

Найманбаев М.А., Лохова Н.Г., Балтабекова Ж.А., Касымжанов К.К.

**ЦИРКОН КОНЦЕНТРАТЫНАН БААЛУУ МЕТАЛЛДАР
МЕНЕН БАЙЫТЫЛГАН СЕЙРЕК КЕЗДЕШҮҮЧҮ ӨНӨР-ЖАЙ
ПРОДУКТТУ БӨЛҮП ЧЫГАРУУ**

Найманбаев М.А., Лохова Н.Г., Балтабекова Ж.А., Касымжанов К.К.

**ВЫДЕЛЕНИЕ ПРОМЫШЛЕННОГО ПРОДУКТА
ОБОГАЩЕННОГО РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫМИ МЕТАЛЛАМИ
ИЗ ЦИРКОНОВОГО КОНЦЕНТРАТА**

M.A. Naimanbaev, N.G. Lokhova, Zh.A. Baltabekova, K.K. Kasymzhanov

**EXTRACTING OF PRODUCT, ENRICHED BY RARE-EARTH
METALS FROM CIRCON CONCENTRATE**

УДК: 669.11

Обуховское кен орнының циркон концентраты сирек кездесетін металдардың (REM) перспективалық көзі болып табылады, себебі оның құрамында REM оксидтерінің 3,53% бар. Осы мақалада әртүрлі хлорлау агенттерін қолданатын сирек және сирек жер элементтері бар шикізаттың әртүрлі түрлерін хлорлаудың қолданыс әдістерінің шолуы жасалған. Хлорлау процесін зерттеу үшін өсімдіктердің анықталған схемаларын талдау негізінде, балқымада цирконий өнеркәсіпті өнімін хлорлау бойынша эксперименттер жүргізу үшін зертхана құрылысы жасалды, бұл процесің температуралық режимін сақтауға, сондай-ақ пайдаланылған газдарды аулауға мүмкіндік береді. Рентгендік фаза талдауларына сәйкес, циркон концентратын негізгі фазасы циркон $ZrSiO_4$, титан - рутил TiO_2 түрінде кездеседі. Гематит Fe_2O_3 және кварцтың SiO_2 бары анықталды. REM бар фазаларды анықтау үшін жылу талдауының нәтижелері келтірілген. Циркон концентратын байыту қалдықтарының фазалық құрамының физикалық-химиялық зерттеулері сирек-жер металдарының негізгі бөлігі фосфаттармен, кішігірім бөліктері темір мен вольфраммен байланысты екенін көрсетілді. Хлораторлық зат ретінде ғылыми-техникалық әдебиеттерді талдау негізінде сілтілі металл хлоридтері (калий және аммоний хлориді), сілтілік металдардың және сілтілік-жер металдар хлоридтерінің (карналлит) қоспасы анықталды. 750 градус Цельсий температурасында хлораторлық хлорлаушы ретінде карналлит қолданылған кезде хлорлау дәрежесі калий хлоридімен салыстырғанда 18,13%дан 44,11% га дейін жоғарылап, қалдық газдармен сирек кездесетін металдардың жоғалуы да төмендеді.

Түйінді сөздер: циркон өнеркәсіпті өнімі, хлорлау, сирек кездесетін металдар, термиялық талдау, карналлит.

Цирконовый концентрат месторождения Обуховское является перспективным источником редкоземельных металлов (РЗМ), так как в нем содержится

3,53% суммы оксидов РЗМ. В работе проведен обзор существующих способов хлорирования различных видов сырья, содержащего редкие и редкоземельные элементы с использованием разных хлорирующих агентов. На основании анализа выявленных схем установок для исследования процесса хлорирования создана лабораторная установка для проведения экспериментов по хлорированию цирконового промпродукта в расплаве, позволяющая соблюдать температурный режим процесса, а также улавливать отходящие газы. По данным рентгенофазового анализа установлено, что основная фаза цирконового концентрата - циркон $ZrSiO_4$, титан присутствует в виде рутила TiO_2 . Установлено присутствие гематита Fe_2O_3 и кварца SiO_2 . Представлены результаты термического анализа для выявления фаз, содержащих РЗМ. Проведение физико-химических исследований фазового состава хвостов обогащения цирконового концентрата показали, что основная часть редкоземельных металлов связана в фосфаты, меньшая - с железом и вольфрамом. На основании анализа научно-технической литературы в качестве хлорирующего агента были выбраны хлориды щелочного металла (хлорид калия и аммония), смесь хлоридов щелочного и щелочноземельного металлов (карналлит). Применение в качестве хлоринатора карналлита при температуре процесса $750^\circ C$ позволило достичь увеличения степени хлорирования по сравнению с использованием хлорида калия, с 18,13% до 44,11%, а также снизить потери РЗМ с отходящими газами.

