



УКРАЇНА

(19) UA (11) 91966 (13) C2  
(51) МПК  
C01G 23/047 (2006.01)

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ  
І НАУКИ УКРАЇНИ

ДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ  
ВЛАСНОСТІ

## ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

(54) СПОСІБ ОДЕРЖАННЯ ТИТАНОВИХ КОНЦЕНТРАТІВ З ВИСОКИМ ВМІСТОМ  $\text{TiO}_2$  І НИЗЬКИМ ВМІСТОМ РАДІОНУКЛІДНИХ ЕЛЕМЕНТІВ З КОНЦЕНТРАТІВ АНАТАЗУ

1

(21) а200605774  
(22) 18.10.2004  
(24) 27.09.2010  
(86) PCT/BR2004/000204, 18.10.2004  
(31) PI 0304443-2  
(32) 28.10.2003  
(33) BR  
(46) 27.09.2010, Бюл.№ 18, 2010 р.  
(72) ОРТА РОНАЛДУ ДІ МОРЕЙРА, BR, ФРЕЙТАС  
ЛІНУ РОДРІГІС ДІ, BR, ТУДІ ЖУАН АЛБЕРТУ  
ЛЕССА, BR  
(73) КОМПАНЬЯ ВАЛЕ ДУ РІУ ДОСЕ, BR  
(56) GB 2315742, 11.02.1998, A  
US 4256266, 17.03.1981, A  
GB 1568333, 29.05.1985, A  
US 3784670, 08.01.1974, A  
(57) 1. Спосіб одержання титанових концентратів з високим вмістом  $\text{TiO}_2$  і низьким вмістом радіонуклідних елементів з концентратів анатазу, який **відрізняється** тим, що включає наступну послідовність індивідуальних операцій: випалення руди в печі з псевдозрідженим шаром або обертовій печі в діапазоні температур 400-550 °C протягом 30-60 хв., перетворюючи гідратовані оксиди заліза в гематит; намагнічувальне відновлення обпаленого продукту в печі з псевдозрідженим шаром або обертовій печі при температурі 400-550 °C протягом 5-30 хв. у атмосфері водню, монооксиду вуглецю, природного газу або будь-якого іншого відновлювального газу на основі вуглецю для перетворення гематиту в магнетит; магнітна сепарація в слабкому полі відновленого продукту в барабанних сепараторах з магнітним полем 600-800 Гаус; суха магнітна сепарація в сильному полі одержаної в слабкому полі немагнітної фракції на барабанному або валковому сепараторах і рідкісноземельному постійному магніті з магнітним полем 16000-20000 Гаус; вилуговування 20-30 мас. % хлористоводневою кислотою одержаної в сильному полі магнітної фракції в резервуарі з перемішуванням або резервуарі колонного типу при відношенні тверда речовина/рідина = 1/2 мас. і температурі 90-107 °C протягом 2-4 годин; фільтрування на стрічковому фільтрі одержаного вилугованого продукту; сушіння відфільтрованого продукту у обертовій сушарці або сушарці з псевдозрідженим шаром; окислення висушеної

2

руди у обертовій печі або реакторі з псевдозрідженим шаром під потоком повітря або кисню при температурі 1000-1100 °C в присутності суміші фториду натрію і аморфного діоксиду кремнію у пропорції 3-10 мас. % NaF і 1-10 мас. %  $\text{SiO}_2$  відносно кількості матеріалу, що подають на окислення; загартування у воді одержаного продукту окислення; вилуговування хлористоводневою кислотою одержаного загартованого продукту в резервуарі з перемішуванням або резервуарі колонного типу 20-30 мас. % HCl при відношенні тверда речовина/рідина = 1/2 мас., в діапазоні температур 90-107 °C протягом 2-4 годин в присутності фториду натрію або фтористоводневої кислоти; фільтрування на стрічковому фільтрі одержаного продукту другого вилуговування; сушіння відфільтрованого продукту в барабанній сушарці або сушарці з псевдозрідженим шаром; суха магнітна сепарація в сильному полі 16000-20000 Гаус на барабанному або валковому сепараторі і рідкісноземельному постійному магніті, одержуючи залізовмісну фракцію з високим вмістом радіонуклідних елементів і кінцевий продукт - немагнітну фракцію титанового концентрату з низьким вмістом радіонуклідних елементів.

2. Спосіб одержання титанових концентратів за п. 1, який **відрізняється** тим, що операцію відновлення здійснюють воднем, монооксидом вуглецю, природним газом або будь-яким іншим відновлювальним газом в діапазоні температур 400-550 °C, переважно 500 °C, протягом 5-30 хв., переважно 5 хв.

3. Спосіб одержання титанових концентратів за п. 1 або 2, який **відрізняється** тим, що після стадії відновлення проводять послідовно операції магнітної сепарації в слабкому і сильному полі, сепаруючи домішки, що містять велику кількість заліза, силікатів, вторинних фосфатів, моназиту, кальцититу, цирконоліту і уран- і торієвмісних мінералів.

