



(51) МПК  
**C22B 26/12** (2006.01)  
**C22B 35/00** (2006.01)  
**C22B 3/04** (2006.01)

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

**(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ**

(21), (22) Заявка: 2008104449/02, 05.02.2008

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:  
 05.02.2008

(43) Дата публикации заявки: 10.06.2008

(45) Опубликовано: 27.10.2009 Бюл. № 30

(56) Список документов, цитированных в отчете о  
 поиске: **САМОЙЛОВ В.И.**

Гидрометаллургическая переработка  
 литийберилловых концентратов с низким  
 содержанием бериллия. - Химическая  
 технология. - М., 2006, №10, с.74-77. RU  
 2222622 C2, 27.01.2004. RU 2221886 C2,  
 20.01.2004. WO 8908723 A1, 21.09.1989. GB  
 970992 A, 23.09.1964. US 2776202 A, 01.01.1957.

Адрес для переписки:

620002, г.Екатеринбург, К-2, ул. Мира, 19,  
 ГОУ ВПО "УГТУ-УПИ", 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" (RU)**

**(54) СПОСОБ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ЛИТИЯ ИЗ СПОДУМЕНСОДЕРЖАЩЕГО БЕРИЛЛОВОГО  
 КОНЦЕНТРАТА**

(57) Реферат:

Изобретение относится к способу  
 переработки сподуменсодержащих  
 концентратов бериллия. Способ включает  
 активацию концентрата, его сернокислотное  
 выщелачивание с получением раствора  
 сульфатов бериллия и лития. После  
 выщелачивания проводят химическую  
 переработку сульфатного раствора с  
 получением гидроксида бериллия, первичных и  
 вторичных кристаллов фторида лития.  
 Первичные кристаллы фторида лития  
 обрабатывают 93%-ной серной кислотой,  
 взятой из расчета 1,3÷1,4 мл кислоты на 1 г

фторида лития, в течение 1,5÷2,0 ч при  
 температуре 200÷220°C с получением  
 газообразного фтористого водорода и  
 кристаллов сульфата лития. Полученные  
 кристаллы сульфата лития растворяют на  
 стадии выщелачивания активированного  
 концентрата. Фтористый водород  
 абсорбируют водой с получением плавиковой  
 кислоты, которую используют для осаждения  
 первичных кристаллов фторида лития.  
 Техническим результатом является увеличение  
 выхода лития в технически чистый фторид  
 лития. 1 з.п. ф-лы, 2 ил.



FEDERAL SERVICE  
FOR INTELLECTUAL PROPERTY,  
PATENTS AND TRADEMARKS

(51) Int. Cl.  
*C22B 26/12* (2006.01)  
*C22B 35/00* (2006.01)  
*C22B 3/04* (2006.01)

**(12) ABSTRACT OF INVENTION**

(21), (22) Application: 2008104449/02, 05.02.2008

(24) Effective date for property rights:  
05.02.2008

(43) Application published: 10.06.2008

(45) Date of publication: 27.10.2009 Bull. 30

Mail address:

620002, g.Ekaterinburg, K-2, ul. Mira, 19, GOU  
VPO "UGTU-UPI", 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" (RU)

**(54) EXTRACTION METHOD OF LITHIUM FROM SPODUMENE-CONTAINING BERYLLIUM CONCENTRATE**

(57) Abstract:

FIELD: metallurgy.

SUBSTANCE: invention relates to processing method of spodumene-containing concentrates of beryllium. Method includes activation of concentrate, its sulfuric acid with receiving of solution of sulphates of beryllium and lithium. After leaching it is implemented chemical processing of sulphate solution with receiving of beryllium hydroxide, primary and secondary crystals of lithium fluoride. Primary crystals of lithium fluoride is treated by 93% sulfuric acid, taken at 1.3÷1.4 ml of

acid per 1 g of lithium fluoride, during 1.5+2.0 h at temperature 200÷220°C with receiving of gaseous anhydrous hydrogen fluoride and crystals of lithium fluoride. Received crystals of lithium fluoride are solved at stage of leaching of activated concentrate. Anhydrous hydrogen fluoride is absorbed by water with receiving of hydrofluoric acid, which is used for sedimentation of primary crystals of lithium fluoride.

EFFECT: increasing lithium yield into commercially pure lithium fluoride.

2 cl, 2 dwg, 1 ex

Изобретение относится к металлургии, в частности к переработке сподуменсодержащих концентратов берилла.

