



**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2013153656/02, 03.12.2013

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
03.12.2013

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 03.12.2013

(45) Опубликовано: 10.04.2015 Бюл. № 10

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: RU 2324653 С2, 20.05.2008. RU 2313489 С2, 27.12.2007. RU 2309122 С2, 27.10.2007. WO 2004043862 А1, 27.05.2004. US 4729881 А, 08.03.1988. US 3375060 А, 26.03.1968. WO 2004044253 А2, 27.05.2004. US 2162323 А, 13.06.1939. GB1252081 А,, 03.11.1971

Адрес для переписки:

620002, г.Екатеринбург, К-2, ул. Мира, 19, УрФУ,
Центр интеллектуальной собственности, Маркс
Т.В.

(72) Автор(ы):

Самойлов Валерий Иванович (KZ),
Зеленин Виктор Иванович (RU),
Оналбаева Жанар Сагидолдиновна (KZ),
Куленова Наталья Анатольевна (KZ),
Борсук Александр Николаевич (KZ)

(73) Патентообладатель(и):

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

(54) СПОСОБ ПЕРЕРАБОТКИ СМЕСИ БЕРИЛЛИЕВЫХ КОНЦЕНТРАТОВ

(57) Реферат:

Изобретение относится к переработке бериллийсодержащих рудных концентратов до гидроксида бериллия. Способ включает активацию смеси, сульфатизацию активированной смеси серной кислотой, выщелачивание сульфатизированной смеси, разделение пульпы выщелачивания на раствор сульфата бериллия и кек, осаждение гидроксида бериллия из раствора. При этом активацию смеси выполняют путем ее измельчения до получения рентгеноаморфного продукта с крупностью частиц менее 5 мкм.

Активированную смесь сульфатизируют в течение 45 мин при температуре 100÷110°С с непрерывным механическим удалением продуктов реакции с поверхности частиц смеси растиранием и последующим проведением выдержки не менее 2 ч при температуре 280÷300°С. Техническим результатом является повышение извлечения бериллия в черновой гидроксид бериллия и исключение использования дорогостоящего реагента при активации концентратов. 2 табл., 1 пр.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(19) **RU** (11) **2 546 945**⁽¹³⁾ **C1**

(51) Int. Cl.
C22B 35/00 (2006.01)
C22B 3/08 (2006.01)

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21)(22) Application: 2013153656/02, 03.12.2013

(24) Effective date for property rights:
03.12.2013

Priority:

(22) Date of filing: 03.12.2013

(45) Date of publication: 10.04.2015 Bull. № 10

Mail address:

620002, g.Ekaterinburg, K-2, ul. Mira, 19, UrFU,
Tsentr intellektual'noj sobstvennosti, Marks T.V.

(72) Inventor(s):

**Samojlov Valerij Ivanovich (KZ),
Zelenin Viktor Ivanovich (RU),
Onalbaeva Zhanar Sagidoldinovna (KZ),
Kulnova Natal'ja Anatol'evna (KZ),
Borsuk Aleksandr Nikolaevich (KZ)**

(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 OF PROCESSING BERYLLIUM CONCENTRATE MIXTURE**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: method includes activation of mixture, sulphatisation of activated mixture with sulphuric acid, leaching of sulphatised mixture, separation of leaching pulp into solution of beryllium sulphate and cake, sedimentation of beryllium hydroxide from solution. Activation of mixture is carried out by its milling until X-ray amorphous product with size of particles smaller than 5 mcm is obtained. Activated

mixture is sulphatised for 45 min at temperature 100÷110°C with constant mechanical removal of reaction products from the surface of mixture particles by grinding and further carrying out exposure for not less than 2 h at temperature 280÷300°C.

EFFECT: increase of beryllium extraction into coarse beryllium hydroxide and exclusion of application of expensive reagent in activation of concentrates.

2 tbl, 1 ex

R U
2 5 4 6 9 4 5
C 1

R U
2 5 4 6 9 4 5
C 1

Изобретение может быть использовано при переработке бериллийсодержащих рудных концентратов до гидроксида бериллия.