4. Спосіб одержання титанових концентратів за п. 3, який **відрізняється** тим, що операцію магнітної сепарації в сильному полі здійснюють в барабанному або валковому сепараторі з рідкісноземельним постійним магнітом при напруженості магнітного поля в діапазоні 16000-20000 Гаус, переважно 20000 Гаус.

(13) C2

(11) 91966

(19) UA

5. Спосіб одержання титанових концентратів за будь-яким з пп. 1, 2, 3 та 4, який **відрізняється** тим, що операцію вилуговування хлористоводневою кислотою після магнітних сепарацій в слабкому і сильному полі здійснюють розчином, що містить 20-30 мас. % HCl, переважно 25 мас. %, протягом 2-4 годин, переважно 4 годин, при температурі 90-107 °С, переважно 105 °С, без доступу повітря або наявності будь-якого іншого окислюючого агента під час вилуговування.

6. Спосіб одержання титанових концентратів за будь-яким з пп. 1, 2, 3, 4 та 5, який **відрізняється** тим, що операцію окислення продукту, одержаного в результаті першого вилуговування HCl, здійснюють в горизонтальній обертовій печі або в псевдо-зрідженому шарі при температурі 1000-1100 °С в присутності суміші фториду натрію і аморфного діоксиду кремнію у кількості NaF 3-10 мас. %, переважно 6-7 мас. %, відносно кількості руди, що подають на окислення, і у кількості SiO<sub>2</sub> 1-10 мас. %, переважно 3-4 мас. %, відносно кількості руди, що подають на окислення, з безперервною подачею повітря або кисню протягом 30-120 хв., переважно 60 хв.

7. Спосіб одержання титанових концентратів за будь-яким з пп. 1, 2, 3, 4, 5 та 6, який **відрізняється**

ся тим, що продукт, одержаний в результаті операції окислення, загартовують у воді, на повітрі або будь-яким іншим охолоджуючим засобом.

8. Спосіб одержання титанових концентратів за будь-яким з пп. 1, 2, 3, 4, 5, 6 та 7, який **відрізняється** тим, що вилуговування хлористоводневою кислотою продукту окислення і загартованого продукту здійснюють розчином, що містить 20-30 мас. % HCl, переважно 25 мас. %, протягом 2-4 годин, переважно 4 годин, при температурі від 90-107 °С, переважно 105 °С, і в присутності фториду натрію або фтористоводневої кислоти у кількості фторид-іону (F<sup>-</sup>) від 10 г до 30 г, переважно 20 г, на літр вилуговуючого розчину.

9. Спосіб одержання титанових концентратів за будь-яким з пп. 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 та 8, який **відрізняється** тим, що продукт, одержаний в результаті другого вилуговування хлористоводневою кислотою, піддають магнітній сепарації за допомогою або валкового, або барабанного сепаратора з рідкісноземельним постійним магнітом при напруженості магнітного поля 16000-20000 Гаус, переважно 20000 Гаус, причому одержана немагнітна фракція є кінцевим концентратом.

Даний винахід стосується способу отримання титанових концентратів з високим вмістом TiO<sub>2</sub> і низькими вмістами радіонуклідних елементів з отриманих механічним збагаченням концентратів анатазу.

Головна перевага даного способу складається в отриманні титанової концентрату кращої якості в порівнянні з іншими вихідними матеріалами, що використовуються в хлоридному способі виробництва пігментів на основі діоксиду титану.

Така технологія складає основне досягнення в переробці отриманих механічним збагаченням концентратів анатазу, проілюстроване на Фіг.

Даний винахід стосується також унікального використання декількох відомих з рівня техніки індивідуальних операцій таким чином, що їх відповідна послідовність стає цілком ефективною при отриманні титанового збагаченого концентрату з отриманих механічним збагаченням концентратів анатазу. Для цілей даного винаходу "отриманим механічним збагаченням концентратом анатазу" називають матеріал, отриманий в результаті використання наступної послідовності індивідуальних операцій при переробці незбагачених руд анатазу: промивання в промивному барабані, дроблення, просіювання, сортування, подрібнення таким чином, що розподіл розмірів частинок концентрату знаходиться в діапазоні від 1,0мм до 0,074мм, після чого йдуть магнітні сепарації в слабкому полі (800 Гаус) і в середньому полі (2000 Гаус), причому 2000-гаусна немагнітна фракція стає концентратом анатазу.

Спосіб, що стосується даного винаходу, починається з випалення (А) в діапазоні температур від 400°С до 550°С протягом від 30 хвилин до 1 години з вдуванням повітря, потім здійснюють відновлення (В) воднем, монооксидом вуглецю, природним газом або будь-яким іншим відновлювальним газом в тому ж самому діапазоні температур при часі перебування від 5 до 30 хвилин, після чого йде магнітна сепарація в слабкому полі (від 600 до 1000 Гаус) (С). З відомого на даний момент рівня техніки відоме використання випалення перед стадією відновлення, хоч і при більш високій температурі (750°С). Було виявлено, що шляхом зниження температури випалення від 750°С до 500°С можна знизити час відновлення від 60 хвилин до 5-30 хвилин.

