



**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2012130764/05, 18.07.2012

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
18.07.2012

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 18.07.2012

(43) Дата публикации заявки: 27.01.2014 Бюл. № 3

(45) Опубликовано: 10.11.2014 Бюл. № 31

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: RU 2118406 C1, 27.08.1998; . SU 1834247 A1, 10.11.1996; . RU 2182559 C2, 20.05.2002. RU 2395456 C1, 27.07.2010; . DE 10304315 A1, 12.08.2004; . CN 101269828 A, 24.09.2008

Адрес для переписки:

620002, г.Екатеринбург, ул. Мира, 19, УрФУ,
Центр интеллектуальной собственности, Т.В.
Маркс

(72) Автор(ы):

**Ширев Михаил Юрьевич (RU),
Лебедев Владимир Александрович (RU)**

(73) Патентообладатель(и):

**Федеральное государственное автономное
образовательное учреждение высшего
профессионального образования "Уральский
федеральный университет имени первого
Президента России Б.Н. Ельцина" (RU)**

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ СИНТЕТИЧЕСКОГО КАРНАЛЛИТА

(57) Реферат:

Изобретение относится к области цветной металлургии. Способ получения синтетического карналлита включает очистку и концентрирование хлормагневых растворов, их смешение с твердым измельченным калиевым электролитом магниевых электролизеров, нагрев с выделением газов и охлаждение смеси при постоянном перемешивании с получением синтетического карналлита, содержащего не более 5 мас.% жидкой фазы, с введением частично обезвоженного карналлита в виде пыли печей обезвоживания карналлита в процессе синтеза. Перед смешением твердый измельченный

калиевый электролит магниевых электролизеров нагревают выделенными из зоны нагрева газами. На стадии растворения реакцию смесь нагревают до температуры не более 120°C при массовом соотношении KCl/MgCl₂ в реакционной смеси 0,78-0,83, причем начальная концентрация хлористого магния в растворе составляет 23-32 мас.%, а пыль печей обезвоживания карналлита вводят в смесь при содержании общей воды в системе 42-52 мас.%. Изобретение позволяет снизить расход теплоты, сократить время и повысить содержание карналлита в продукте.

C 2
2 5 3 2 4 3 3
R U

R U
2 5 3 2 4 3 3
C 2



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(19) **RU** (11) **2 532 433**⁽¹³⁾ **C2**

(51) Int. Cl.
C01F 5/30 (2006.01)
C01D 3/04 (2006.01)

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21)(22) Application: 2012130764/05, 18.07.2012

(24) Effective date for property rights:
18.07.2012

Priority:

(22) Date of filing: 18.07.2012

(43) Application published: 27.01.2014 Bull. № 3

(45) Date of publication: 10.11.2014 Bull. № 31

Mail address:

620002, g.Ekaterinburg, ul. Mira, 19, UrFU, Tsentr
intellektual'noj sobstvennosti, T.V. Marks

(72) Inventor(s):

**Shirev Mikhail Jur'evich (RU),
Lebedev Vladimir Aleksandrovich (RU)**

(73) Proprietor(s):

**Federal'noe gosudarstvennoe avtonomnoe
obrazovatel'noe uchrezhdenie vysshego
professional'nogo obrazovanija "Ural'skij
federal'nyj universitet imeni pervogo Prezidenta
Rossii B.N. El'tsina" (RU)**

(54) **METHOD FOR OBTAINING SYNTHETIC CARNALLITE**

(57) Abstract:

FIELD: metallurgy.

SUBSTANCE: method for obtaining synthetic carnallite involves cleaning and concentration of magnesium-chlorate solutions, their mixing with solid crushed potassium electrolyte of magnesium electrolyser units, heating with release of gases and cooling of the mixture at constant mixing so that synthetic carnallite is obtained, which contains not more than 5 wt % of liquid phase, with introduction of partially dehydrated carnallite in the form of dust of carnallite dehydration furnaces during a synthesis process. Before mixing, the solid crushed potassium electrolyte of magnesium

electrolyser units is heated by gases released from the heating zone. At a dilution stage, the reaction mixture is heated to the temperature of not more than 120°C at mass ratio of KCl/MgCl₂ in the reaction mixture of 0.78-0.83; besides, initial concentration of magnesium chloride in the solution is 23-32 wt %, and dust of carnallite dehydration furnaces is added to the mixture at content of total water in the system of 42-52 wt %.