Ключевые слова: цирконовый промпродукт, хлорирование, редкоземельные металлы, термический анализ, карналлит.

The zircon concentrate of the Obukhovskoye deposit is a promising source of rare earth metals (REM), as it contains 3.53% of the amount of oxides of REM. The paper performs a review of existing methods of chlorination of various types of raw materials containing rare and Rare-Earth Elements using various chlorinating agents. Based on the analysis of the revealed schemes of plants for chlorination process

study, a laboratory-scale plant was set up to perform experiments on zirconium intermediate stocks chlorination process in the melt, allowing to observe the temperature regime of process, as well as to collect the exhaust gases. According to X-ray diffraction analysis, it is established that the main phase of zircon concentrate is $ZrSiO_4$ zircon; titanium is present as TiO_2 rutile. The presence of Fe_2O_3 hematite and SiO_2 quartz is established. The results of thermal analysis for detection of phases containing REM are presented. Conduction of physical and chemical studies of the phase composition of the milltailings of zircon concentrate showed that most of the Rare-Earth Metals are bound to phosphates and smaller part is bound to iron and tungsten. Based on the analysis of the scientific and technical literature, alkali-metal chlorides (potassium chloride and ammonium chloride), a mixture of alkali and alkaline-earth metal chlorides (carnallite) were chosen as the chlorinating agent. Usage of carnallite as a chlorinator at a process temperature of $750^\circ C$ allow to achieve an increase in degree of chlorination compared with use of potassium chloride, from 18.13% to 44.11%, and to reduce losses of the REM with exhaust gases.

Key words: zirconium intermediate stock, chlorination, rare-earth metals, thermal analysis, carnallite.

Введение. В последнее время активно ведутся работы по разработке и внедрению технологий извлечения редкоземельных металлов (РЗМ) из нетрадиционного техногенного сырья. Результаты показывают экономическую эффективность некоторых технологических схем [1].

Перспективным источником РЗМ является цирконовый концентрат месторождения Обуховское, в нем содержится 3,53% суммы оксидов редкоземельных металлов.

В легкой группе лантаноидов цирконового концентрата доля наиболее востребованного легкого редкоземельного металла – празеодима (цена 67,0 долл. США/кг за оксид) [2] составляет 19,8 отн. %, а также востребованного неодима

(цена 55,0 долл. США/кг за оксид) [2] - 15,6 отн. %. Поэтому очевидно, что концентрат РЗМ, полученный из цирконового концентрата будет конкурентноспособным на рынке.

Одним из широко используемых способов для перевода металлов из рудного сырья в хлориды, удобные для последующего разделения, очистки и получения товарных продуктов является хлорирование. Его огромным преимуществом является отсутствие сточных вод и сброса вредных веществ в атмосферу, что является эффективной мерой по охране природы.

Как известно, хлорные методы высокоэффективны не только для избирательного извлечения ценных компонентов из бедного сырья, но и для разделения всех ценных составляющих комплексного концентрата и могут быть применены для разделения хлоридов циркония, кремния и редкоземельных металлов.

Анализ казахстанской сырьевой базы редкоземельных элементов показывает, что основная часть руд характеризуется тонкой вкрапленностью, тесным взаимопроращением минералов и переработка их по традиционным гидрометаллургическим способам приводит к значительным потерям ценных компонентов [3].

Перспективным направлением переработки тонковкрапленного комплексного рудного сырья является применение хлоридовозгоночных технологий, основанных на разнице температур возгонки образующихся хлоридов (табл. 1).

Температура плавления хлоридов РЗМ постепенно снижается от лантана до диспрозия и затем снова возрастает до лютетия.