Основными промышленными источниками бериллия являются берилловые и берtrandит-фенакит-флюоритовые концентраты (БК и БФФК) [1], в которых содержатся порядка 2% масс. и 4% масс. бериллия соответственно в виде берилла $[\text{Be}_3\text{Al}_2(\text{Si}_6\text{O}_{18})]$, берtrandита $[\text{Be}_4(\text{Si}_2\text{O}_7)(\text{OH})_2]$ и фенакита $[\text{Be}_2(\text{SiO}_4)]$. БК и БФФК содержат также минералы пустой породы: флюорит - CaF_2 , кварц - SiO_2 и др.

Известен способ извлечения бериллия из БК [2], принятый за аналог, включающий активацию БК путем его измельчения до получения рентгеноаморфного продукта с крупностью частиц менее 5 мкм. Активированный концентрат сульфатизируют 93%-ной серной кислотой не менее 0,5 ч при температуре $95\div 105^\circ\text{C}$ с непрерывным механическим удалением продуктов реакции с поверхности частиц концентрата и затем не менее 1,5 ч при температуре $250\div 300^\circ\text{C}$. Сульфатизированный продукт выщелачивают водой. Пульпу выщелачивания нейтрализуют раствором аммиака до pH 3,5 и фильтруют. Кек промывают от сульфата бериллия водой, подкисленной серной кислотой. Пульпу промывки разделяют на промывной раствор и отвальный кек. Извлечение бериллия из концентрата в раствор при этом составляет 95% масс.

Недостатком способа-аналога является то, что он может быть использован только для переработки БК и не предусматривает возможности совместной переработки БК с БФФК.

Для переработки бериллийсодержащих концентратов используется также способ [3], принятый за аналог, который включает активацию БФФК путем его измельчения до крупности менее 9 мкм и последующую обработку измельченного сырья 93%-ной серной кислотой при температуре $250\div 300^\circ\text{C}$ в течение 30 мин. Образующийся при этом газообразный фторид кремния абсорбируют с получением кремнефтористо-водородной кислоты; на стадии сульфатизации полнота удаления фтора из БФФК в газовую фазу составляет $88\div 90\%$. Сульфатизированный продукт выщелачивают водой. Сернокислую пульпу со стадии выщелачивания нейтрализуют раствором аммиака до pH 3,5 и фильтруют. Отфильтрованный кек промывают от сульфата бериллия водой, подкисленной серной кислотой. Из раствора сульфата бериллия осаждают черновой гидроксид бериллия путем нейтрализации данного раствора раствором аммиака. Согласно заявляемому способу обеспечивается извлечение бериллия из концентрата в раствор $98\div 99\%$, а полнота осаждения бериллия в черновой гидроксид составляет 99,5%. Таким образом, извлечение бериллия из БФФК в черновой гидроксид бериллия находится в пределах $97,5\div 98,5\%$.

Недостатком данного способа-аналога является то, что он может быть использован только для переработки БФФК и не предусматривает возможности совместной переработки БФФК с БК.

Наиболее близким по совокупности признаков к заявляемому изобретению является способ совместной переработки БК и БФФК, основанный на активации их смеси, путем ее плавления с кальцинированной содой [1].

Согласно данному способу, принятому за прототип, БК, БФФК и соду смешивают с получением массового соотношения $\text{SiO}_2:(\text{CaO}+\text{Na}_2\text{O})$ в шихте, равного 1,1÷1,3 (добавка дорогостоящей соды при этом составляет 5÷10% к массе смеси БК с БФФК.)

Приготовленную шихту плавят при температуре 1350°C в течение 30 мин, плав гранулируют водой, гранулят подвергают мокрому измельчению до крупности менее 150 мкм, полученную водно-гранулятную пульпу сгущают и проводят ее сульфатизацию

серной кислотой при 120°C. Далее сульфат бериллия выщелачивают из сульфатной массы водой. Описанный способ совместной переработки бериллиевых концентратов обеспечивает извлечение бериллия из гранулята в сернокислый раствор на 97-99%. При проведении сульфатизации гранулята по способу-прототипу фтор, содержащийся в грануляте, не удаляется из него и практически полностью остается в составе сульфатизированного гранулята. После выщелачивания сульфатизированного гранулята фтор, содержащийся в нем, целиком извлекается в раствор сульфата бериллия.