EFFECT: invention allows reducing heat consumption, reducing the time and increasing content of carnallite in a product.

R U
2 5 3 2 4 3 3
C 2

R U
2 5 3 2 4 3 3
C 2

Изобретение относится к металлургии магния, в частности к способам получения хлормагнезового сырья для последующей его переработки электролизом с получением магния, хлора и отработанного электролита.

5 Получение исходного хлормагнезового сырья является одной из основных операций в производстве магния и хлора посредством электролиза хлорида магния. Существует несколько основных способов получения карналлита для электролиза магния.

Основной способ получения искусственного (обогащенного) карналлита для российских магниевых предприятий основан на перекристаллизации карналлитовой породы (М.А. Эйдензон, Магний. М.: Металлургия, 1969, с.145).

10 Дробленая карналлитовая порода и горячий маточный раствор, содержащий около 32 мас.% $MgCl_2$, поступают на растворение, где интенсивно перемешиваются с нагревом до 110-120°C. Хлориды магния и калия переходят в раствор, примеси - в осадок. После отделения от примесей раствор охлаждают с выделением кристаллов карналлита. Пульпу фильтруют с разделением карналлита и маточного раствора. Маточный раствор 15 подогревают и возвращают на растворение карналлитовой породы. К недостаткам способа относятся значительные энергозатраты на нагрев оборотного раствора хлорида магния, сложное аппаратно-технологическое оформление процесса.

Известен способ получения синтетического карналлита из растворов хлорида магния (Эйдензон М.А. Металлургия магния и других легких металлов. М.: Металлургия, 1974, с.21-22). Раствор хлорида магния очищают от примесей и упаривают до содержания в нем 31 мас.% $MgCl_2$. Концентрированный раствор смешивается в реакторе с пульпой отработанного электролита и/или хлорида калия. При охлаждении смеси из раствора выпадают кристаллы карналлита. После сгущения и центрифугирования получают синтетический карналлит, отправляемый на обезвоживание. Маточный раствор 25 возвращают на выпарку. Недостатком способа является наличие большого количества оборотного раствора, на нагрев которого необходимы значительные затраты тепла, а также наличие крупногабаритного, занимающего значительные производственные площади оборудования.

30 Существует также способ получения карналлита из хлормагнезовых растворов (Патент РФ №2182559), согласно которому хлормагнезовый раствор очищают и концентрируют, смешивают с твердым калийхлорсодержащим реагентом (твердым измельченным калиевым электролитом магниевых электролизеров и хлористым калием), смесь обезвоживают до содержания кристаллизационной воды 2-6 молей на один моль $KCl \cdot MgCl_2$ при поддержании в карналлите массового соотношения Mg/K , равного 0,5-0,8. 35 Способ отличает широкий интервал расхода хлорида калия, составляющий (78-124)% от стехиометрического соотношения $KCl/MgCl_2$ в карналлите ($KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$).

Наиболее близким из известных аналогов к предлагаемому (прототипом) является способ производства магния из оксидно-хлоридного сырья (Патент РФ №2118406), в 40 котором для получения синтетического карналлита применяют очищенные хлормагнезовые растворы и/или гидраты хлорида магния, которые смешивают с твердым измельченным хлористым калием и/или твердым измельченным калиевым электролитом магниевых электролизеров до соотношения в смеси $KCl/MgCl_2=0,5-1,0$, нагревают до температуры менее 150°C и при постоянном перемешивании охлаждают с получением 45 продукта, содержащего не более 5 мас.% жидкой фазы. Хлормагнезовые растворы после очистки от примесей смешивают и концентрируют до содержания хлорида магния (27-45) мас.%, а на стадии синтеза карналлита вводят частично обезвоженный карналлит, в качестве которого используют пыль печей обезвоживания карналлита и/или возгоны,

образующиеся при переработке карналлита в расплавленном состоянии.

