

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ

(19) **RU** **2 350 562** ⁽¹¹⁾ ⁽¹³⁾ **C2**

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ
(51) МПК
[C01F 3/02 \(2006.01\)](#)

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

Статус: не действует (последнее изменение статуса: 07.02.2013)

(21)(22) Заявка: [2008104476/15](#), 05.02.2008(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
05.02.2008(43) Дата публикации заявки: 27.05.2008 Бюл. №
15(45) Опубликовано: [27.03.2009](#) Бюл. № 9

(56) Список документов, цитированных в отчете о
поиске: RU 2006129073 А, 10.12.2006. RU
2313489 С2, 27.12.2007. RU 2107742 С1,
27.03.1998. WO 2004043862 А1, 27.05.2004.
ДАРВИН Дж., БАДДЕРИ Дж. Бериллий. -
М.: Издательство иностранной
литературы, 1962, с.18-36.

Адрес для переписки:

620002, г.Екатеринбург, К-2, ул. Мира, 19,
ГОУ ВПО "УГТУ-УПИ имени первого
Президента России Б.Н. Ельцина", Центр
интеллектуальной собственности

(72) Автор(ы):

Зеленин Виктор Иванович (RU),
Самойлов Валерий Иванович (KZ),
Куленова Наталья Анатольевна (KZ),
Шерегада Зинаида Владимировна (KZ),
Жаглов Владимир Степанович (KZ),
Карташов Вадим Викторович (RU),
Денисова Эльмира Ивановна (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Государственное общеобразовательное
учреждение высшего профессионального
образования "Уральский государственный
технический университет-УПИ имени
первого Президента России Б.Н. Ельцина"
(RU)

(54) СПОСОБ ИЗВЛЕЧЕНИЯ БЕРИЛЛИЯ ИЗ БЕРИЛЛИЙСОДЕРЖАЩИХ КОНЦЕНТРАТОВ

(57) Реферат:

Изобретение относится к переработке бериллийсодержащих рудных концентратов с получением гидроксида бериллия. Способ извлечения бериллия из бериллийсодержащих концентратов включает активацию концентрата, сульфатизацию активированного концентрата серной кислотой, водное выщелачивание сульфатизированного материала, разделение пульпы выщелачивания на раствор сульфата бериллия и осадок, осаждение гидроксида бериллия из раствора сульфата бериллия. Активацию концентрата выполняют путем его измельчения до крупности менее 45 мкм, а сульфатизацию активированного концентрата серной кислотой проводят в течение 1,5÷2,0 ч при непрерывном механическом удалении продуктов реакции с поверхности частиц концентрата. В качестве бериллийсодержащего концентрата используют бертрандит-фенакит-флюоритовый концентрат. Изобретение позволяет сократить затраты на измельчение и повысить степень обесфторивания концентрата при обеспечении высокой степени извлечения бериллия в водорастворимый сульфат и гидроксид. 1 табл.

Изобретение относится к металлургии, в частности к переработке бериллийсодержащих рудных концентратов до гидроксида бериллия.

Известен способ переработки концентрата берtrandит-фенакит-флюоритового с концентратом берилловым, содержащих ~4 мас.% и ~2 мас.% бериллия соответственно, основанный на плавлении смеси указанных концентратов с содой [см. Журкова З.А, Матясова В.Е., Матясов Н.Г., Самойлов В.И. Способ извлечения бериллия из бериллийсодержащих концентратов. А.с. 2107742. 1996]. Согласно данному способу, принятому за аналог, высокую химическую активность концентратов достигают тем, что концентраты смешивают с получением массового соотношения $\text{SiO}_2:\text{CaO}$ в их смеси, равного 1,4, в смесь концентратов добавляют карбонат натрия до получения массового соотношения $\text{SiO}_2:(\text{CaO}+\text{Na}_2\text{O})$ в шихте, равного 1,1÷1,3 (химическая активация). Приготовленную шихту плавят, плав гранулируют в воде, 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. Способ-аналог обеспечивает извлечение бериллия из гранулята в сернокислый раствор на 97-99 мас.%

Указанный способ не лишен недостатков, т.к. он:

- не обеспечивает утилизацию ценного компонента берtrandит-фенакит-флюоритового концентрата - фтора. Поэтому способу практически весь фтор, содержащийся в исходной шихте, извлекается вместе с бериллием в сульфатный раствор, что ведет к получению богатого по фтору раствора сульфата бериллия и снижает в дальнейшем полноту осаждения бериллия из указанного раствора в гидроксид бериллия нейтрализацией раствора аммиачной водой;

- требует проведения пятистадийной дорогостоящей подготовки концентратов к сернокислотному вскрытию, включающей шихтовку берtrandит-фенакит-флюоритового концентрата с берилловым концентратом и кальцинированной содой в заданном соотношении, плавку шихты, грануляцию плава, измельчение гранулята, приготовление водной пульпы измельченного гранулята с заданным соотношением Т:Ж.

