



РЕСПУБЛИКА КАЗАХСТАН

(19) **KZ** (13) **U** (11) **6614**
(51) **C01G 25/04** (2006.01)
C22B 1/08 (2006.01)
C22B 34/00 (2006.01)

МИНИСТЕРСТВО ЮСТИЦИИ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

ОПИСАНИЕ ПОЛЕЗНОЙ МОДЕЛИ К ПАТЕНТУ

(21) 2021/0886.2

(22) 13.08.2020

(45) 05.11.2021, бюл. №44

(72) Найманбаев Мадали Абдуалиевич; Лохова
Нина Георгиевна; Балтабекова Жазира
Амангельдиевна

(73) Акционерное общество «Институт
металлургии и обогащения» (KZ)

(74) Касимова Улдана Куралбаевна

(56) Зверев Л.В., Кострикин В.М. и др.
Хлорирование минерального сырья в расплаве
солей. В Сборник "Минеральное сырье". Вып. 2,
Геолтехиздат, 1961, с. 193-205.

(54) **СПОСОБ ХЛОРИРОВАНИЯ ХВОСТОВ
ОБОГАЩЕНИЯ ЦИРКОНОВОГО
КОНЦЕНТРАТА**

(57) Полезная модель относится к области
металлургии редких металлов, а именно к способам
хлорирования редкометалльного сырья, и может
быть применено для производства хлоридов

циркония, титана и редкоземельных элементов
(РЗЭ).

Способ хлорирования хвостов обогащения
цирконового концентрата, включает хлорирование
хвостов обогащения цирконового концентрата,
содержащего титан и редкоземельные элементы,
производится в расплаве хлоридных солей в
присутствии углеродистого восстановителя с
использованием в качестве хлоридсодержащей соли
карналлита, являющегося водным хлоридом калия и
магния $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$, взятого в массовом
соотношении цирконовый
промпродукт:карналлит:восстановитель равном
1:4:0,25 и процесс хлорирования проводят при
температуре 850-950°C.

Техническим результатом является повышение
степени разделения циркония, титана и
редкоземельных элементов за счет увеличения
уровня хлорирования сырья.

(19) KZ (13) U (11) 6614

Полезная модель относится к области металлургии редких металлов, а именно к способам хлорирования редкометалльного сырья, и может быть применено для производства хлоридов циркония, титана и редкоземельных элементов (РЗЭ).

Известен способ хлорирования цирконового концентрата в шахтных печах путем обработки предварительно брикетированного исходного продукта газообразным хлором [Сборник - Научные труды Гиредмета, том 24, М.: Металлургия, 1969, с. 89-102]. Недостатком данного способа является значительный выход не прохлорированного остатка (25-36% от веса загруженных брикетов) и высокое содержание оксида углерода СО в отходящих газах (до 70-80%).

Известен способ хлорирования редкометалльного сырья, в том числе циркониевых концентратов, предварительно гранулированных с углеродистым восстановителем, в расплаве хлоридов щелочных и щелочноземельных металлов [RU 2261930 С2, опубл. 10.10.2005]. Способ включает шихтование измельченного сырья с углеродсодержащим восстановителем, обработку шихты 0,5-2%-ным водным раствором растворимых силиката калия, натрия или их смеси, ее гранулирование и сушку до остаточного содержания влаги менее 0,5%. Затем гранулы хлорируют при температуре 750-1000°C в расплаве, содержащем хлорид щелочного металла или смесь хлоридов щелочных и щелочноземельных металлов. Недостатком этого способа является сложность шихтоподготовки, необходимость гранулирования и сушки сырья после обработки реагентами и высокая температура процесса.

Наиболее близким к предлагаемой полезной модели по технической сущности и достигаемому результату является способ хлорирования минерального сырья в расплаве хлоридов щелочных металлов [Зверев Л.В., Кострикин В.М. и др. Хлорирование минерального сырья в расплаве солей. В Сборник "Минеральное сырье". Вып. 2, Геолтехиздат, 1961, с. 193-205]. Способ характеризуется высокой температурой хлорирования минерального сырья (950-1000°C) и длительностью процесса (более 3 часов). Показана целесообразность применения метода хлорирования в расплаве хлористых солей для переработки различных видов сырья.

В промышленности используются, как правило, соотношения веса плава к весу шихты 6:1 и выше для поддержания низкой вязкости расплава. При этом наблюдается расслоение хлорируемого материала и восстановителя вследствие недостаточной смачиваемости восстановителя. Восстановитель всплывает на поверхность расплава, при этом скорость хлорирования материала снижается в несколько раз. Таким образом, недостатком способа хлорирования в расплаве хлористых солей по прототипу является низкая скорость хлорирования концентрата вследствие недостаточной смачиваемости восстановителя расплавом. Недостаточная смачиваемость восстановителя хлоридным расплавом приводит и к

другому недостатку способа хлорирования редкометалльного сырья по прототипу - повышенному выносу восстановителя из хлоратора потоком хлора и, соответственно, перерасходу восстановителя на реакцию хлорирования.