При переработке полученного таким образом раствора сульфата бериллия до черного гидроксида бериллия (по способу-аналогу) не достигается высокой полноты осаждения бериллия в гидроксид. Причиной тому является образование водорастворимых фторбериллата аммония и фторбериллата натрия в сульфатном растворе. Указанные фторбериллаты являются прочными водорастворимыми соединениями бериллия, из которых в процессе нейтрализации сульфатного раствора раствором аммиака не удается с достаточной полнотой осадить бериллий в его черновой гидроксид.

Способ-прототип в отличие от способов-аналогов позволяет осуществлять совместную переработку БК с БФФК. Вместе с тем, способ-прототип не лишен недостатков. В частности, недостатком способа-прототипа является неполнота осаждения бериллия в черновой гидроксид вследствие высокого содержания фтора в исходном БФФК. Другой недостаток способа-прототипа заключается в том, что при его реализации безвозвратно теряется весь фтор, содержащийся в БФФК (фтор вместе с бериллием извлекается в сульфатный раствор из гранулята на стадии его сульфатизации и далее сбрасывается в отвал с маточным раствором со стадии осаждения черного гидроксида бериллия). Кроме того, способ-прототип требует использования дорогостоящей кальцинированной соды при плавке смеси БК с БФФК.

Задачей заявляемого изобретения является разработка способа переработки смеси БК с БФФК, обеспечивающего: 1) переработку указанной смеси без использования дорогостоящей кальцинированной соды; 2) утилизацию фтора из данной смеси.

Сущность заявляемого способа переработки смеси бериллиевых концентратов заключается в том, что в отличие от известного способа-прототипа, включающего активацию смеси, сульфатизацию активированной смеси серной кислотой, выщелачивание сульфатизированной смеси, разделение пульпы выщелачивания на раствор сульфата бериллия и кек, осаждение гидроксида бериллия из раствора, согласно заявляемому изобретению активацию смеси выполняют путем ее измельчения до получения рентгеноаморфного продукта с крупностью частиц менее 5 мкм, активированную смесь сульфатизируют в течение 45 мин при температуре 100÷110°C с непрерывным механическим удалением продуктов реакции с поверхности частиц активированной смеси и затем не менее 2 ч при температуре 280÷300°C.

Решение поставленной задачи и достижение соответствующих технических результатов обеспечиваются тем, что в известном способе переработки смеси бериллиевых концентратов, включающем активацию смеси, сульфатизацию активированной смеси серной кислотой, выщелачивание сульфатизированной смеси, разделение пульпы выщелачивания на раствор сульфата бериллия и кек, осаждение гидроксида бериллия из раствора, согласно заявляемому изобретению активацию смеси выполняют путем ее измельчения до получения рентгеноаморфного продукта с крупностью частиц менее 5 мкм, активированную смесь сульфатизируют в течение 45 мин при температуре 100÷110°C с непрерывным механическим удалением продуктов реакции с поверхности частиц активированной смеси и затем не менее 2 ч при

температуре $280\div 300^{\circ}\text{C}$.

Согласно заявляемому способу в процессе активации смеси БК с БФФК путем ее измельчения происходит разрушение кристаллических решеток и увеличение удельной поверхности содержащихся в ней минералов (механоактивация минералов), что повышает их химическую активность и обеспечивает в дальнейшем возможность глубокого вскрытия активированной таким образом смеси концентратов 93%-ной серной кислотой при температуре $280\div 300^{\circ}\text{C}$, с образованием водорастворимого сульфата бериллия и газообразного фторида кремния. Газообразный фторид кремния выводится из зоны реакции и утилизируется в отдельном аппарате в виде кремнефтористоводородной кислоты. За счет обесфторивания смеси концентратов в процессе ее вскрытия серной кислотой на операции выщелачивания обеспечивается получение раствора сульфата бериллия с низким содержанием фтора, что позволяет в дальнейшем повысить полноту осаждения бериллия из сульфатного раствора в гидроксид бериллия. За счет повышения извлечения бериллия из раствора в гидроксид заявляемый способ позволяет повысить извлечение бериллия из смеси БК с БФФК в гидроксид бериллия.

