

ВЫБОР ТЕХНОЛОГИИ ПЕРЕРАБОТКИ ЦИРКОНИЙСОДЕРЖАЩЕГО КОНЦЕНТРАТА ЛУКОЯНОВСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

**Смань А.В., Байкина В.А.,
научные руководители канд. техн. наук Колмакова Л.П,
канд. техн. наук Ковтун О.Н.**

Актуальным вопросом современной металлургии является расширение сырьевой базы для производства циркония, так как в настоящее время более половины добываемого отечественного цирконийсодержащего сырья экспортируется в связи с отсутствием технологий его эффективной переработки, а потребности российских предприятий удовлетворяются за счет импортного сырья, в основном из Украины.

Целью работы, выполненной в рамках сотрудничества с ФГУП «Горно-химический комбинат» г. Красноярск, являлось выбор технологии переработки цирконийсодержащего концентрата Лукояновского месторождения.

Балансовые запасы диоксида циркония России, по состоянию на 2010 год, составляют 9,57 млн. т. В Лукояновском рудном районе разведано циркон-рутил-ильменитовое месторождение с высоким содержанием диоксида циркония. Значительная глубина залегания рудных песков (до 42 м) и их обводненность являются сложной задачей при разработке месторождения. В настоящее время месторождение не разрабатывается, но на нем ведутся опытные работы с использованием способа скважинной гидродобычи. Результаты работ говорят о перспективности использования данного метода для успешного решения поставленных задач.

Метод скважинной гидродобычи относится к нетрадиционным способам и имеет ряд преимуществ по сравнению с открытым способом:

- отсутствие отвалов вскрышных пород,
- не нарушается режим подземных и поверхностных вод;
- не требуется значительного отчуждения земель под промышленное строительство и отвалы;
- возможность частичного или полного совмещения способа скважинной гидродобычи и обогащения твердого полезного ископаемого.

Существует несколько технологий переработки цирконового концентрата. Недостатком способов разложения, таких как спекание с содой, с известью, с фторсиликатом калия, является многостадийность процесса. Способ термического разложения характеризуется высокими энергетическими и экономическими затратами. В результате анализа технико-экономических показателей существующих технологических решений, установлено, что наиболее конкурентоспособным является способ хлорирования циркона, так как он позволяет получать конечный продукт по короткой технологической схеме с отсутствием сбросных растворов. Однако данная технология имеет недостаток – это необходимость очистки и утилизации парогазовой смеси.

В работе представлены исследования по хлорированию цирконийсодержащих соединений и цирконового концентрата Лукояновского месторождения с целью выявить возможность получения тетрахлорида циркония из данного концентрата.

Хлорирование производилось на установке, схема которой представлена на рисунке 1.

Полученный химическим способом хлор осушался в системе поглотителей. Хлорирование проводилось в трубчатой электропечи с диаметром рабочей трубки 30 мм.

Для опытов применялась фракция 3 – 1 мм. Состав шихты для хлорирования: ZrO_2 – 70 %, уголь – 30 %, масса – 10 г.

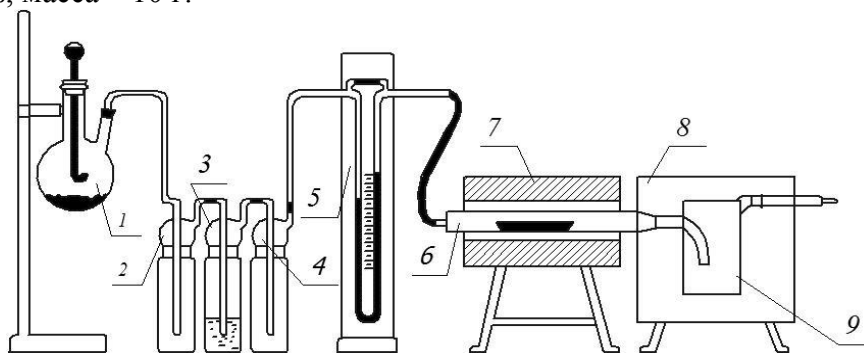


Рисунок 1 - Схема установки для хлорирования 1 - колба для получения хлора; 2,3 - пустой дрексель; 3 - дрексель с $H_2SO_{4конц}$; 5 - реометр; 6 - фарфоровая трубка; 7 - печь сопротивления; 8 - термостат; 9 - приемник.