Магнітну фракцію на виході з магнітної сепарації в слабкому полі - синтетичний магнетит - викидають, а немагнітну фракцію піддають сухій магнітній сепарації в сильному полі (від 16000 до 20000 Гаус) (D) рідкісноземельним магнітом, барабанним або валковим, щоб виділити силікати, вторинні фосфати, моназит, кальцитит, цирконоліт і уран- і торійвмісні мінерали. У цей час для тієї ж мети відоме також використання електростатичного розділення. Однак було виявлено, що магнітна сепарація в сильному полі в магнітних сепараторах з рідкісноземельними постійними магнітами дає магнітні титанові концентрати високої чистоти завдяки кращому витяганню вищезгаданих мінералів.

Потім отриману в сильному полі магнітну фракцію піддають першому вилуговуванню (Е) у відповідному обладнанні (резервуарі з перемішуванням або резервуарі колонного типу) хлористоводневою кислотою з концентрацією від 20,0% до 30,0% мас/мас, при відношенні тверда речовина/рідина 1/2 мас/мас, температурі в діапазоні від 90°C до 107°C протягом часу вилуговування від 2 до 4 годин. Зараз відоме використання подібної технології, хоч в ній використовується 18,5% розчин HCl. Однак було встановлено, що використання розчинів, які містять 20%-25% HCl, забезпечує велику розчинність первинних фосфатів, оксидів заліза, алюмінію, марганцю і лужноземельних металів, таких як кальцій, барій і стронцій.

Після стадії розділення твердої речовини/рідини лугів від першого вилуговування направляють в пристрій виділення рідкісноземельних елементів і регенерації HCl (J).

Твердий залишок від першого вилуговування окисляють (F) у обертовій печі або печі з псевдозрідженим шаром під потоком повітря або кисню при температурі в діапазоні від 1000°C до 1100°C в присутності суміші фториду натрію (NaF) і аморфного мікродіоксиду кремнію (SiO<sub>2</sub>) з кількістю NaF від 3% до 10% і SiO<sub>2</sub> від 1% до 10% відносно кількості матеріалу, що подається на окислення, при безперервному вдуванні повітря і протягом часу перебування від 30 до 120 хвилин. Дані умови вибирають так, що на межі розділу зерен анатазу формується багата радіонуклідами склоподібна фаза, в доповнення до сприяння міграції радіонуклідів в багату залізом фазу.

Окислений продукт загартовують (швидко охолоджують) у воді (G) з тим, щоб стабілізувати обидві отримані таким чином фази (склоподібну і багату залізом), тим самим роблячи майбутні індивідуальні операції більш ефективними.

Після термоудару окислений продукт піддають другому вилуговуванню хлористоводневою кислотою (H) у відповідному обладнанні (резервуарі з перемішуванням або резервуарі колонного типу) 20-30% мас/мас, розчином HCl при відношенні тверда речовина/рідина 1/2 мас./мас, температурі в діапазоні від 90°C до 107°C протягом 4 годин в присутності NaF або HF, прагнучи, головним чином, до збільшення розчинності багатой радіонуклідами склоподібної фази за допомогою впливу генерованого або доданого фторид-іону (F<sup>-</sup>). Використання даної операції в цей час відоме, хоч в ній використовується 18,5% розчин HCl, без фторид-іону, але зате з вдуванням повітря.

Після розділення твердої речовини/рідини лугів від другого вилуговування також подають в пристрій виділення рідкісноземельних металів і регенерації HCl (J), причому така регенерація HCl відбувається за допомогою пірогідролізу.

Залишок від другого вилуговування піддають сухій магнітній сепарації в сильному полі (від 16000 до 20000 Гаус) (I) на валковому або барабанному обладнанні з рідкісноземельним магнітом з метою виділення багатой залізом і багатой радіонуклідами фаз, які переходять в магнітну фракцію, причому немагнітна фракція стає кінцевим продуктом, в той час як магнітну фракцію викидають. Ви-

користання даної операції було відоме в описаних раніше способах, але з магнітними полями від 7000 до 15000 Гаус і з метою рециркуляції багатой залізом магнітної фракції на стадію відновлення або, в іншому випадку, з розглядом даної магнітної фракції як побічного продукту, оскільки магнітна фракція демонструє в рівній мірі низькі рівні радіонуклідів. Однак використання даної магнітної фракції не розглядається в даному винаході через високі вмісти в ній радіонуклідних елементів. Дана відмінність по відношенню до попередніх способів пояснюється більш високою робочою селективністю при магнітній сепарації в сильному полі. Така селективність зумовлена використанням сепараторів на основі рідкісноземельних постійних магнітів.