Таблица 1

Температура плавления и кипения хлоридов РЗМ

	YCl_3	$LaCl_3$	$CeCl_3$	$PrCl_3$	$NdCl_3$	$PmCl_3$	$SmCl_3$	$EuCl_3$
$t_{пл}$	703	855	805	779	773	740	681	626
$t_{кип}$	1510	1750	1730	1710	1690	1670	Разл.	Разл.
	$GdCl_3$	$TbCl_3$	$DyCl_3$	$HoCl_3$	$ErCl_3$	$TuCl_3$	$YbCl_3$	$LuCl_3$
$t_{пл}$	612	591	657	721	777	824	857	895
$t_{кип}$	1580	1550	1530	1510	1500	1490	Разл.	1480
	$NbCl_5$	$NbOCl_3$	$AlCl_3$	$TaCl_5$	$TiCl_4$	$FeCl_3$	$SiCl_4$	$CaCl_2$
$t_{пл}$	204,7	-	-	216,5	-23	304	-67	782
$t_{кип}$	248,3	~400*	180*	234	136	319	58	2027

Кроме того, хлориды элементов от лантана до европия, включая гадолиний, имеют гексогональную решетку, а от диспрозия до лютеция, а также иттрий – моноклинную [4]. Летучесть хлоридов увеличивается с возрастанием порядкового номера (с уменьшением ионного радиуса).

Хлорные технологии могут быть применены для отделения редкоземельных металлов от сопутствующих металлов в минеральном сырье, например, при переработке лопарита – одного источников редкоземельных металлов легкой и средней групп [5,6].

Хлорный способ основан на взаимодействии компонентов лопаритового концентрата с газообразным хлором при 750-850°C в присутствии древесного угля и кокса. Различия в летучести образующихся хлоридов позволяют разделить ценные составляющие концентрата.

В работе [7] приведены результаты хлорирования концентратов, содержащих оксиды редкоземельных элементов в эквимольной смеси хлоридов натрия и калия хлористым водородом, при температуре 730°C. Степень хлорирования близкая к 100%, достигалась за 5 часов.

Предложен [8] способ хлорирования редкометаллического сырья в расплаве солей для производства хлоридов циркония и гафния для нужд атомной энергетики. Разработан новый способ хлорирования оксидов редкоземельных металлов и актинидов в эвтектическом расплаве солей хлоридов лития и калия [9].

Вызывает практический интерес использование в качестве хлорирующего агента твердого хлорида аммония [10]. Хлорирование сырья хлоридом аммония осуществляется шихтованием и нагреванием при температуре 200-340°C. В результате ценные компоненты переходят в хлориды, которые далее подвергаются водному выщелачиванию.

Анализ научно-технической и патентной литературы показал, что технологии хлорирования могут быть применены для разделения хлоридов циркония, титана, железа, кремния и редкоземельных металлов.

Целью наших исследований было изучение процесса хлорирования цирконового промпродукта с различными хлорирующими агентами.

Экспериментальная часть. Материалы. Материалом для исследования служил цирконовый концентрат месторождения Обуховское,

предоставленный ТОО «Тиолайн», состав которого приведен в таблице 2.

Таблица 2

Содержание основных компонентов цирконового концентрата, мас. %

P	Si	Ti	Fe	Zr	ΣPЗЭ
1,04	6,84	11,34	3,74	23,14	3,53

Карналлит обезвоженный (Израиль), состав представлен в таблице 3.

Таблица 3

Содержание основных компонентов в карналлите, мас. %

MgCl ₂	KCl	NaCl	MgO	H ₂ O
48,6	37,9	6,0	0,6	4,5

Хлорид аммония марки ч.д.а. ГОСТ 3773-72, хлорид калия марки ч.д.а. ГОСТ 4234-77. Антрацит состава, мас. %: А 3,5; V 2,1; W 2,5; углерод 90,6; сера 0,28.

Методы анализа: Рентгеновские экспериментальные данные получены на аппарате BRUKER D8 ADVANCE на медном излучении при ускоряющем напряжении 36 кВ, токе 25 мА. Рентгенофлуоресцентный анализ осуществляли на спектрометре с волновой дисперсией Venus 200 PANalytical B.V. (PANalytical B.V., Голландия). Химический анализ образцов выполнен на оптическом эмиссионном спектрометре с индуктивно-связанной плазмой Optima 2000 DV (США, Perkin Elmer). Картирование элементного и фазового состава образцов проводили на электронно-зондовом микроанализаторе JXA-8230 фирмы JEOL (Япония). Термический анализ выполняли с использованием прибора синхронного термического анализа STA 449 F3 Jupiter. Обработка результатов производилась посредством программного обеспечения NETZSCH Proteus.