Одним из основных промышленных источников лития является минерал сподумен  $[\text{LiAl}(\text{Si}_2\text{O}_6)]$ , переработку концентрата которого осуществляют по серноокислотной технологии [Химия и технология редких и рассеянных элементов. В 2 т. / Под ред. К.А.Большакова. - Т.2: Технология редких и рассеянных элементов. - М.: Высшая школа, 1969. - С.12-13, 29-34]. В силу тесной ассоциации лития и бериллия в рудах бериллиевые флотоконцентраты всегда содержат примесь лития [Химия и технология редких и рассеянных элементов. В 2 т. / Под ред. К.А.Большакова. - Т.2: Технология редких и рассеянных элементов. - М.: Высшая школа, 1969. - С.16-19, US-116; Москевич М.М. Минерально-сырьевые ресурсы, производство и потребление бериллия, лития, ниобия и тантала в капиталистических странах. - М.: Недра, 1966. - С.22-93, 89, 122-159]. Так, содержание сподумена во флотоконцентрате берилла  $[\text{Be}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_3)_6]$  составляет до 0,5% масс. и более (в пересчете на литий) при содержании бериллия в указанном концентрате ~2% масс. Таким образом, берилл-сподуменовые концентраты при повышенном содержании в них лития также могут рассматриваться в качестве промышленного источника лития, который целесообразно извлекать попутно с целевым компонентом (бериллием) при классической серноокислотной переработке указанных концентратов на технические соединения бериллия [Химия и технология редких и рассеянных элементов. В 2 т. / Под ред. К.А.Большакова. - Т.2: Технология редких и рассеянных элементов. - М.: Высшая школа, 1969. - С.122-126].

Известен способ извлечения лития из бериллсодержащего сподуменового концентрата с низким содержанием бериллия - 0,13% масс., при содержании лития 2,85% масс. [Самойлов В.И. Гидрометаллургическая переработка литийберилловых концентратов с низким содержанием бериллия // Химическая технология. - М., 2006. - №10. - С.32-36], принятый за аналог и включающий активирующую подготовку концентрата (его плавление с кальцинированной содой, водную грануляцию плава, измельчение гранул), серноокислотное выщелачивание активированного концентрата, разделение пульпы выщелачивания на отвальный кремнеземистый кек и раствор сульфатов лития, бериллия, алюминия, натрия и примесей, последующую химическую переработку сульфатного раствора с получением карбоната лития, алюмонатриевых квасцов и бериллийсодержащих кеков очистки раствора от примесей. Химическая переработка сульфатного раствора по способу-аналогу включает его упаривание и последующее охлаждение с кристаллизацией алюмонатриевых квасцов, которые отделяют от сульфатного раствора фильтрованием. После отделения квасцов раствор нейтрализуют едким натром до  $\text{pH} \sim 7$  для очистки от бериллия, алюминия и железа, которые осаждают в кек очистки в виде гидроксидов и затем отфильтровывают от сульфатного раствора. Далее нейтрализованный раствор дополнительно обрабатывают едким натром для осаждения магнезия и остатков бериллия в виде гидроксидов при  $\text{pH} 12 \div 14$ , затем обрабатывают небольшим количеством кальцинированной соды для осаждения кальция в виде карбоната. На заключительной стадии очистки сульфатного раствора осажденный из него кек очистки (смесь гидроксидов бериллия, магнезия и карбоната кальция) отфильтровывают. Очищенный раствор нейтрализуют серной кислотой до  $\text{pH} \sim 7$ , затем из него кальцинированной содой осаждают малорастворимый карбонат лития, который отфильтровывают и подвергают фильтр-репульпационной промывке водой. Бериллийсодержащие кеки перерабатывают с получением черного гидроксида бериллия. С этой целью кеки растворяют в серноокислом растворе при кипячении с получением насыщенного

сульфатами алюминия, железа и магния бериллийсодержащего раствора с примесью гипса. Раствор отфильтровывают от гипса, затем нейтрализуют едким натром до рН~1 и охлаждают, выполняя кристаллизацию алюмонатриевых квасцов. Далее квасцы отделяют от сульфатного раствора фильтрованием. Отфильтрованный

5

раствор нейтрализуют едким натром до рН~7, осаждая черновой гидроксид бериллия, который отделяют от магнийсодержащего маточного раствора фильтрованием. Черновой гидроксид бериллия, получаемый по способу-аналогу, сильно загрязнен гидроксидами алюминия и железа и поэтому содержит всего ~0,5% масс. бериллия, что многократно ниже содержания бериллия в черновом гидроксиде, получаемом в гидрометаллургии бериллия из бериллового концентрата с содержанием бериллия ~2% масс. Классическая схема предусматривает очистку чернового гидроксида бериллия от алюминия раствором едкого натра и последующую отмывку гидроксида от железа раствором серной кислоты [Самойлов В.И., Борсук А.Н. Методы совместной

10

15

20

переработки берtrandита, фенакита и берилла в гидрометаллургии бериллия. - Усть-Каменогорск: Медиа - Альянс, 2006. - С.12-17, 25-29] и позволяет получать гидроксид бериллия с содержанием бериллия не менее 18% масс. Однако применение

указанной технологии очистки чернового гидроксида бериллия в способе-аналоге

позволяет повысить содержание бериллия в нем с ~0,5% масс. лишь до 13% масс., т.е. получать гидроксид низкого качества.

