

# ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ХЛОРИРОВАНИЯ БАДДЕЛЕИТОВОГО КОНЦЕНТРАТА В РАСПЛАВЕ ХЛОРИДА КАЛИЯ

*Бабинцев А.А., Рогожников Д.А.*

Уральский федеральный университет имени первого президента России

Б. Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия

[babintsev.a.a@yandex.ru](mailto:babintsev.a.a@yandex.ru), [darogozhnikov@urfu.ru](mailto:darogozhnikov@urfu.ru)

**Аннотация.** Проведены исследования процесса хлорирования бадделеитового концентрата в расплаве KCl с соотношением расплав : шихта = 5:1. Установлено, что лимитирующей стадией процесса при температурах ниже 800 °С является химическая реакция, а при более высоких – скорость диффузионных процессов. В результате работы был определен оптимальный диапазон температуры хлорирования 880 – 950 °С, при этом степень хлорирования концентрата составляет более 96 %.

**Ключевые слова:** цирконий, бадделеитовый концентрат, хлорирование, хлористый калий, сажистый углерод, тетрахлорид циркония.

## POTASSIUM CHLORIDE MELT BADDELEYITE CONCENTRATE CHLORINATION PROCESS STUDY

*Babintsev A.A., Rogozhnikov D.A.*

Ural Federal University, Ekaterinburg, Russia

**Abstract.** Studies of the process of chlorination of baddeleyite concentrate in the KCl melt, the ratio of melt : charge (5 : 1) were carried out. It has been established that the limiting stage of the process at temperatures below 800 °C is a chemical reaction, and at higher temperatures it is the rate of diffusion processes. As a result of the work, the optimal chlorination temperature range of 880 – 950 °C was determined, while the degree of chlorination of the concentrate is more than 96 %.

**Key words:** zirconium, baddeleyite concentrate, chlorination, potassium chloride, black carbon, zirconium tetrachloride.

В связи с развитием атомной энергетики потребность в цирконии ежегодно увеличивается. Россия обладает существенными балансовыми запасами циркония – 12,5 млн т и находится на третьем месте в мире после Австралии и ЮАР [1, 2]. Однако, не смотря на столь внушительные запасы циркония, доля производства российских циркониевых концентратов в мировом выпуске составляет лишь около 1 %. Столь низкие показатели связаны со сложностью извлечения циркония из руд и их высокой рассеянностью.

Большинство зарубежных стран в качестве цирконий содержащего сырья используют природный минерал – циркон [3, 4]. Россия не производит цирконовые концентраты, а импортирует из зарубежа. В связи со сложившейся ситуацией в мире возникла необходимость к полному сырьевому обеспечению собственного производства. На сегодняшний день актуальным является применение альтернативного сырья – бадделеита [5, 6]. Россия – единственный в мире производитель бадделеитового концентрата. Около 20 % общих запасов  $ZrO_2$  сосредоточены в Ковдорском бадделеит-апатит-магнетитовом месторождении, главным цирконийсодержащим минералом которого является бадделеит [7, 8, 9].

Бадделеитовые концентраты, как и цирконовые, возможно перерабатывать по фторидной технологической схеме, однако, данная технология характеризуется многостадийностью, высокими экономическими затратами и низкой экологичностью.

Альтернативой фторидной является хлоридная технология. Известен способ вскрытия бадделеита хлорированием [10]. Первоначально хлоратор заполняют расплавом хлоридов щелочных металлов, затем на поверхность расплава подают гранулированную шихту. Снизу подается поток хлора и аргона, который создает интенсивную циркуляцию расплава и равномерное распределение компонентов шихты в объеме расплава. Процесс хлорирования в реакторе с расплавом солей протекает в непрерывном режиме. Температура процесса составляет 900 – 950 °С. При этой температуре хлориды циркония переходят в парогазовую смесь (ПГС). При охлаждении до 200 °С происходит конденсация технического тетрахлорида циркония из ПГС. При хлорировании в качестве восстановителя возможно использовать сажистый углерод вместо кокса, так как он обладает более высокими реакционными свойствами, чем кокс, к тому же, исключается операция размола кокса [11]. Степень вскрытия бадделеита составляет более 95 %.