Пример осуществления способа

Заявляемый способ осуществляют путем приготовления смеси БК и БФФК, массовое соотношение которых в смеси составляет 1:3,4. Химический состав использованных БК и БФФК представлен в табл.1.

Таблица 1 – Содержание компонентов в БК и БФФК, масс. %

Наименование концентрата	Be	SiO ₂	CaO	F
БК	2	55	1	1
БФФК	4	25	30	10

Навеску полученной смеси БК и БФФК массой 50 г, содержащую 1,77 г бериллия, измельчают (механоактивируют) в планетарной мельнице с получением рентгеноаморфного продукта. Сухую измельченную смесь обрабатывают 93%-ной серной кислотой с расходом кислоты 0,8 мл на 1 г смеси. Полученную реакционную массу сульфатизируют, выдерживая смесь вначале 45 мин при температуре $100\div 110^{\circ}\text{C}$ (непрерывно растирая пестиком), затем не менее 2 ч при температуре $280\div 300^{\circ}\text{C}$. При этом газообразный фторид кремния абсорбируют в отдельном аппарате с получением кремнефтористоводородной кислоты.

В процессе сернокислотного вскрытия активированной смеси концентратов расход серной кислоты, растирание реакционной массы, температурный режим и длительность данного процесса назначают исходя из получения требуемой полноты вскрытия смеси концентратов.

Сульфатизированный продукт выщелачивают водой при Т:Ж=1:5 (по исходной смеси) при температуре $95\div 100^{\circ}\text{C}$ в течение 20 мин. Сернокислую пульпу с операции выщелачивания нейтрализуют 8÷10%-ным раствором аммиака до рН 3,5, после чего фильтруют. Полученный после фильтрования кек подвергают двукратной фильтро-репульпационной отмывке водным раствором сульфата аммония, подкисленным серной кислотой до рН 3,5 при Т:Ж=1:7 (по исходной смеси), температуре $80\div 90^{\circ}\text{C}$ в течение 15 мин. Отмытый кек сушат до постоянного веса, анализируют на содержание бериллия, после чего по остаточному количеству бериллия в кеке определяют полноту извлечения бериллия из концентрата. Из сульфатного раствора раствором аммиака осаждают черновой гидроксид бериллия.

Для сравнения с заявляемым изобретением получают сульфатизированный продукт

по способу-прототипу. С этой целью готовят смесь БК и БФФК из расчета получения массового соотношения в смеси 1:(3,1÷3,7), содержащую 1,76÷1,78 г бериллия в навеске. К приготовленной смеси добавляют карбонат натрия, полученную шихту загружают в графитовый тигель и плавят при температуре 1350°C в течение 30 мин. Расплав сливают в холодную воду (температура воды 15°C), полученные гранулы высушивают и измельчают. Измельченный плав распульповывают в воде при соотношении Т:Ж=1:1. В полученную пульпу добавляют 93%-ную серную кислоту из расчета 0,8 мл кислоты на 1 г гранулята, образовавшуюся реакционную массу выдерживают в течение 5 мин при температуре 120°C. Переработку полученного таким образом сульфатизированного продукта выполняют аналогично переработке сульфатизированного продукта по заявляемому изобретению.

В табл.2 приведены результаты реализации заявляемого способа и, для сравнения, способа-прототипа.

Из данных, представленных в табл.2, следует, что использование заявляемого способа в сравнении со способом-прототипом, позволяет на стадии сульфатизации смеси БК с БФФК обесфторивать ее на 98,5% (пример 1, табл.2) за счет извлечения фтора в виде газообразного фторида кремния. После абсорбции фторида кремния в отдельном аппарате может быть получена кремнефтористоводородная кислота. За счет удаления из смеси концентратов фтора и части кремния происходит его обогащение бериллием на 11%. Для сравнения, способ-прототип позволяет утилизировать лишь 6% фтора, содержащегося в смеси БК с БФФК (примеры 3, 4, табл.2).

Кроме того, в заявляемом способе, по сравнению со способом-прототипом, при подготовке шихты не используется дорогостоящая кальцинированная сода, добавка которой, по способу-прототипу, достигает 10% к массе смеси БК с БФФК (примечание 2 и 3, табл.2).