Методика проведения экспериментов. Цирконовый концентрат хлорировали в присутствии углеродистого восстановителя твердым хлорирующим агентом.

Исходные компоненты тщательно смешивались в требуемом соотношении. Навеску шихты помещали в корундизовую лодочку, просушивали 3 ч при 135°C и загружали в трубчатую электропечь.

Степень и скорость хлорирования оценивали по изменению содержания циркония в расплаве.

На основании анализа выявленных схем установок для исследований процесса хлорирования в лабораторных условиях была создана установка для проведения экспериментов по хлорированию цирконового концентрата. Температурный контроль процесса осуществляли при помощи хромель-алюмелевой термопары и потенциометра МР-14-02.

Хлориды, летучие свыше 600°C (высоки кипящие хлориды) остаются в основном в расплаве. Хлориды, летучие до 400° (низкокипящие хлориды), вместе с газами удаляются из зоны реакции и улавливаются в конденсационной системе. Вместе с низкокипящими хлоридами парогазовым потоком увлекается в виде тумана часть высококипящих твердых продуктов хлорирования, для их улавливания на выходе из печи была расположена кварцевая трубка, в которой на выходе из печи осаждались хлориды циркония и железа (III), а в дальней от печи части - хлорид титана.

Дальнейшее охлаждение парогазовой смеси в холодильнике-конденсаторе до 15-20°C приводил к осаждению тетрахлорида кремния.

Подачу воздуха в печь осуществляли при помощи компрессора VP 125 (КНР). Регулировку скорости подачи воздуха проводили за счет сбрасывания избыточного объема воздуха в атмосферу.

Результаты и обсуждение. Опытами по хлорированию хвостов обогащения цирконового концентрата определена скорость подачи сжато-

го воздуха, позволяющего удалить из зоны реакции хлориды циркония, титана и кремния без выноса образующихся хлоридов редкоземельных металлов. Для испытываемой реакционной камеры скорость составила 1,0-1,5 дм³/ч.

По данным рентгенофазового анализа основная фаза хвостов обогащения цирконового концентрата циркон $ZrSiO_4$, титан присутствует в виде рутила TiO_2 . Установлено присутствие гематита Fe_2O_3 и кварца SiO_2 .

В случае термоинертности основного компонента исследуемого материала для определения фаз малых примесей эффективно применение метода термического анализа. Термоинертность циркона и рутила позволила использовать термический метод для выявления фаз, содержащих РЗМ.

Проведение физико-химических исследований фазового состава хвостов обогащения цирконового концентрата показали, что основная часть редкоземельных металлов связана в фосфаты, меньшая – с железом и вольфрамом.

Известно, что фосфаты лантаноидов имеют высокую химическую и термическую устойчивость. Следовательно, для вскрытия таких соединений необходимо подобрать наиболее реакционноспособный агент-хлоринатор.

На основании анализа научно-технической литературы в качестве хлорирующего агента были выбраны хлориды щелочного металла (хлорид калия и аммония), смесь хлоридов щелочного и щелочноземельного металлов (карналлит). Условия и результаты экспериментов приведены в таблице 4.

Таблица 4

Влияние природы хлоринатора на процесс хлоридовозгонки и хвостов обогащения цирконового концентрата

Показатели	Карналлит	Хлорид калия
Соотношение масс хвосты обогащения цирконового концентрата: хлорирующий агент: кокс	1:2:0,5	1:2,64:0,45
Температура процесса, °С	750	750
Степень хлорирования по цирконии, %	44,11	18,13
Выход спека, %	60,25	95,64
Содержание ΣРЗМ в спеке, мас. %	2,842	0,715
Потери РЗМ с газами, %	3,62	31,17

Максимальная степень хлорирования с применением хлорида аммония достигается при температуре 300-340°C.