#### **Ход проведения исследований**

Для исследований применялась гранулированная шихта, содержащая в соотношении (% масс.): 82 – бадделеитовый концентрат марки ПБ-0; 12 – сажистый углерод марки П-803; 4 – хлористый калий; 2 – водный раствор силиката калия. Средний диаметр высушенных гранул составлял около 2 – 3 мм.

Состав расплава KCl 100 %. Выбор хлористого калия для приготовления расплава обусловлен низкой вязкостью и высокой степенью комплексообразования. Соотношение расплав : шихта (5 : 1) выбрано для лучшего массо- и теплообмена в хлораторе.

Схема установки для хлорирования бадделеитового концентрата приведена на рисунке 1.

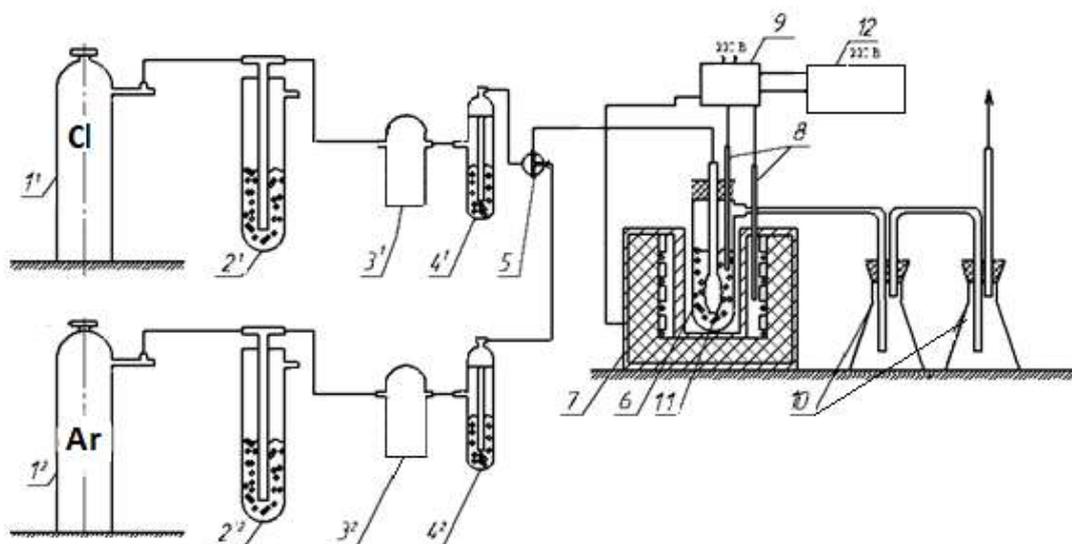


Рисунок 1 – Схема лабораторной установки

1<sup>1</sup> – баллон с хлором, 1<sup>2</sup> – баллон с аргоном; 2<sup>1</sup>, 2<sup>2</sup> – моностат; 3<sup>1</sup>, 3<sup>2</sup> – склянка с CaCl<sub>2</sub>; 4<sup>1</sup>, 4<sup>2</sup> – капиллярный реометр; 5 – кран; 6 – кварцевый реактор; 7 – электропечь; 8 – термоэлектрические преобразователи; 9 – измеритель-регулятор; 10 – брызгоуловитель; 11 – барботер; 12 – персональный компьютер.

Навеску плава KCl в количестве 50 г загружали в реактор из кварцевого стекла (6), устанавливали в электропечь (7) и плавил, подавая Ar для перемешивания расплава. Температуру расплава изменяли в диапазоне 750 – 1000 °С, с интервалом 50 °С. По установлении заданной температуры подавали хлор в реактор со скоростью 30 дм<sup>3</sup>/час. Предварительно перед подачей гранул в расплав замешивали 5 г сажи, затем 10 г гранул шихты. Во всех опытах подачу Cl осуществляли в течение 60 мин.

Хлоридные продукты реакции – расплав из реактора и сухие хлориды из осадительной камеры растворяли в 1 % растворе соляной кислоты. Оставшуюся после растворения твердую фазу (остаток бадделеита и сажу) фильтровали и сушили при 100 °С до постоянного веса, затем прокаливали при 300 °С в атмосфере воздуха, в прокаленных остатках определяли содержание основных компонентов.