Наиболее близким к заявляемому изобретению по совокупности сходных признаков является способ переработки берtrandит-фенакит-флюоритового концентрата, основанный на механоактивации концентрата и последующей сульфатизации продукта механоактивации серной кислотой [см. Дьячков Б.А. и др. Способ переработки берtrandит-фенакит-флюоритового концентрата: Заявка на изобрет. 2006129073 от 14.02.06. // Изобретения. Полезные модели: Офиц. бюлл. - М., 2006. - №34. - С.35].

Согласно способу-прототипу в процессе одностадийной активации берtrandит-фенакит-флюоритового концентрата путем его измельчения до крупности - 9 мкм происходит разрушение кристаллических решеток и увеличение удельной поверхности, содержащихся в нем минералов (механоактивация минералов), что повышает их химическую активность и обеспечивает в дальнейшем возможность глубокого вскрытия активированных таким образом берtrandита и фенакита 93%-ной серной кислотой при 250÷300°C за 30 мин с образованием водорастворимого сульфата бериллия и газообразных фтористого водорода и фтористого кремния. Образующийся в процессе сульфатизации фтористый водород интенсифицирует вскрытие активированных берtrandита и фенакита, т.к. взаимодействует с ними с образованием газообразного фтористого кремния и фтористого бериллия, который, в свою очередь, взаимодействует с серной кислотой с образованием сульфата бериллия и газообразного фтористого водорода. Газообразные фтористый водород и фтористый кремний выводится из зоны реакции и утилизируется в отдельном аппарате в виде кремнефтористоводородной кислоты.

Недостатками способа-прототипа являются необходимость энергоемкого сверхтонкого помола концентрата, недостаточно высокая степень обесфторивания концентрата и, как следствие, недостаточная полнота осаждения гидроксида бериллия из сульфатного раствора. Кроме того, способ-прототип характеризуется высоким расходом раствора аммиака на стадии нейтрализации сульфатного раствора, что связано с высоким содержанием серной кислоты в пульпе выщелачивания.

Задачей, на решение которой направлено заявляемое изобретение, является выбор условий переработки берtrandит-фенакит-флюоритового концентрата, обеспечивающих при высокой степени извлечения бериллия в водорастворимый сульфат и гидроксид, сокращение затрат на измельчение, более полную утилизацию содержащегося в концентрате фтора в виде кремнефтористоводородной кислоты, снижение расхода раствора аммиака при нейтрализации сульфатного раствора.

Сущность заявляемого способа извлечения бериллия из бериллийсодержащих концентратов заключается в том, что в отличие от известного способа-прототипа, включающего активацию концентрата, сульфатизацию активированного концентрата серной кислотой, водное выщелачивания сульфатизированного материала, разделение пульпы выщелачивания на раствор сульфата бериллия и осадок, осаждение гидроксида бериллия из раствора сульфата бериллия, согласно заявляемому способу активацию концентрата выполняют путем его измельчения до размеров зерен менее 45 мкм, а сульфатизацию активированного концентрата серной кислотой производят 1,5÷2,0 ч с непрерывным механическим удалением продуктов реакции с поверхности частиц концентрата.

