует схема на рисунке 5.

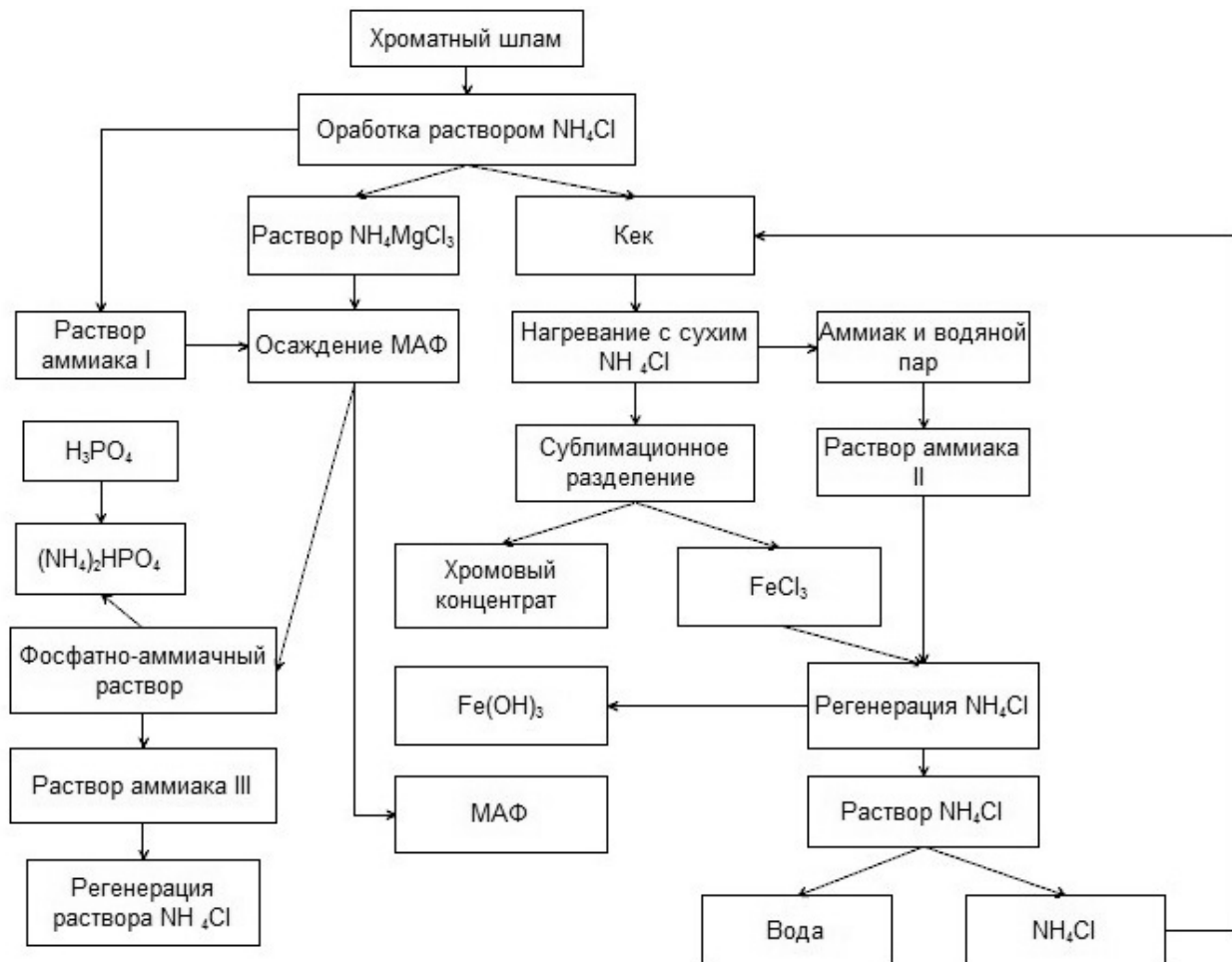


Рисунок 5. Схема переработки хроматного шлама

Из рисунка видно, что в один из продуктов, магний-аммонийфосфат, попадает некоторая часть аммиака. Остальной аммиак циркулирует в схеме в виде водных растворов и хлорида аммония и не теряется.

Резюмируя изложенное выше, можно заключить, что выщелачивание магния из хроматного шлама раствором хлорида аммония приводит к образованию раствора магния, свободного от примесей хрома и железа и пригодного для получения товарного фосфата магния-аммония, который является ценным минеральным удобрением. Кек процесса выщелачивания может быть переработан в хромовый концентрат путем нагревания с сухим хлоридом аммония.

#### Экспериментальная часть

*Выщелачивание магния* проводят путем обработки навески 5,00 г хроматного шлама раствором хлорида аммония, полученного из 100 мл дистиллированной воды с добавлением 0,25 мл концентрированной серной кислоты при нагревании с отгонкой дистиллята или без таковой при скорости перемешивания 800 об/мин. По окончании выщелачивания кек отделяют фильтрованием и высушивают. Из раствора осаждают фосфат магния-аммония действием раствора диаммонийфосфата при pH=10,5–11.