Экспериментальные данные и расчетные значения скорости хлорирования бадделеитового концентрата в диапазоне температур 750 – 1000 °С приведены в таблице 1.

Таблица 1. Экспериментальные данные

№ опыта	Температура, °С	Скорость хлорирования, г/(г·мин·%)	Степень хлорирования, %
1	1000	$7,02 \cdot 10^{-4}$	98,54
2	950	$6,59 \cdot 10^{-4}$	98,05
3	900	$6,19 \cdot 10^{-4}$	97,56

4	850	$5,71 \cdot 10^{-4}$	96,83
5	800	$5,48 \cdot 10^{-4}$	96,34
6	750	$2,34 \cdot 10^{-4}$	75,61

В координатах Аррениуса  $\ln v - 1/T$  экспериментальные данные в диапазоне температур 800 – 1000 °С удовлетворительно укладываются на прямую 1 (рис. 2), описываемую уравнением (1):

$$\ln v = \frac{A + E_a}{R \cdot T} = \frac{-6,076 - 12370}{R \cdot T} \quad (1)$$

При обработке опытных данных в диапазоне температур 750 – 800 °С получено уравнение (2) (рис. 2, прямая 2):

$$\ln v = \frac{9,64 - 152100}{R \cdot T} \quad (2)$$

Здесь  $E_a$  – энергия активации процесса хлорирования.

Экспериментальная кажущаяся энергия активации в диапазоне температур 800 – 1000 °С составляет  $12,4 \pm 5,8$  кДж/моль, а в диапазоне температур 750 – 800 °С составляет  $152,1 \pm 50,7$  кДж/моль.

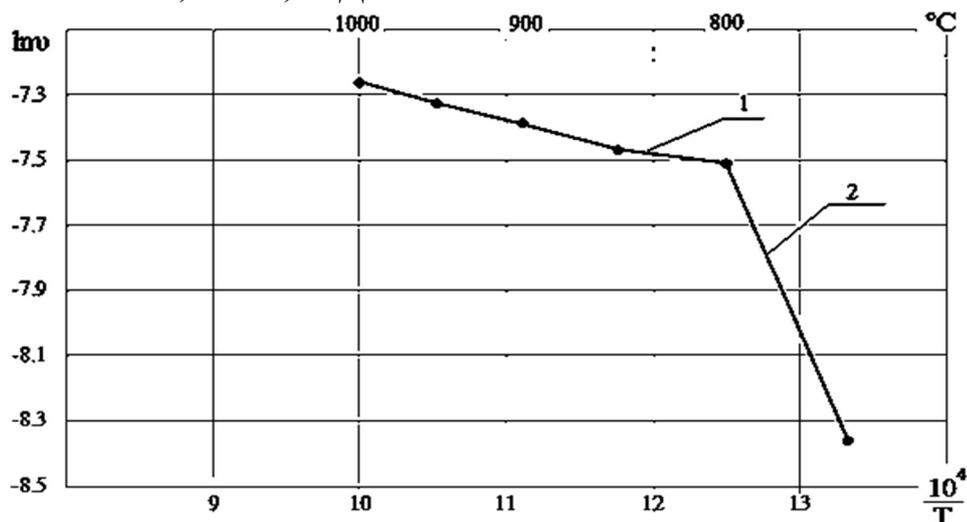


Рисунок 2 – Зависимость скорости хлорирования от температуры в координатах  $\ln v - 1/T$

По величине энергии активации определяют область протекания процесса. Для большинства реакций соблюдается правило: если энергия активации процесса меньше 42 кДж/моль, то полагают, что процесс тормозится диффузией, если больше 42 кДж/моль, то тормозящим фактором является скорость химического взаимодействия.

В диапазоне температур 750 – 800 °С наблюдается высокое значение энергии активации процесса хлорирования бадделеита, что указывает на протекание процесса в кинетической области. И напротив, низкое значение энергии активации при температурах 750 – 800 °С указывает на протекание

процесса в диффузионной области. На прямой Аррениуса, в точке, соответствующей 800 °С наблюдается перелом, свидетельствующий о переходе процесса из кинетической области в диффузионную при повышении температуры [11, 12]. Следовательно, при температурах более 800 °С лимитирующей стадией процесса хлорирования является скорость диффузионных процессов.