Недостаток способа-аналога - низкое качество получаемого с его использованием гидроксида бериллия.

Наиболее близким по совокупности признаков к заявляемому способу является

25

сернокислотный способ извлечения лития из сподуменсодержащего бериллового концентрата с повышенным содержанием бериллия - 1,5% масс. при содержании лития 1,7% масс. [Самойлов В.И. Переработка бериллийлитиевых рудных концентратов с повышенным содержанием бериллия // Химическая технология. -

30

М., 2006. - №9. - С.27-32], принятый за прототип и основанный на активации концентрата путем плавления концентрата с кальцинированной содой и известняком, водной грануляции плава, измельчении гранул. Активированный таким образом концентрат (измельченные гранулы) подвергают сернокислотному выщелачиванию с

35

извлечением не менее 98% масс. бериллия и лития в раствор в виде сульфатов. После отделения полученного сульфатного раствора от нерастворимого гипс- и кремнеземистого кека из раствора действием едкого натра осаждают черновой гидроксид бериллия при рН 7. Затем гидроксид бериллия отделяют от маточного

40

раствора. На стадии осаждения гидроксида бериллия прямой выход бериллия из концентрата в гидроксид бериллия составляет 80% при таком же прямом выходе лития из концентрата в маточный раствор. Черновой гидроксид бериллия подвергают

45

очистке от примеси алюминия концентрированным раствором едкого натра с последующим отделением очищенного от алюминия щелочного гидроксида бериллия от щелочного маточного раствора. Далее щелочной гидроксид бериллия промывают

от примеси железа раствором серной кислоты. Очищенный от железа гидроксид бериллия отделяют от кислого маточного раствора и подвергают

фильтр-репульпационной промывке от примеси сульфат-иона с получением гидроксида бериллия технической чистоты.

50

Литийсодержащий маточный раствор, полученный в процессе осаждения чернового гидроксида бериллия, согласно способу-прототипу используют для двухстадийного осаждения труднорастворимого фторида бериллия. С этой целью из маточного раствора осаждают ~50% масс. лития (от его содержания в растворе) действием

стехиометрически необходимого количества 40%-ной плавиковой кислоты с добавкой 25%-го раствора аммиака для повышения степени осаждения фторида лития. После отделения первичного фторида лития от раствора последний повторно обрабатывают плавиковой кислотой с целью доосаждения лития во вторичный фторид лития. Первичный и вторичный фториды лития подвергают 5 фильтр-репульсионным промывкам слабокислым раствором плавиковой кислоты, затем фильтр-репульсионным промывкам водой. Содержание основного вещества в промытых первичных и вторичных фторидах лития, массовое соотношение которых 10 равно приблизительно 1:1, составляет соответственно ~90 и ~98,5% масс.

Таким образом, способ-прототип характеризуется недостаточно высоким выходом лития из концентрата в технически чистый фторид лития, что является недостатком данного способа.

Задачей, на решение которой направлено заявляемое изобретение, является выбор 15 условий переработки сподуменсодержащего бериллового концентрата, позволяющего увеличить выход лития из концентрата в технически чистый фторид лития.

Сущность заявляемого способа извлечения лития из сподуменсодержащего бериллового концентрата заключается в том, что в отличие от известного 20 способа-прототипа, включающего активацию концентрата, сернокислотное выщелачивание активированного концентрата с получением раствора сульфатов бериллия и лития, химическую переработку сульфатного раствора с получением гидроксида бериллия, первичных и вторичных кристаллов фторида лития, согласно заявляемому способу первичные кристаллы фторида лития обрабатывают 93%-ной 25 серной кислотой, взятой из расчета  $1,3 \div 1,4$  мл кислоты на 1 г фторида лития, в течение  $1,5 \div 2,0$  ч при температуре  $200 \div 220^\circ\text{C}$  с получением газообразного фтористого водорода и кристаллов сульфата лития, которые растворяют на стадии выщелачивания активированного концентрата, а фтористый водород абсорбируют 30 водой с получением плавиковой кислоты. Кроме того, полученную кислоту используют для осаждения первичных кристаллов фторида лития.