Согласно заявляемому способу в процессе активации берtrandит-фенакит-флюоритового концентрата путем его измельчения до крупности менее 45 мкм происходит разрушение кристаллических решеток и увеличение удельной поверхности, содержащихся в нем минералов (механоактивация минералов), что повышает химическую активность берtrandита и фенакита. В процессе последующей механохимической обработки механоактивированного концентрата (его сульфатизации в течение 1,5÷2,0 ч с использованием серной кислоты и, например, мелющих тел) с поверхности частиц механоактивированных берtrandита и фенакита непрерывно удаляются продукты реакции сульфатизации (сульфат бериллия, коллоидный кремнезем и др.), что облегчает доступ молекул серной кислоты вглубь частиц механоактивированных берtrandита и фенакита. Механоактивация берtrandита и фенакита, последующая их сульфатизация в заявляемом режиме обеспечивают в дальнейшем возможность глубокого вскрытия активированного таким образом концентрата 93%-ной серной кислотой при 250÷300°C в течение 1,5÷2,0 ч, с образованием водорастворимого сульфата бериллия и газообразных фтористого водорода и фтористого кремния. За счет увеличения продолжительности сульфатизации в заявляемом способе по сравнению со способом-прототипом (с 30 мин до 1,5÷2,0 ч) увеличивается извлечение фтора в газовую фазу, что также способствует повышению полноты вскрытия минералов бериллия с образованием сульфата бериллия. Газообразные фтористый водород и фтористый кремний выводятся из зоны реакции и утилизируются в отдельном аппарате в виде кремнефтористоводородной кислоты, выпуск которой в заявляемом способе выше, чем в способе-прототипе. За счет более глубокого обезфторивания концентрата в процессе его сульфатизации по заявляемому способу, чем по способу-прототипу, на операции выщелачивания получают раствор сульфата бериллия с низким содержанием фтора, что позволяет в дальнейшем повысить полноту осаждения бериллия из сульфатного раствора в гидроксид бериллия нейтрализацией сульфатного раствора раствором аммиака. В процессе длительной сульфатизации по заявляемому способу (1,5÷2,0 ч) происходит частичное разложение избыточной серной кислоты, что позволяет получать пульпу на стадии выщелачивания с низким содержанием серной кислоты и за счет этого заметно снизить расход аммиачной воды на нейтрализацию данной пульпы в сравнении со способом-прототипом. Энергозатраты на измельчение в заявляемом способе заметно ниже, чем в способе-прототипе, т.к. в заявляемом способе требуемая тонина помола концентрата составляет - 45 мкм, а в способе-прототипе концентрат требуется измельчать гораздо тоньше - до крупности - 9 мкм.

Пример осуществления способа

Для реализации заявляемого способа используют берtrandит-фенакит-флюоритовый концентрат, содержащий 4 мас.% бериллия и 10 мас.% фтора, имеющий крупность - 180 мкм.

Сухие навески берtrandит-фенакит-флюоритового концентрата массой 50 г, содержащие 2 г бериллия и 5 г фтора, измельчают (механоактивируют) на виброистирателе до крупности менее 45 мкм. Измельченный концентрат обрабатывают 93%-ной серной кислотой из расчета 0,8 мл кислоты на 1 г концентрата. Полученную реакционную массу сульфатизируют, выдерживая смесь 1,5÷2,0 ч при 250÷300°C (непрерывно растирая реакционную массу пестиком). При этом газообразные фтористый водород и фтористый кремний абсорбируют в отдельном аппарате с получением кремнефтористоводородной кислоты. Сульфатизированный продукт выщелачивают водой при 90÷100°C, Т:Ж=1:5 (по исходному концентрату) в течение 20 мин. Сернокислую пульпу с операции выщелачивания нейтрализуют раствором аммиака до pH^{3,5} и фильтруют с получением кека и сульфатного раствора. Кек подвергают двукратной фильтро-репульпационной промывке от сульфата бериллия при 90÷100°C, Т:Ж=1:7 (по исходному концентрату) в течение 15 мин. По остаточному содержанию бериллия в кеке определяют степень извлечения бериллия. Из сульфатного раствора, взятого в

количестве 1 г по бериллию, раствором аммиака осаждают гидроксид бериллия при pH^{7,0}.