### **Выводы**

В работе проведено исследование по переработке бадделеитового концентрата хлорированием в расплаве хлористого калия при соотношении расплав : шихта = 5 : 1. Исследования проводили в диапазоне температур 750 – 1000 °С. Скорость подачи хлора в реактор составляла 30 дм<sup>3</sup>/час, хлорировали в течение 1 ч. В результате проведенных исследований по влиянию температуры на степень хлорирования было установлено, что при температуре ниже 800 °С хлорирование протекает в кинетической области, а при более высоких температурах лимитирующей стадией является скорость диффузионных процессов. Выбран оптимальный диапазон температуры процесса 880 – 950 °С, при данных температурах степень хлорирования бадделеита – более 96 %.

Превышение температуры хлорирования нежелательно по нескольким причинам: во-первых, согласно опытным данным повышение температуры более 950 °С не влечет существенного увеличения степени хлорирования; во-вторых, проведение процесса хлорирования при более высоких температурах способствует переходу примесных элементов в парогазовую смесь, что приводит к загрязнению технического тетраоксида циркония; в-третьих, увеличивается износ футеровки хлоратора.

### **Библиографический список**

1. Цветков П.С. Состояние и перспективы развития российского производства циркония / П.С. Цветков // Российский экономический интернет-журнал. – 2019. – № 3. – С. 82 – 84.
2. Минприроды России / Государственный доклад о состоянии и использовании минерально-сырьевых ресурсов Российской Федерации за 2020 год. – Москва, 2021. – URL: [https://www.mnr.gov.ru/docs/gosudarstvennye\\_doklady/](https://www.mnr.gov.ru/docs/gosudarstvennye_doklady/) (дата обращения 12.01.2022).
3. Zagajnov S.V., Rejbah O.E., Zircon: state and prospects of the Russian market development, in: Social – economic phenomena and processes, 2016, Т. 11, № 12, pp. 44-50.
4. 6 ИТС 24–2020. Производство редких и редкоземельных металлов : документ по стандартизации : дата введения 2021–07–01. – Москва : НТД, 2020. – 329 с.

5. Архипова Н. А. // Минеральные ресурсы России. Экономика и управление. – 2002. – № 5. – С. 66–70.
6. Быховский Л.З. Цирконий и гафний России: современное состояние, перспективы освоения и развития минерально-сырьевой базы / Л.З. Быховский, Л.П. Тигунов, Л.Б. Зубков // Минеральные ресурсы России. Экономика и управление. – 2007. – № 23. – С. 7–119.
7. Нахождение в природе, области применения и технологии получения циркония и его соединений / О.Н. Магаюмова, Г.Б. Белокурова, В.В. Лоозе [и др.] // Инновационные технологии производства и хранения материальных ценностей для государственных нужд. – 2021. – № 16. – С. 151–160.
8. Меньшиков И.Ф. Оценка и анализ перспектив развития производств циркония / И.Ф. Меньшиков, О.О. Скрябин // Экономика промышленности. – 2009. – № 2. – С. 22–24.
9. Шаталов В.В. Перспективы сырьевого обеспечения ядерной энергетики России цирконием и гафнием до 2030 г. / В.В. Шаталов, В.И. Никонов, М.Л. Коцарь // Атомная энергия. – 2008. – Т. 105. – С. 190–194.
10. Аржаткина О.А., Ковалёва И.В. Способ хлорирования редкометалльного сырья в расплаве солей. Патент RU 2550404 С2, 10.05.2015.
11. Хлорирование соединений циркония. / В.Н. Неустроева, Н.Я. Негодина, Г.М. Кузнецова [и др.] // Известия Томского политехнического института им. С. М. Кирова. – 1963. – Т. 112. – С. 116–120.
12. Елфимов И.И. Хлорирование цирконового концентрата в расплаве солей / И.И. Елфимов // Хлорная металлургия редких металлов: сб. науч. тр. Гиредмета., 17–20 окт. 1969 г. – Москва, 1969. – Т. 24. – С. 139–153.