В первом варианте массы навески хлорида аммония составляют 4, 6, 8 или 10 г, длительность процесса — 2 ч. Выход кека составляет 4,39; 4,29; 4,13; 3,98 г, выход МАФ — 28,67; 40,82; 48,26; 50,73 % соответственно.

Во втором варианте масса навески хлорида аммония составляет 5,00 г. Длительность процесса составляет 1, 2, 3 или 5 ч. Выход кека 4,87; 4,35; 4,26; 3,83 грамм, выход МАФ — 24,54; 34,68; 38,10; 45,50 % соответственно.

В третьем варианте процесс ведут с непрерывной отгонкой образующегося аммиака, используя 6,00 или 10,00 г хлорида аммония, в течение 3 ч. Выход МАФ составляет при этом 70 и 91 %, масса кека — 3,56 и 3,34 г соответственно.

### Список литературы

- 1 Авербух Т.Д., Павлов П.Г. Технология соединений хрома. — Л.: Химия, 1967. — 376 с.
- 2 Беляев С.В., Акбердин А.А., Ибишев К.С., Каргина Н.А. Перспективы извлечения платиновых металлов из хромитовых руд Казахстана // Промышленность Казахстана. — 2011. — № 5(68). — С. 82–84.
- 3 Патент РФ № 2083497. Способ переработки шлама хроматного производства / Середа Б.П., Демидова О.В., Попов Б.А. и др. Оpubл. 10.07.1997.
- 4 Патент РФ № 2281249. Способ переработки шлама хроматного производства / Пышевский Ю.С., Гаркунова Н.В. и др. Оpubл. 10.08.06.
- 5 Анализ минерального сырья / Под ред. Книпович Ю.Н., Морачевский Ю.В. — ГНТИ Химической литературы, 1969. — С. 92–98.
- 6 [ЭР]. Режим доступа: [http://www.ft.innoclusters.ru/ru/stati/galogjenammonijnaja\\_tjekhnologija\\_pjerjerabotki\\_minjeralno-go\\_syra](http://www.ft.innoclusters.ru/ru/stati/galogjenammonijnaja_tjekhnologija_pjerjerabotki_minjeralno-go_syra)
- 7 Патент РФ № 2314354: Способ хлороаммонийного обезжелезивания минерального сырья / Дьяченко А.Н., Крайденко Р.И. Оpubл. 2006.
- 8 Гринева О.В., Кантаев И.С. и др. Хлораммонийное разделение оксида магния и кремния, полученных методом магнетермии диоксида кремния // Изв. Томск. политехн. ун-та. — 2011. — Т. 319, № 3. — С. 66–69.

В.Н.Фомин, С.В.Беляев, Н.А.Каргина, Е.А.Власова, И.Е.Рожковой, И.И.Ишмиев

### **Хроматты шламнан аммоний хлоридімен магнийдің селективті бөлінуі**

Мақалада хроматты шламнан магнийді аммоний хлоридінің көмегімен сілтілендіру процесі зерттелген. Магнийді бөліп шығару дәрежесін жоғарылату үшін аммиакты сулы бұмен айдауда өткізу қажет. Магнийқұрамдас ерітіндіден тыңайтқыш ретінде қолдануға болатын магний-аммоний фосфатын бөліп алуға болады.

V.N.Fomin, S.V.Belyaev, N.A.Kargina, E.A.Vlasova, I.E.Rozhkovoy, I.I.Ishmiyev

### **Selective extraction of magnesium from chromium slime with ammonium chloride solution**

In article is considered process of leaching of magnesium from chromium slime by ammonium chloride solution. It is shown that for increase of magnesium extraction extent process should be carried out at an ammonia evaporation with water vapour. From magnesium-containing solution it is possible to receive the magnesium-ammonium phosphate suitable for application as fertilizer.

### References

- 1 Averbukh T.D., Pavlov P.G. *Chrome compounds technology*, Leningrad: Khimiya, 1967, 376 p.
- 2 Belyaev S.V., Akberdin A.A., Ibishev K.S., Kargina N.A. *The Industry of Kazakhstan*, 2011, 5(68), p. 82–84.
- 3 Russian Federation Patent No. 2083497, *Processing way of chromite production slime*, Sereda B.P., Demidova O.V., Popov B.A., et al., Published 10.07.1997.
- 4 Russian Federation Patent № 2281249, *Processing way of chromite production slime*, Pyshevskiy Yu.S., Garkunova N.V., et al. Publ. 10.08.06.

5 The analysis of mineral raw materials, ed. by Yu.N.Knipovich, Yu.V.Morachevsky, GNTI of Chemical literature, 1969, p. 92–98.

6 [http://www.ft.innoclusters.ru/ru/stati/galogjenammonijnaja\\_tjekhnologija\\_pjerjerabotki\\_minjeralnogo\\_syrja](http://www.ft.innoclusters.ru/ru/stati/galogjenammonijnaja_tjekhnologija_pjerjerabotki_minjeralnogo_syrja)

7 Russian Federation Patent № 2314354, *Way of chloroammonium deferrization of mineral raw materials*, Dyachenko A.N., Kraydenko R.I., Publ. 2006.

8 Grineva O.V., Kantayev I.S., etc. *News of Tomsk Polytechnic University*, 2011, 319, 3, p. 66–69.