Для сравнения с заявляемым способом получают сульфатизированный материал по способу-прототипу. С этой целью сухие навески берtrandит-фенакит-флюоритового концентрата массой 50 г, содержащие 2 г бериллия и 5 г фтора, измельчают (механоактивируют) в планетарной мельнице до крупности менее 9 мкм. Измельченный концентрат обрабатывают 93%-ной серной кислотой из расчета 0,8 мл кислоты на 1 г концентрата. Полученную реакционную массу сульфатируют, выдерживая ее 30 мин при 250÷300°C. Образующиеся в ходе сульфатизации газообразные фтористый водород и фтористый кремний абсорбируют в отдельном аппарате с получением кремнефтористоводородной кислоты. Сульфатизированный продукт выщелачивают водой при 90÷100°C, T:Ж=1:5 (по исходному концентрату) 20 мин. Сернокислую пульпу с операции выщелачивания нейтрализуют раствором аммиака до pH^{3,5} и фильтруют с получением кека и сульфатного раствора. Кек подвергают двукратной фильтр-репульпационной промывке от сульфата бериллия при 90÷100°C, T:Ж=1:7 (по исходному концентрату) в течение 15 мин. По остаточному содержанию бериллия в кеке определяют полноту извлечения бериллия. Из сульфатного раствора, взятого в количестве 1 г по бериллию, раствором аммиака осаждают гидроксид бериллия при pH^{7,0}.

В таблице приведены результаты осуществления способа по заявляемому изобретению и, для сравнения, по способу-прототипу.

Из данных таблицы (примеры 1-14) следует, что при реализации заявляемого способа используют исходный концентрат и 3 партии концентрата, подвергнутых измельчению до заданной крупности. Результаты сульфатизации исходного концентрата и 3-х партий измельченного в течение заданного времени концентрата показывают, что при использовании концентрата, измельченного до размеров зерен - 45 мкм и сульфатизированного в течение 1,5÷2,0 ч (таблица, примеры 8 и 9), полнота его обесфторивания и степень извлечения бериллия из концентрата в водорастворимый сульфат составляют соответственно 94÷95 мас.% и 98÷99 мас.%. При сокращении продолжительности сульфатизации указанного концентрата до 0,5 ч (таблица, пример 7) полнота его обесфторивания и степень извлечения бериллия из концентрата в водорастворимый сульфат снижаются соответственно до 92 мас.% и до 95 мас.%. При увеличении продолжительности сульфатизации указанного концентрата до 3,0 ч (таблица, пример 10) полнота его обесфторивания и степень извлечения бериллия из концентрата в водорастворимый сульфат не повышаются, поэтому увеличение продолжительности сульфатизации концентрата более 2,0 ч экономически нецелесообразно. Как следует и данных таблицы, при продолжительности сульфатизации 1,5÷2,0 ч (примеры 8 и 9) содержание серной кислоты в пульпе выщелачивания составляет 15÷20 г/л и снижается незначительно при увеличении продолжительности сульфатизации до 3,0 ч (пример 10). Вместе с тем, при уменьшении продолжительности сульфатизации концентрата с 1,5÷2,0 ч (таблица, примеры 8 и 9) до 0,5 ч (таблица, примеры 7) содержание серной кислоты в получаемой пульпе выщелачивания возрастает с 15÷20 г/л до 30 г/л, что требует в дальнейшем повышенного расхода раствора аммиака для нейтрализации сульфатного раствора до pH^{7,0} с получением гидроксида бериллия. В заявляемом способе (таблица, примеры 8 и 9) за счет глубокого обесфторивания концентрата обеспечивается высокое извлечение бериллия из сульфатного раствора в гидроксид бериллия (99,9 мас.%) и высокий прямой выход бериллия из концентрата в гидроксид бериллия - 97,9÷98,9 мас.%.

Использование на сульфатизации не измельченного концентрата, имеющего крупность - 180 мкм (таблица, примеры 1-3), или недоизмельченного концентрата с крупностью - 90 мкм (таблица, примеры 4-6), ухудшает технологические показатели процесса, достигаемые при реализации заявляемого способа (таблица, примеры 8 и 9), снижая полноту обесфторивания концентрата и степень извлечения бериллия из концентрата в сульфатный раствор и гидроксид бериллия.

Если на сульфатизации используют переизмельченный концентрат (таблица, примеры 11-14), то это не улучшает технологических показателей процесса, достигаемых при реализации заявляемого способа (таблица, примеры 8 и 9), поэтому переизмельчение концентрата экономически нецелесообразно.