Даний винахід також стосується змін в послідовності відомих процесів, поліпшення практично у всіх використовуваних індивідуальних операціях і унікального використання механізмів видалення радіонуклідів. Дані механізми характеризуються використанням сумішей NaF/SiO<sub>2</sub> на стадії окислення, після чого йде швидке охолодження з тим, щоб сформувати, відповідно, склоподібну фазу і багату залізом фазу з високими вмістами радіонуклідних елементів, які можуть бути видалені вилуговуванням хлористоводневою кислотою в присутності фторид-іону (у випадку склоподібної фази) і магнітною сепарацією в сильному полі (для багатой залізом фази).

Суть і об'єм даного винаходу можна повністю зрозуміти, основуючись на прикладах, які йдуть нижче. Необхідно зазначити, що вказані приклади є виключно ілюстративними і не повинні розглядатися як такі, що обмежують розроблений спосіб.

**ПРИКЛАД 1** - Послідовність індивідуальних операцій, відповідних даному прикладу, показана на Фіг. Зразок отриманого механічним збагаченням концентрату анатазу масою 1000г і з хімічним складом, показаним в таблиці 1 нижче, піддавали послідовним стадіям випалення на повітрі при 500°C протягом 30 хвилин і відновлення воднем при 500°C протягом 30 хвилин, причому обидві ці стадії проводили в одному і тому ж лабораторному реакторі з псевдозрідженим шаром. Після охолодження в самій печі в атмосфері азоту з метою уникнути повторного окислення магнітних фаз, що утворилися під час відновлення, 929г відновленого продукту обробляли в лабораторному барабанному вологому сепараторі з постійним магнітом, напруженість поля в якому дорівнює 800 Гаус. Багату магнетитом магнітну фракцію масою 284г викидали. Немагнітну фракцію масою 645г, хімічний склад якої показаний в таблиці 1 нижче, відправляли на магнітну сепарацію в сильному полі, яку здійснювали в лабораторному сухому валковому сепараторі з рідкісноземельним постійним магнітом, з високим градієнтом і напруженістю магнітного поля, яка дорівнює 20000 Гаус. На даній стадії отримували 606г магнітного концентрату (хімічний склад якого приведений в таблиці 1 нижче) і 39г немагнітного матеріалу (в основному, силікатів, фосфатів і цирконієвих мінералів), причому останні 39г викидали. Магнітний концентрат масою 606г вилуговували 25% мас/мас, розчином HCl з відношенням

тверда речовина/рідина 1/2 мас/мас, при температурі 105°C протягом 4 годин в стендовому скляному реакторі із зворотною течією і механічним перемішуванням. Після промивання, фільтрування і сушіння витягували 472г проміжного концентрату (хімічний склад показаний в таблиці 1 нижче). Отриманий в результаті луг - багатий хлоридами заліза, алюмінієм, фосфором, рідкісноземельними і лужноземельними металами відділяли і направляли на виділення рідкісноземельних металів і HCl. Потім вилугуваний концентрат змішували з 11 частинами бури ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ) і 4 частинами хлориду натрію ( $\text{NaCl}$ ), потім окисляли в лабораторній горизонтальній обертовій печі при 950°C протягом 60 хвилин. Отриманий в результаті продукт, маса якого дорівнює завантаженню фази окислення, вилугувували 25% мас/мас, розчином HCl при відношенні тверда речовина/рідина 1/2 мас/мас, при 105°C протягом 4 годин в стендовому скляному реакторі із зворотною течією і механічним перемішуванням. Після промивання, фільтрування і сушіння витягували 382г проміжного кон-

центрату (хімічний склад показаний в таблиці 1). Нарешті, вилугуваний продукт піддавали сухій магнітній сепарації в сильному полі в лабораторному сепараторі (валковий з постійним рідкісноземельним магнітом, високий градієнт і напруженість поля 20000 Гаус). Немагнітна фракція, отримана в результаті даної кінцевої магнітної сепарації (маса 313г і хімічний склад, показаний в таблиці 1), є кінцевим продуктом. Магнітну фракцію масою 79г направляють у відходи. Хоч вміст основних домішок є істотно зниженими, кінцевий продукт все ще містить 87 частин на мільйон (ч/млн) урану і 119 ч/млн торію - кількості, достатньо високі для того, щоб зробити даний продукт невідповідним як вихідний матеріал для хлоридного способу виробництва пігментів на основі діоксиду титану. Використовуючи в ході фази окислення добавки, більш відповідні даній меті, можна отримати матеріал зі значно більш низькими вмістами радіонуклідних елементів, як показано в наступних нижче прикладах.