Эксперименты по хлорированию хвостов обогащения цирконового концентрата хлоридом аммония проводили при температуре 340°C, соотношении хвостов обогащения цирконового концентрата: хлорид аммония = 1:3,79, скорости подачи воздуха 1,0 дм³/ч. При этом степень хлорирования по цирконию составила 5,98%, содержание редкоземельных металлов в спеке 1,404 мас. %, потери РЗМ с отходящими газами 6,08 отн. %.

Результаты проведенных исследований влияния природы хлоринатора показали, что при хлорировании исследуемого продукта с использованием хлорида аммония степень хлорирования является низкой. При хлорировании цирконового концентрата хлоридом щелочного металла – калия степень хлорирования возросла в три раза. Однако такой результат нельзя признать удовлетворительным.

Применение в качестве хлоринатора карналлита позволило достичь увеличения степени хлорирования по сравнению с использованием в процессе хлорида калия, с 18,13% до 44,11%, а также снизить потери РЗМ с отходящими газами.

Выводы. По данным рентгенофазового анализа установлено, что основная фаза хвостов обогащения цирконового концентрата - циркон $ZrSiO_4$, титан присутствует в виде рутила TiO_2 . Установлено присутствие гематита Fe_2O_3 и кварца SiO_2 .

Проведение физико-химических исследований фазового состава хвостов обогащения цирконового концентрата показали, что основная часть редкоземельных металлов связана в фосфаты, меньшая – с железом и вольфрамом.

Исследования процесса хлорирования хвостов обогащения цирконового концентрата различными хлорирующими агентами, такими как хлорид аммония, хлорид калия, карналлит, показали, что оптимальным хлоринатором является карналлит, обеспечивающий высокие показатели процесса.

Литература:

1. Шестаков С.В., Левин Б.В., Козырев А.Б., Сибилев А.С., Глущенко Ю.Г., Нечаев А.В. Технология извлечения редкоземельных элементов из полупродуктов переработки апатитового концентрата // *Материалы межд. конф. «Редкоземельные элементы: геология, химия, производство и применение»*. - М. 2012. - С. 135-137.
2. Rare earth oxides, rare earth – Shanghai metals market [Электр. ресурс] <https://price.metal.com/prices/rare-earth/rare-earth-oxides#> (дата обращения 21.05.2018).
3. Найманбаев М.А., Бектурганов Н.С., Лохова Н.Г., Балтабекова Ж.А. Исследования по получению концентратов РЗЭ из рудного и техногенного сырья РК // *Республиканский научно-теоретический журнал «Наука, новые технологии и инновации Кыргызстана»*, №4. - Бишкек, 2013. - С. 59-62.
4. Спайс Дж. Химическая связь и строение. / Пер. с англ. д-ра хим. наук М. Е. Дяткиной. - М.: Мир, 1966. - 430 с.
5. Вакс С.А., Желтова В.В., Страшун Е.П. Исследование кинетики хлорирования титансодержащих концентратов в расплаве хлористых солей: *Научные труды Гиредмета*. - М., 1980. - С. 27- 34.
6. Коршунов Б.Г., Стефанюк С.Л. Введение в хлорную металлургию редких металлов. - М.: Металлургия, 1970. - 343 с.
7. Мушников П.Н., Дедухин А.С. Щетинский А.В., Иванов В.А., Зайков Ю.П. Получение хлоридов РЗМ // *Материалы II межд. научной конф. «Проблемы рационального использования природного и техногенного сырья Баренцева региона в технологии строительных и технических материалов»*. 2005.
8. Пат. 2550404 RU Способ хлорирования редкометалльного сырья в расплаве солей / Аржаткина О.А., Ковалева И.В. Опубл. 10.05.2015. Бюлл. № 13.
9. Yoshiharu Sakamura, Tadashi Inoue Takashilwai, Hirotake Moriyama. Chlorination of UO_2 , PuO_2 and rare earth oxides using $ZrCl_4$ in $LiCl - KCl$ eutectic melt // *Journal of Nuclear materials*. 2005. V. 340. Issue 1. - P. 39-51. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2004.11.002>
10. Дьяченко А.Н., Крайденко Р.И. Химическое обогащение минерального сырья и хлоридная гидрометаллургия. / *Материалы межд. совещания «Инновационные процессы комплексной и глубокой переработки минерального сырья» (Плаксинские чтения - 2013)*. - Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2013. - 536 с.

Рецензент: д.хим.н., профессор Бешов А.Б.