В этом способе велик интервал расхода хлорида калия, а нагрев реакционной смеси до высоких температур требует значительных затрат тепла. К тому же достоверно не доказано, что высокие температуры способствуют синтезу карналлита. Получение карналлита при смешении высококонцентрированного раствора хлорида магния (35-45) мас.% с твердым хлоркалиевым сырьем негативно сказывается на процессе синтеза карналлита, снижая степень конверсии хлористого калия в карналлит, ввиду плохого растворения KCl в таком растворе. В данном способе не указано, в какой момент процесса и в каком количестве в реактор подается частично обезвоженный карналлит.

Задачей настоящего изобретения является создание менее затратного способа получения синтетического карналлита с сокращением длительности процесса и повышением качества продукта.

Поставленная задача решается тем, что в заявленном способе, включающем очистку и концентрирование хлормагниевых растворов, их смешение с твердым измельченным калиевым электролитом магниевых электролизеров, нагрев с выделением газов и охлаждение смеси при постоянном перемешивании с получением синтетического карналлита, содержащего не более 5 мас.% жидкой фазы, с введением частично обезвоженного карналлита в виде пыли печей обезвоживания карналлита, предложено перед смешением твердый измельченный калиевый электролит магниевых электролизеров нагревать выделенными из зоны нагрева газами, а на стадии растворения реакционную смесь нагревать до температуры не более 120°C при массовом соотношении KCl/MgCl₂ в реакционной смеси 0,78-0,83, причем начальная концентрация хлористого магния в растворе составляет 23-32 мас.%, а пыль печей обезвоживания карналлита вводить в смесь при содержании общей воды в системе 42-52 мас.%.

Твердый измельченный калиевый электролит магниевых электролизеров предварительно нагревают отходящими из аппарата синтеза газами (парами воды). Это обстоятельство позволяет утилизировать тепло отходящих паров воды с одновременным снижением энергозатрат на нагрев исходных материалов.

Смесь на стадии растворения нагревают до температуры менее 120°C при постоянном перемешивании, что позволяет снизить затраты тепла без ухудшения качества продукта.

Массовое соотношение в реакционной смеси хлорида калия к хлориду магния, равное 0,78-0,83, что составляет (100-106)% от стехиометрического соотношения компонентов в карналлите, обеспечивает высокое качество карналлита. Более высокое соотношение (свыше 0,83) ведет к повышенному содержанию свободной фазы хлористого калия в продукте, более низкое (менее 0,78) приводит к неполному связыванию хлористого магния в карналлит.

Начальная концентрация хлористого магния в растворе составляет 23-32 мас.%, что обеспечивает более полное растворение твердых частиц отработанного электролита и получение продукта высокого качества.

На завершающем этапе процесса, когда содержание общей воды в реакционной смеси составляет 42-52 мас.% в реактор добавляют частично обезвоженный карналлит в виде пыли печей обезвоживания карналлита в количестве, обеспечивающем снижение содержания общей воды в продукте до 35-40 мас.%. Данная операция позволяет повысить качество продукта за счет связывания обезвоженным карналлитом свободной воды с получением шестиводного кристаллогидрата, а также позволяет сократить длительность процесса (см. примеры 1 и 2), т.к. в этом случае до упарки реакционной смеси и сушка продукта исключаются, что способствует сокращению энергозатрат. Экспериментально доказано, что при добавлении обезвоженного карналлита в

реакционную смесь на начальной стадии процесса или в середине процесса, когда содержание общей воды в смеси составляет свыше 52 мас. % наблюдается повышенный расход пыли печей обезвоживания карналлита и ее комкование, что ведет к снижению качества продукта. Введение обезвоженного карналлита в реакционную смесь, содержащую менее 42 мас. % общей воды, существенно не влияет на длительность процесса и приводит к неполному связыванию обезвоженного карналлита в шестиводный продукт.

При осуществлении изобретения достигается снижение энергозатрат на нагрев исходных материалов, выпарку реакционной смеси и сушку продукта, а также за счет сокращения времени процесса растворения и исключения длительных стадий до упарки свободной воды из реакционной смеси и сушки продукта. К тому же наблюдается улучшение качества продукта за счет необходимого соотношения $KCl/MgCl_2$ в реакционной смеси и за счет повышения количества карналлитовой фазы, вызванное добавлением частично обезвоженного карналлита.