Таблиця 1

Приклад 1 - Вмісти (мас. %) основних елементів на різних стадіях способу концентрування

| Матеріал                       | (1)   | (2)   | (3)   | (4)   | (5)   | (6)   |
|--------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Маса, г                        | 1000  | 645   | 606   | 472   | 382   | 313   |
| TiO <sub>2</sub>               | 51,60 | 65,70 | 68,60 | 81,90 | 88,10 | 91,60 |
| Fe (загалом)                   | 18,40 | 12,60 | 10,90 | 9,28  | 7,94  | 5,33  |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 5,74  | 3,89  | 1,79  | 0,47  | <0,15 | <0,15 |
| CaO                            | 1,05  | 1,11  | 0,78  | 0,29  | 0,08  | 0,07  |
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>  | 4,85  | 4,11  | 3,90  | 2,49  | 0,41  | 0,43  |
| SiO <sub>2</sub>               | 0,86  | 0,67  | 0,47  | 0,48  | 0,47  | 0,35  |
| Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | 0,71  | 1,05  | 0,88  | 1,17  | 1,26  | 1,36  |
| ZrO <sub>2</sub>               | 0,41  | 0,58  | 0,73  | 0,92  | 0,91  | 1,07  |
| U (ч/млн)                      | >150  | >150  | >150  | >150  | 97    | 87    |
| Th (ч/млн)                     | >500  | >500  | 486   | 256   | 125   | 119   |

- (1) - отриманий механічним збагаченням концентрат
- (2) - концентрат після магнітної сепарації в слабкому полі
- (3) - концентрат після магнітної сепарації в сильному полі
- (4) - концентрат після першого вилугування HCl
- (5) - концентрат після другого вилугування HCl
- (6) - кінцевий концентрат

ПРИКЛАД 2 - Зразок масою 1000г такого ж отриманого механічним збагаченням концентрату, як у вищезгаданому прикладі 1, піддавали послідовним стадіям випалення при 500°C протягом 30 хвилин і відновлення воднем при 500°C протягом 5 хвилин, причому обидві ці стадії проводили в такому ж лабораторному реакторі з псевдозрідженим шаром. Потім відновлений матеріал піддавали такій же послідовності індивідуальних операцій, описаних у вищезгаданому прикладі 1, до стадії окислення, тобто: вологій магнітній сепарації в слабкому полі, сухій магнітній сепарації в сильному полі і вилугуванню 25% мас/мас, хлористоводневою кислотою при 105°C протягом 4 годин. Після промивання, фільтрування і сушіння вилугуваний проміжний концентрат мав масу 414г і хімічний склад, показаний в таблиці 2 нижче. Потім даний матеріал змішували з 6,7 частинами фтори-

ду натрію і 3,3 частинами аморфного діоксиду кремнію, щоб після цього піддати випаленню в лабораторній горизонтальній обертовій печі з безперервним потоком повітря при 1100°C протягом 60 хвилин. Продукт окислення, маса якого дорівнювала завантаженню, різко охолоджують у водяній бані і потім вилуговують 25% мас/мас, хлористоводневою кислотою при відношенні тверда речовина/рідина 1/2 мас/мас. протягом 4 годин при 105°C в стендовому скляному реакторі із зворотною течією і механічним перемішуванням. Після промивання, фільтрування і сушіння витягували 335г проміжного концентрату (хімічний склад показаний в таблиці 2). У кінці вилугуваний продукт проходив через лабораторний сепаратор (валковий з рідкісноземельним постійним магнітом, з високим градієнтом і напруженістю поля 20000 Гаус). Немагнітна фракція, отримана в ході даної

кінцевої магнітної сепарації маса 318г і хімічний склад, показаний в таблиці 2, є кінцевим продуктом. Магнітну фракцію масою 17г викидають. Використання суміші фториду натрію і аморфного діоксиду кремнію на стадії окислення і використання різкого охолодження окисленого продукту у воді забезпечили значне зниження вмістів урану і торію в кінцевому продукті. Однак кінцевий концентрат демонстрував відносно високий вміст діо-

ксиду кремнію, з витікаючим звідси зниженням якості  $\text{TiO}_2$ . Дана проблема може бути вирішена шляхом проведення другого вилуговування хлористоводневою кислотою (після окислення) з фторидом натрію з тим, щоб збільшити розчинність багаторадіонуклідами склоподібної фази за допомогою впливу іона  $\text{F}^-$ , що генерується під час вилуговування. Даний факт буде проілюстрований в прикладі 3 нижче.

Таблиця 2

Приклад 2 - Вмісти (мас. %) основних елементів на різних стадіях способу концентрування

| Матеріал                | (1)   | (2)   | (3)   | (4)   | (5)   | (6)   |
|-------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Маса, г                 | 1000  | 658   | 628   | 414   | 335   | 318   |
| $\text{TiO}_2$          | 51,60 | 65,60 | 66,40 | 83,20 | 84,50 | 88,20 |
| Fe (загалом)            | 18,40 | 10,90 | 11,60 | 9,28  | 7,81  | 3,32  |
| $\text{Al}_2\text{O}_3$ | 5,74  | 2,20  | 2,00  | 0,60  | <0,15 | <0,15 |
| CaO                     | 1,05  | 1,07  | 0,89  | 0,33  | 0,10  | 0,10  |
| $\text{P}_2\text{O}_5$  | 4,85  | 4,34  | 4,18  | 3,35  | 0,62  | 0,68  |
| $\text{SiO}_2$          | 0,86  | 0,84  | 0,35  | 0,77  | 3,99  | 4,43  |
| $\text{Nb}_2\text{O}_5$ | 0,71  | 0,83  | 0,82  | 1,36  | 1,27  | 1,46  |
| $\text{ZrO}_2$          | 0,41  | 0,75  | 0,79  | 1,12  | 0,97  | 1,12  |
| U (ч/млн)               | >150  | >150  | >150  | >150  | 58    | 62    |
| Th (ч/млн)              | >500  | 466   | 482   | 236   | 73    | 53    |