При переработке концентрата по способу-прототипу (таблица, примеры 15 и 16):

- извлечение бериллия из концентрата в гидроксид бериллия составляет 97,5÷98,5 мас.%, что соответствует извлечению, достигаемому в заявляемом способе - 97,9÷98,9 мас.% (таблица, примеры 8 и 9);

- полнота обесфторивания концентрата составляет всего 88÷90 мас.%, тогда как заявляемый способ (таблица, примеры 8 и 9) позволяет извлекать из концентрата в

кремнефтористоводородную кислоту 94÷95 мас.%) и на этой основе соответствующим образом увеличить выпуск указанной кислоты;

- пульпа выщелачивания содержит 30 г/л серной кислоты, а в заявляемом способе (таблица, примеры 8 и 9) содержание серной кислоты в пульпе выщелачивания находится на уровне 17,5 г/л, что позволяет сократить расход раствора аммиака при нейтрализации сульфатного раствора почти в 2 раза.

Кроме того, заявляемый способ (таблица, примеры 8 и 9) в отличие от способа-прототипа (таблица, примеры 15 и 16) не требует сверхтонкого измельчения концентрата перед его сульфатизацией и поэтому характеризуется более низкими энергозатратами на измельчение.

Таблица – Сравнительные показатели процессов переработки берtrandит-фенакит-флюоритового концентрата до гидроксида бериллия по заявляемому способу и способу – прототипу.

№ примера	Способ реализации	Крупность измельченного концентрата, взятого на сульфатизацию, мкм	Продолжительность сульфатизации, ч	Содержание F в сульфатизированном концентрате, г	Содержание H ₂ SO ₄ в пульпе выщелачивания, г/л	Содержание бериллия, г		Степень удаления F в газовую фазу, % масс. (по сульфатизированному концентрату)	Извлечение Ве из концентрата в раствор, % масс. [по кеку]	Извлечение Ве из сульфатного раствора в Ве(OH) ₂ , % масс. [по Ве(OH) ₂]	Извлечение Ве из концентрата в Ве(OH) ₂ , % масс.
						кек	Ве(OH) ₂				
1		без измельчения (<180)	1,5	0,45	20	0,14	0,995	91,0	93,0	99,5	92,5
2			2,0	0,40	15	0,10	0,996	92,0	95,0	99,6	94,6
3			3,0	0,35	14	0,08	0,997	93,0	96,0	99,7	95,7
4			1,5	0,35	20	0,10	0,997	93,0	95,0	99,7	94,7
5		<90	2,0	0,30	15	0,08	0,999	94,0	96,0	99,9	95,9
6			3,0	0,25	14	0,06	0,999	95,0	97,0	99,9	96,9
7	Заявляемый способ		0,5	0,40	30	0,10	0,996	92,0	95,0	99,6	94,6
8		<45	1,5	0,30	20	0,04	0,999	94,0	98,0	99,9	97,9
9			2,0	0,25	15	0,02	0,999	95,0	99,0	99,9	98,9
10			3,0	0,25	14	0,02	0,999	95,0	99,0	99,9	98,9
11			0,5	0,40	30	0,10	0,996	92,0	95,0	99,6	94,6
12		<30	1,5	0,30	20	0,04	0,999	94,0	98,0	99,9	97,9
13			2,0	0,25	15	0,02	0,999	95,0	99,0	99,9	98,9
14			3,0	0,25	14	0,02	0,999	95,0	99,0	99,9	98,9
15	Способ прототип	<9	0,5	0,60	30	0,04	0,995	88,0	98,0	99,5	97,5
16		<6	0,5	0,50	30	0,02	0,995	90,0	99,0	99,5	98,5

Примечание: 1) в примерах 1-16 количество концентрата, взятого в переработку, составляло 2 г по бериллию и 5 г по фтору;

2) в примерах 1-16 количество сульфатного раствора, взятого в переработку, составляло 1 г по бериллию.

Формула изобретения

Способ извлечения бериллия из бериллийсодержащих концентратов, включающий активацию концентрата, сульфатизацию активированного концентрата серной

кислотой, водное выщелачивание сульфатизированного материала, разделение пульпы выщелачивания на раствор сульфата бериллия и осадок, осаждение гидроксида бериллия из раствора сульфата бериллия, отличающийся тем, что активацию концентрата выполняют путем его измельчения до крупности менее 45 мкм, а сульфатизацию активированного концентрата серной кислотой производят 1,5-2,0 ч с непрерывным механическим удалением продуктов реакции с поверхности частиц концентрата.

ИЗВЕЩЕНИЯ

ММ4А Досрочное прекращение действия патента из-за неуплаты в установленный срок пошлины за поддержание патента в силе

Дата прекращения действия патента: **06.02.2010**

Дата публикации: [20.11.2011](#)