Задачей и техническим результатом предлагаемой полезной модели является повышение степени разделения циркония, титана и редкоземельных элементов за счет увеличения уровня хлорирования сырья.

Это обеспечивается способом хлорирования хвостов обогащения цирконового концентрата, включающем увеличение скорости хлорирования хвостов обогащения цирконового концентрата и снижение расхода реагентов на хлорирование за счет повышения смачиваемости восстановителя расплавом хлористых солей, содержащихся в карналлите, являющемся водным хлоридом калия и магния $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$, взятом в соотношении цирконовый промпродукт: карналлит: восстановитель равном 1:4:0,25. При этом также снижается температура проведения процесса хлорирования до 850-950°C.

Заявляемый существенный признак предлагаемого способа неизвестен из других источников. Сущность заявляемого способа поясняется следующими примерами.

В примерах использовались следующие образцы:

Хвосты обогащения цирконового концентрата месторождения Обуховское состава, мас. %: Zr - 23,14; Ti - 11,34; Si - 6,84; P - 1,04; O₂ - 49,33; Al - 2,9; Cr - 1,88; ΣРЗЭ - 3,53.

Карналлит обезвоженный (Израиль), состава, мас. %: MgCl₂ - 48,6; KCl - 37,9; NaCl - 8,2; MgCl - 0,8; H₂O - 4,5.

Хлорид аммония ГОСТ 3773-72, хлорид калия ГОСТ 4234-77. Антрацит состава, мас. %: А - 3,5; V - 2,1; W - 2,5; углерод - 90,6; сера - 0,3; H₂O - 1,0.

Хвосты обогащения цирконового концентрата хлорировали в присутствии углеродистого восстановителя различными твердыми хлорирующими агентами. В целях достижения однородности по всей массе шихты исходные компоненты тщательно смешивались в требуемом соотношении. Навеску шихты помещали в корундизовую лодочку, просушивали при 135°C и загружали в электропечь. Степень и скорость хлорирования оценивали по изменению содержания циркония в расплаве. Исследования проводили в интервале 350-950°C в трубчатой горизонтальной печи LOIP LF-50/500-1200. Продолжительность опытов 3 ч, соотношение масс цирконового промпродукта к различным хлор-агентам и антрациту экспериментально установлено в пропорции 1:4:0,25, а скорость подачи воздуха 1,0 дм³/ч.

Пример 1. В качестве хлорирующего агента испытан хлорид аммония. При хлорировании хвостов обогащения цирконового концентрата хлоридом аммония степень хлорирования по цирконию составила 5,98%, содержание редкоземельных металлов в спеке 1,404 мас. %, потери РЗЭ с отходящими газами 6,08 отн.%.

Исследования показали, что при хлорировании исследуемого продукта с использованием этого хлорагента степень хлорирования очень низкая.

Пример 2. При хлорировании хвостов обогащения цирконового концентрата с использованием в качестве хлорирующего агента хлорида калия при соотношении хвостов обогащения цирконового концентрата: хлорид калия равном 1:4 степень хлорирования, определяемая по извлечению циркония в тетрахлорид, возросла до 18%, но и этот результат является недостаточным.

Пример 3. Применение в качестве хлоринатора при соотношении хвостов обогащения цирконового концентрата: карналлит равном 1:4, позволило достичь увеличение степени хлорирования до 44,11% при температуре 850-950°C. При этом достигается высокая степень извлечения кремния, титана и циркония в хлоридовозгоны - 85,4, 78,0 и 82,0% соответственно, а потери РЗЭ с отходящими газами снижаются до 3,2%.

Таким образом, приведенные примеры показывают, что предлагаемый способ обеспечивает повышение степени хлорирования хвостов обогащения цирконового концентрата, позволяет сконцентрировать кремний, титан, цирконий в хлоридовозгоны, выделить РЗЭ в огарок и удешевить процесс.

ФОРМУЛА ПОЛЕЗНОЙ МОДЕЛИ

Способ хлорирования хвостов обогащения цирконового концентрата, содержащего редкоземельные элементы, включающий его хлорирование в расплаве хлоридных солей в присутствии углеродистого восстановителя, *отличающийся* тем, что в качестве хлоридсодержащей соли используют карналлит, являющийся водным хлоридом калия и магния $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$, взятый в массовом соотношении цирконовый ромпродукт:карналлит:восстановитель равном 1:4:0,25 и процесс хлорирования проводят при температуре 850-950°C.