- (1) - отриманий механічним збагаченням концентрат
- (2) - концентрат після магнітної сепарації в слабкому полі
- (3) - концентрат після магнітної сепарації в сильному полі
- (4) - концентрат після першого вилуговування  $\text{HCl}$
- (5) - концентрат після другого вилуговування  $\text{HCl}$
- (6) - кінцевий концентрат

ПРИКЛАД 3 - Зразок масою 1000г такого ж отриманого механічним збагаченням концентрату анатазу, як і у вищезгаданих прикладах 1 і 2, піддавали ідентичній послідовності індивідуальних операцій, описаних в прикладі 2, а саме: випаленню на повітрі (30 хвилин) і відновленню воднем (5 хвилин) в псевдозрідженому шарі при  $500^\circ\text{C}$ , вологій магнітній сепарації в слабкому полі, сухій магнітній сепарації в сильному полі і вилуговуванню 25% мас/мас, хлористоводневою кислотою при  $105^\circ\text{C}$  протягом 4 годин, причому всі ці операції проводили в лабораторному масштабі. Після вилуговування, промивання, фільтрування і сушіння витягували 410г проміжного концентрату (хімічний склад показаний в таблиці 3). Потім вилугований продукт змішували з 6,7 частинами фториду натрію і 3,3 частинами аморфного діоксиду кремнію, згодом піддавали випаленню в лабораторній горизонтальній обертовій печі з безперервним потоком повітря при  $1100^\circ\text{C}$  протягом 60 хвилин. Окислену руду швидко охолоджували у воді і вилуговували 25% мас./мас.  $\text{HCl}$  в присутності фториду натрію (кількість дорівнює 40г  $\text{NaF}$  на літр вилуговуючого розчину) при відношенні тверда речовина/рідина 1/2 мас/мас, протягом 4 годин при  $105^\circ\text{C}$  в стендо-

вому скляному реакторі із зворотною течією і механічним перемішуванням. Після промивання, фільтрування і сушіння витягували 323г проміжного концентрату (хімічний склад показаний в таблиці 3). У кінці вилугований продукт проходив через лабораторний сепаратор (валковий з рідкісноземельним постійним магнітом, високим градієнтом і напруженістю поля 20000 Гаус). Отримана в результаті немагнітна фракція (з масою 312г і хімічним складом, показаним в таблиці 3) є кінцевим продуктом. Магнітну фракцію масою 11г направляли у відходи. Використання суміші фториду натрію і аморфного діоксиду кремнію при окисненні і швидке охолодження окисленого продукту у воді, плюс додання фториду натрію під час другого вилуговування  $\text{HCl}$ , давали можливість отримати кінцевий продукт з високою якістю  $\text{TiO}_2$  і низькими вмістами домішок, які є шкідливими для хлоридного способу виробництва пігментів на основі діоксиду титану. Крім того, кількості радіонуклідів в даному продукті відповідають екологічним стандартам, які стосуються використання вихідних матеріалів і скидання відходів і встановленим в цей час у всьому світі відносно промисловості по виробництву пігментів на основі діоксиду титану.

Таблиця 3

Приклад 3 - Вмісти (мас. %) основних елементів на різних стадіях способу концентрування

| Матеріал                       | (1)   | (2)   | (3)   | (4)   | (5)   | (6)   |
|--------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Маса, г                        | 1000  | 661   | 627   | 410   | 323   | 312   |
| TiO <sub>2</sub>               | 51,60 | 65,60 | 66,40 | 83,20 | 91,00 | 92,40 |
| Fe (загалом)                   | 18,40 | 10,90 | 11,60 | 5,13  | 2,40  | 2,39  |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 5,74  | 2,20  | 2,00  | 0,60  | 0,25  | 0,24  |
| CaO                            | 1,05  | 1,07  | 0,89  | 0,33  | 0,09  | 0,08  |
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>  | 4,85  | 4,34  | 4,18  | 3,35  | 2,00  | 1,23  |
| SiO <sub>2</sub>               | 0,86  | 0,84  | 0,35  | 0,77  | 0,55  | 0,51  |
| Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | 0,71  | 0,83  | 0,82  | 1,36  | 1,49  | 1,50  |
| ZrO <sub>2</sub>               | 0,41  | 0,75  | 0,79  | 1,12  | 1,30  | 1,45  |
| U (ч/млн)                      | >150  | >150  | >150  | >50   | 55    | 52    |
| Th (ч/млн)                     | >500  | 466   | 482   | 236   | 57    | 50    |