Пример 1. 100 кг хлормagneиевого раствора, содержащего, мас. %: $MgCl_2$ - 28,5; $NaCl$ - 0,3; KCl - 0,1; $CaCl_2$ - 0,1; H_2O - 71,0 смешали с 33,2 кг твердого измельченного калиевого электролита магниевых электролизеров следующего состава, мас. %: $MgCl_2$ - 2,5; KCl - 70,8; $NaCl$ - 19,5; H_2O - 3,8; $CaCl_2$ - 0,4; MgO - 0,2. Массовое отношение $KCl/MgCl_2$ в исходной реакционной смеси составляло 0,8. При постоянном перемешивании и нагреве смеси до 113-117°C происходило растворение частиц электролита. Затем проводили синтез и упаривание смеси при температуре 110-113°C с получением сухого и рассыпчатого продукта в количестве 97,4 кг, содержащего, мас. %: $MgCl_2$ - 30,1; KCl - 24,2; $NaCl$ - 7,0; H_2O - 37,4; $CaCl_2$ - 0,2; MgO - 0,1. В процессе выделилось 35,8 кг водяного пара, который направили на нагрев свежих порций твердого измельченного калиевого электролита магниевых электролизеров. Длительность процесса составила 140 мин. Содержание карналлитовой фазы в продукте составило 75 мас. %.

Пример 2. 100 кг хлормagneиевого раствора, содержащего, мас. %: $MgCl_2$ - 28,5; $NaCl$ - 0,3; KCl - 0,1; $CaCl_2$ - 0,1; H_2O - 71,0 смешали с 33,2 кг твердого измельченного калиевого электролита магниевых электролизеров следующего состава, мас. %: $MgCl_2$ - 2,5; KCl - 70,8; $NaCl$ - 19,5; H_2O - 3,8; $CaCl_2$ - 0,4; MgO - 0,2. Массовое отношение $KCl/MgCl_2$ в исходной реакционной смеси составляло 0,8. При постоянном перемешивании и нагреве смеси до 113-117°C происходило растворение частиц электролита. Затем проводили синтез и упаривание смеси при температуре 110-113°C. По окончании синтеза, когда содержание общей воды в смеси составило 44 мас. % в реактор ввели пыль печей обезвоживания карналлита, следующего состава, мас. %: $MgCl_2$ - 45,1; KCl - 33,6; $NaCl$ - 12,5; H_2O - 8,5; MgO - 0,3, в количестве 26,7 кг. Получили 133,6 кг сухого рассыпчатого продукта, содержащего, мас. %: $MgCl_2$ - 31,0; KCl - 24,4; $NaCl$ - 7,6; H_2O - 37,1; $CaCl_2$ - 0,2; MgO - 0,1. В процессе выделилось 26,3 кг водяного пара, который направили на нагрев свежих порций твердого измельченного калиевого электролита магниевых электролизеров. Длительность процесса составила 90 мин. Содержание карналлитовой фазы в продукте составило 85 мас. %.

Формула изобретения

Способ получения синтетического карналлита, включающий очистку и концентрирование хлормagneиевых растворов, их смешение с твердым измельченным

калиевым электролитом магниевых электролизеров, нагрев с выделением газов и охлаждение смеси при постоянном перемешивании с получением синтетического карналлита, содержащего не более 5 мас.% жидкой фазы, с введением частично обезвоженного карналлита в виде пыли печей обезвоживания карналлита, отличающийся

5 тем, что перед смешением твердый измельченный калиевый электролит магниевых электролизеров нагревают выделенными из зоны нагрева газами, а на стадии растворения реакцию смесь нагревают до температуры не более 120°C при массовом соотношении $KCl/MgCl_2$ в реакционной смеси 0,78-0,83, причем начальная концентрация хлористого магния в растворе составляет 23-32 мас.%, а пыль печей обезвоживания

10 карналлита вводят в смесь при содержании общей воды в системе 42-52 мас.%.

15

20

25

30

35

40

45