Как видно из табл.2, использование заявляемого способа обеспечивает максимальное извлечение бериллия из смеси БК с БФФК в черновой гидроксид бериллия, достигаемое по способу-прототипу, т.е. 96% (примеры 1, 3 и 4, табл.2).

Таблица 2 – Сравнительные показатели процессов переработки бериллийсодержащих концентратов до технического гидроксида бериллия по заявляемому способу и способу-прототипу

№ примера	Способ реализации	Крупность частиц смеси концентратов (гранулята) перед сульфатизацией, мкм	Содержание в исходных концентратах, смеси концентратов, г		Содержание F в сульфатной массе (грануляте), г	Содержание бериллия, г			Полнота удаления фтора в газовую фазу по сульфатной массе (грануляту), %	Извлечение бериллия из сырья в сульфатный раствор (по потерям бериллия с кеком), %	Полнота осаждения Ве из сульфатного раствора в черновой Ве(ОН) ₂ (по гидроксиду), %	Сквозное извлечение из смеси БК и БФФК в черновой Ве(ОН) ₂ , %
			Ве	F		сульфатный раствор	отваль-ный кек	черновой Ве(ОН) ₂				
1	Заявляемый способ	-5	1,77	3,97	0,06	1,71	0,06	1,70	98,5	96,5	99,5	96,0
2		-10	1,77	3,97	0,08	1,68	0,09	1,66	98,0	95,0	99,1	94,1
3*	Способ-прототип	(-150)	1,76	3,90	3,67	1,71	0,05	1,66	6	97,0	97,4	94,5
4**		(-150)	1,79	4,00	3,76	1,77	0,02	1,72	6	99,0	97,0	96,0

Примечание: 1 - в опытах 1 и 2 массовое соотношение БК:БФФК = 1:3,4;

2* - массовое соотношение SiO₂:(CaO+Na₂O) в проплавляемой шихте составляет 1,3, а расход кальцинированной соды при приготовлении шихты составляет 5 % к массе смеси БК с БФФК (массовое соотношение БК:БФФК = 1:3,1);

3** - массовое соотношение SiO₂:(CaO+Na₂O) в проплавляемой шихте составляет 1,1, а расход кальцинированной соды при приготовлении шихты составляет 10 % к массе смеси БК с БФФК (массовое соотношение БК:БФФК = 1:3,7).

Источники информации

1. Журкова З.А., Матясова В.Е., Матясов Н.Г., Самойлов В.И. Способ извлечения бериллия из бериллийсодержащих концентратов. Патент РФ 2107742. 1998. Бюл. №9.
2. Аксютенко В.С., Кочнев В.В., Ошлаков С.П., Самойлов В.И., Сырнев Б.В., Франц Е.В., Цораева С.Г., Шахворостов Ю.В. Способ извлечения бериллия из берилловых

концентратов. Патент РФ 2313489. 2007. Бюл. №36.

3. Дьячков Б.А., Леваневский И.О., Переседов А.В., Романов В.А., Самойлов В.И., Сосунов Ю.М. Способ переработки берtrandит-фенакит-флюоритовых концентратов. Патент РФ 2324653. 2008. Бюл. №14.

5

Формула изобретения

Способ переработки смеси бериллиевых концентратов, включающий активацию смеси, состоящей из бериллового и берtrandит-фенакит-флюоритового концентратов, сульфатизацию активированной смеси серной кислотой, выщелачивание
10 сульфатизированной смеси, разделение пульпы выщелачивания на раствор сульфата бериллия и кек, осаждение гидроксида бериллия из раствора, отличающийся тем, что активацию смеси выполняют путем ее измельчения до получения рентгеноаморфного продукта с крупностью частиц менее 5 мкм, активированную смесь сульфатизируют в течение 45 мин при температуре $100\div 110^{\circ}\text{C}$ с непрерывным механическим удалением
15 продуктов реакции с поверхности частиц смеси растирианием и последующей выдержкой при температуре $280\div 300^{\circ}\text{C}$ не менее 2 ч.

20

25

30

35

40

45