Определение температуры производилось с помощью термопары, помещенной в зону реакции. Хлориды улавливались в приемнике, помещенном в термостат с температурой 210 – 180 °С. О степени хлорирования судили по массе прокаленного остатка от хлорирования.

Хлорирование диоксида циркония, который присутствует в цирконовом концентрате данного месторождения в виде бадделеита, проводилось при температуре 500, 600 и 800 °С. По результатам экспериментов были построены серии кинетических кривых, приведенных на рисунке 2.

При температуре 500 °С за 2 час переход в хлориды составил 76,3 %. Полный перевод диоксида циркония в хлорид при температуре 600 °С наблюдался за время 2 часа, а при 800 °С – за 1 час.

Значение энергии активации равно 27,17 кДж/моль, что соответствует диффузионной области протекания процесса.

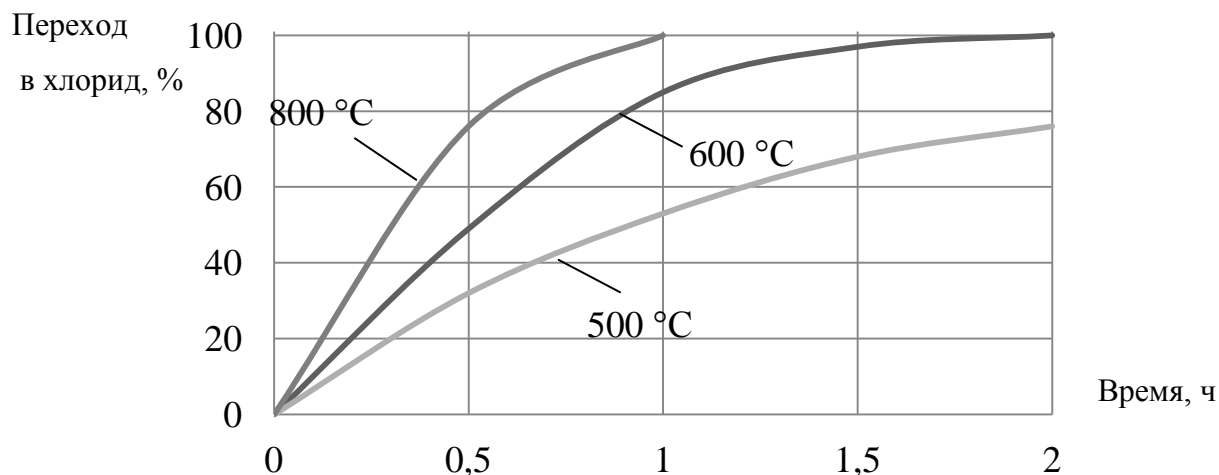


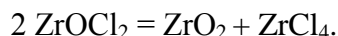
Рисунок 2 – Кинетические кривые взаимодействия диоксида циркония с газообразным хлором по реакции $ZrO_2 + C + 2Cl_2 = ZrCl_4 + CO_2$

Вследствие того, что при переработке цирконового концентрата может получаться оксихлорид циркония ($ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$), были изучены условия хлорирования этого соединения.

Хлорирование оксихлорида циркония производилось при температурах 500, 600 и 800 °С.

При температуре 600 °С стопроцентный переход в хлорид наблюдался через время 2 часа, а при 800 °С – через 1 час. Значение энергии активации равно 23,6 кДж/моль, что соответствует диффузионной области протекания процесса.