- 1) - отриманий механічним збагаченням концентрат
- (2) - концентрат після магнітної сепарації в слабкому полі
- (3) - концентрат після магнітної сепарації в сильному полі
- (4) - концентрат після першого вилуговування HCl
- (5) - концентрат після другого вилуговування HCl
- (6) - кінцевий концентрат

ПРИКЛАД 4 - Зразок масою 1000кг такого ж отриманого механічним збагаченням концентрату анатазу з прикладів 1, 2 і 3 з хімічним складом, показаним в таблиці 4 нижче, піддавали, в різних завантаженнях, послідовним стадіям випалення на повітрі (500°C протягом 30 хвилин) і відновлення воднем (500°C протягом 5 хвилин). Обидві ці операції проводили в одному і том же реакторі напівпромислового масштабу з псевдозрідженим шаром, здатному переробити аж до 50кг руди за одне завантаження. В кожному завантаженні відновлену руду охолоджували в потоці азоту в реакторі з псевдозрідженим шаром з тим, щоб уникнути повторного окислення оксидів заліза, які утворюються під час відновлення. У кінці даної стадії витягували 945кг відновленої руди, а потім її піддавали вологій обробці в барабанному магнітному сепараторі з постійним магнітом в напівпромисловому масштабі при напруженості магнітного поля 800 Гаус. На даній стадії отримували 670кг немагнітного матеріалу (хімічний склад показаний в таблиці 4), в той час як 275кг магнітного продукту направляли у відходи. Немагнітну фракцію піддавали магнітній сепарації в сильному полі з високим градієнтом в напівпромисловому барабанному сепараторі з рідкісноземельним постійним магнітом, здатному переробити аж до 1,5 тонн руди в годину. Дану операцію здійснювали в сухому стані при напруженості магнітного поля 20000 Гаус. У результаті отримували 630кг магнітного концентрату і 40кг немагнітних відходів. Магнітний концентрат піддавали вилуговуванню хлористоводневою кислотою в напівпромисловій вилуговуючій колоні висотою 1200мм з трьома циліндричними секціями (діаметри 305мм, 255мм і 200мм), здатною переробити 40кг руди за одне завантаження. Експериментальні умови вилуговування були наступними: час вилуговування 4 години, температура в діапазоні від 100°C до 105°C в середній частині колоні і 25% мас/мас, вилуговуючий розчин HCl. У кінці

кожного завантаження руду ґрунтовно промивали водою в самій колоні, причому промивну воду видаляли у відходи. Потім вилуговану руду вивантажували вручну через кришку колоні. В результаті даної операції витягували 422кг концентрату (хімічний склад показаний в таблиці 4). Потім з цією масою концентрату змішували 55кг фториду натрію і 30кг аморфного діоксиду кремнію, і отриману суміш окисляли в горизонтальній обертовій печі напівпромислового масштабу. Дана піч (внутрішній діаметр 50см, довжина 8м) має зовнішній кожух з вуглецевої сталі, внутрішню футерівку з вогнетривкої цегли і нагрівання за допомогою згоряння дизельного палива. Умови проведення операції окислення були наступними: температура від 1050°C до 1100°C і час перебування руди 75 хвилин. На виході з печі обпалений продукт вивантажували в приймачі з водою кімнатної температури, щоб таким чином сприяти термоудару руди. В результаті даної операції витягували 400кг окисленої руди, і потім її піддавали другому вилуговуванню хлористоводневою кислотою. Дана операція мала місце в тій же самій, вказаній раніше, напівпромисловій вилуговуючій колоні при наступних умовах: тривалість 4 години, температура суспензії від 100°C до 105°C, 25% мас/мас. HCl з доданням у вилуговуючий розчин 40г на літр фториду натрію. Як і у випадку першого вилуговування, в кінці кожного завантаження вилуговану руду ґрунтовно промивали водою. У результаті витягували 325кг вилугованого концентрату (хімічний склад показаний в таблиці 4). Нарешті, матеріал з другого вилуговування HCl обробляли в напівпромисловому сухому магнітному сепараторі (валковий з рідкісноземельним постійним магнітом, високим градієнтом і напруженістю магнітного поля 20000 Гаус), здатному переробити аж до 0,5 тонн руди в годину. Витягували в загальному 302кг немагнітного продукту і 23кг магнітних відходів. Немагнітний матеріал

