



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,  
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

## (12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(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

(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),  
Шерегеда 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.



FEDERAL SERVICE  
FOR INTELLECTUAL PROPERTY,  
PATENTS AND TRADEMARKS

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

(51) Int. Cl.  
**C01F 3/02** (2006.01)

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21), (22) Application: **2008104476/15, 05.02.2008**

(24) Effective date for property rights: **05.02.2008**

(43) Application published: **27.05.2008**

(45) Date of publication: **27.03.2009 Bull. 9**

Mail address:

**620002, g.Ekaterinburg, K-2, ul. Mira, 19,  
GOU VPO "UGTU-UPI imeni pervogo Prezidenta  
Rossii B.N. El'tsina", Tsentr  
intellektual'noj sobstvennosti**

(72) Inventor(s):

**Zelenin Viktor Ivanovich (RU),  
Samojlov Valerij Ivanovich (KZ),  
Kulnova Natal'ja Anatol'evna (KZ),  
Sheregeda Zinaida Vladimirovna (KZ),  
Zhaglov Vladimir Stepanovich (KZ),  
Kartashov Vadim Viktorovich (RU),  
Denisova Ehl'mira Ivanovna (RU)**

(73) Proprietor(s):

**Gosudarstvennoe obshcheobrazovatel'noe  
uchrezhdenie vysshego professional'nogo  
obrazovanija "Ural'skij gosudarstvennyj  
tehnicheskij universitet-UPI imeni pervogo  
Prezidenta Rossii B.N. El'tsina" (RU)**

(54) **METHOD OF BERYLLIUM RECOVERY FROM BERYLLIUM CONCENTRATES**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: method of beryllium recovery from beryllium concentrates involves as follows. Concentrate is activated, sulphated with sulphuric acid. It is followed with water leaching of sulphated substance. Leaching pulp is sorted to beryllium sulphate solution and sediment. Beryllium hydroxide is precipitated from beryllium sulphate solution. Concentrate is activated by milling to size less than 45 microns

and sulphated with sulphuric acid within 1.5±2.0 h thus continuously mechanically removing reaction from concentrate particle surfaces. Beryllium concentrate is bertrandite phenacite fluorite concentrate.

EFFECT: milling costs saving and higher degree of concentrate defluorination with ensured high beryllium recovery ratio in water-soluble sulphate and hydroxide.

1 tbl, 16 ex

RU 2 350 562 C2

RU 2 350 562 C2

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  $1,1\div 1,3$  (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 выводятся из зоны реакции и утилизируются в отдельном аппарате в виде кремнефтористоводородной кислоты.

Недостатками способа-прототипа являются необходимость энергоемкого сверхтонкого помола концентрата, недостаточно высокая степень обезфторивания 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 выводится 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 обесфторивания 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 сульфатизируют, 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, Т: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 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 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.%.  
5

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.  
10

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.  
15

При переработке концентрата по способу-прототипу (таблица, примеры 15 и 16):  
20

- 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);  
25

- 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;  
30

- 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.  
35

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.  
40  
45  
50

5  
10  
15  
20  
25  
30  
35  
40  
45  
50

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

№ примера	Способ реализации	Крупность измельчения концентрата, взятого на сульфатизацию, мкм	Продолжительность сульфатизации, ч	Содержание F в сульфатизованном концентрате, г	Содержание H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> в пульпе выщелачивания, г/л	Содержание бериллия, г		Степень удаления F в газовую фазу, % масс. (по сульфатизированному концентрату)	Извлечение Be из концентрата в раствор, % масс. [по кеку]	Извлечение Be из сульфатного раствора в Be(OH) <sub>2</sub> , % масс. [по Be(OH) <sub>2</sub> ]	Извлечение Be из концентрата в Be(OH) <sub>2</sub> , % масс.
						кек	Be(OH) <sub>2</sub>				
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			1,5	0,30	20	0,04	0,999	94,0	98,0	99,9	97,9
13		<30	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		0,5	0,60	30	0,04	0,995	88,0	98,0	99,5	97,5
16			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.

10

15

20

25

30

35

40

45

50







**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,  
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ**

**(12) ИЗВЕЩЕНИЯ К ПАТЕНТУ НА ИЗОБРЕТЕНИЕ**

---

**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**

---

**RU 2 350 562 C2**

**RU 2 350 562 C2**