Можно заметить, что перевод оксихлорида циркония в тетрахлорид происходит быстрее, чем диоксида, при этом степень хлорирования при температуре 500 °С за 2 час составляет 80,1 % для оксихлорида и 76,3 % - для диоксида. Эти данные можно объяснить, учитывая возможность термического распада оксихлорида циркония при температуре 400 °С по уравнению:



Отсюда становится понятным аналогичность условий хлорирования этих соединений. Наблюдающиеся же различия связаны с началом взаимодействия и степенью превращения исходного вещества в хлорид за время реакции.

Хлорирование циркона и цирконового концентрата проводилось при температуре 900 °С, так как этот минерал является упорным и при более низких температурах не хлорируется.

Кинетические кривые хлорирования циркона и цирконового концентрата при 900 °С представлены на рисунке 3.

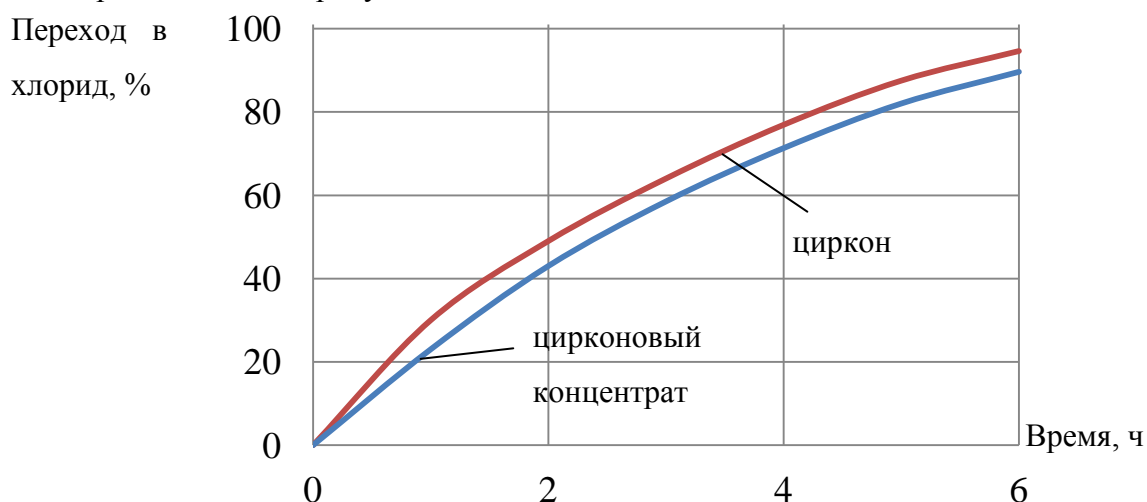


Рисунок 3 - Кинетические кривые взаимодействия циркона и цирконового концентрата с газообразным хлором по реакции
 $\text{ZrSiO}_4 + 4\text{Cl}_2 + 2\text{C} = \text{ZrCl}_4\uparrow + \text{SiCl}_4\uparrow + 2\text{CO}_2\uparrow$

За 1 час прохлорировало 30 % циркона и 23 % цирконового концентрата, а за 6 час - 94,6 % и 89,6 %, соответственно. Такое различие объясняется наличием примесей в концентрате.

Рассчитанные энергии активации свидетельствуют о диффузионном режиме протекания процесса. В связи с этим для проведения процесса хлорирования в промышленных условиях рекомендуется использовать хлоратор в котором взаимодействие с хлором происходит в расплаве хлоридов щелочных и щелочноземельных металлов. В этом случае создаются лучшие гидродинамические условия процесса, за счет циркуляционных потоков.

В результате проведенных исследований, установлена возможность использования способа хлорирования для вскрытия цирконового концентрата Лукояновского месторождения. На основании этого, предложено создания малотоннажного производства диоксида циркония на имеющихся на балансе ФГУП «Горно-химический комбинат» производственных площадях по технологической схеме, включающей в себя хлорирование циркона в солевом хлораторе, с последующим

ректификационным разделением тетрахлоридов циркония и гафния. Полученный тетрахлорид циркония сжигается в атмосфере воздуха, обогащенного кислородом, с целью получения диоксида циркония, который является товарной продукцией.