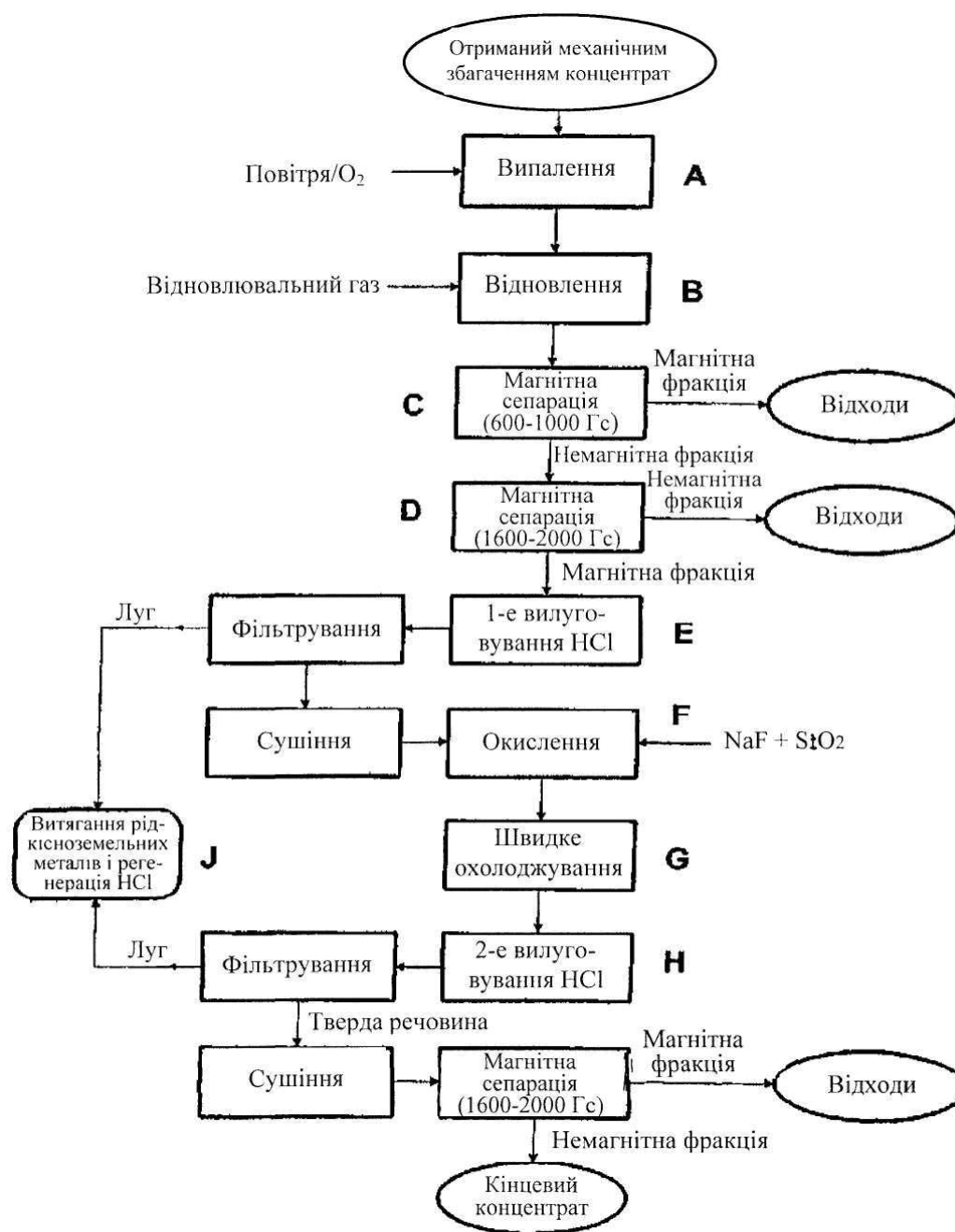
(склад проілюстрований в таблиці 4) являє собою кінцевий продукт.

Таблиця 4

Приклад 4 - Вмісти (мас. %) основних елементів на різних стадіях способу концентрування

| Матеріал                       | (1)   | (2)   | (3)   | (4)   | (5)   | (6)   |
|--------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Маса, кг                       | 1000  | 670   | 630   | 422   | 325   | 302   |
| TiO <sub>2</sub>               | 51,60 | 63,72 | 64,00 | 82,50 | 93,00 | 94,00 |
| Fe (загалом)                   | 18,40 | 11,50 | 12,00 | 4,83  | 2,15  | 1,97  |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 5,74  | 2,41  | 2,44  | 0,68  | 0,25  | 0,24  |
| CaO                            | 1,05  | 1,08  | 0,91  | 0,29  | 0,12  | 0,08  |
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>  | 4,85  | 4,46  | 4,27  | 2,95  | 0,56  | 0,34  |
| SiO <sub>2</sub>               | 0,86  | 0,88  | 0,53  | 0,82  | 0,52  | 0,50  |
| Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | 0,71  | 0,84  | 0,83  | 1,35  | 1,49  | 1,49  |
| ZrO <sub>2</sub>               | 0,41  | 0,84  | 0,83  | 1,00  | 1,19  | 0,91  |
| U (ч/млн)                      | >150  | >150  | >150  | >150  | 79    | 46    |
| Th (ч/млн)                     | >500  | 425   | 430   | 232   | 90    | 44    |

- (1) - отриманий механічним збагаченням концентрат
- (2) - концентрат після магнітної сепарації в слабкому полі
- (3) - концентрат після магнітної сепарації в сильному полі
- (4) - концентрат після першого вилуговування HCl
- (5) - концентрат після другого вилуговування HCl
- (6) - кінцевий концентрат



Фіг.