Решение поставленной задачи и соответствующий технический результат обеспечиваются тем, что в заявляемом способе низкосортный первичный фторид лития является не конечным, а обратным продуктом технологии. В заявляемом 35 способе первичный фторид лития сульфатизируют серной кислотой и полученный сульфат лития направляют на стадию сернокислотного выщелачивания активированного сподуменсодержащего бериллового концентрата. Образующийся в процессе сульфатизации первичного фторида лития газообразный фтористый водород удаляют из зоны реакции и абсорбируют в отдельном аппарате водой с получением 40 плавиковой кислоты, которую используют для осаждения первичного фторида лития. В заявляемом способе расход серной кислоты на сульфатизации первичного фторида лития ( $1,3 \div 1,4$  мл/г фторида), ее продолжительность ( $1,5 \div 2,0$  ч) и температура ( $200 \div 220^\circ\text{C}$ ) назначают, исходя из достижения не менее, чем 98%-ного перевода 45 фторида лития в сульфат лития с образованием газообразного фтористого водорода.

Пример осуществления способа

Способ осуществляется на обычном оборудовании с использованием сподуменсодержащего бериллового концентрата с содержанием бериллия и лития 50 соответственно 1,5 и 1,7% масс., переработку которого выполняют в несколько циклов. В первом цикле реализации заявляемого способа 11-граммовую навеску указанного концентрата (в пересчете на литий) перерабатывают по способу-прототипу с получением технического гидроксида бериллия, первичного и

вторичного фторидов лития. Первичный фторид лития первого и последующего циклов переводят в сульфат лития, для чего фторид сульфатизируют 93%-ной серной кислотой (в соответствующем цикле) из расчета 1,3÷1,4 мл/г фторида, 1,5÷2,0 ч при 200÷220°C и абсорбируют образующийся газообразный фтористый водород водой в отдельном аппарате с получением 40%-ной плавиковой кислоты. Во втором, третьем и последующих циклах 11-граммовые навески сподуменсодержащего бериллового концентрата (в пересчете на литий) перерабатывают с получением технического гидроксида бериллия, первичного и вторичного фторидов лития по способу-прототипу с той разницей, что на стадии сернокислотного выщелачивания активированного концентрата выполняют растворение сульфата лития, полученного соответственно в первом, втором и последующих циклах в результате сульфатизации первичного фторида лития, осажденного в первом, втором и последующих циклах, а для осаждения первичного фторида лития используют 40% плавиковую кислоту, абсорбированную в первом, втором и последующих циклах.

В результате оборота лития с первичным фторидом лития на стадию сернокислотного выщелачивания активированного концентрата (фиг.1) происходит увеличение выхода лития во вторичный фторид лития с 5 г по литию (цикл 1) до 10 г по литию (цикл 10) и в последующих циклах переработки концентрата материальный баланс по литию в технологической схеме остается неизменным (фиг.1).

Установившийся в цикле 10 материальный баланс по литию в технологической схеме характеризуется следующими показателями (фиг.1): из 11 г концентрата (по литию), взятого в переработку, потери лития с кеком со стадии сернокислотного выщелачивания активированного концентрата составляют 0,5 г, с маточным раствором со стадии осаждения вторичного фторида лития (LiF-II на фиг.1) - 0,45 г, с техническим гидроксидом бериллия - 0,05 г, 10 г лития выводятся из технологического процесса со вторичным фторидом лития, а 10 г лития непрерывно оборачиваются с первичным фторидом лития (LiF-I на фиг.1). При этом независимо от цикла переработки концентрата содержание основного вещества в оборотном первичном фториде лития составляет 89,5÷90,0 масс.%, а в конечном продукте - 98,0÷98,5 масс.%. Для сравнения с заявляемым способом осуществляют гидрometаллургическую переработку 11-граммовой (по литию) навески указанного выше сподуменсодержащего бериллового концентрата по способу-прототипу с получением технического гидроксида бериллия, первичного и вторичного фторидов лития (фиг.2). При осуществлении способа-прототипа материальный баланс по литию в технологической схеме характеризуется следующими показателями (фиг.2): из 11 г концентрата (по литию), взятого в переработку, потери лития с кеком со стадии сернокислотного выщелачивания активированного концентрата составляют 0,5 г, с маточным раствором со стадии осаждения вторичного фторида лития (LiF-II на фиг.2) - 0,45 г, с техническим гидроксидом бериллия - 0,05 г, по 5 г лития выводятся из технологического процесса с первичным и вторичным фторидами лития. При этом содержание основного вещества в первичном фториде лития составляет 89,5÷90,0% масс., а во вторичном фториде лития - 98,0÷98,5% масс., так что конечного продукта технологии (технически чистого вторичного фторида лития) в способе-прототипе получают всего 5 г по литию, т.е. в два раза меньше, чем в заявляемом способе (10 г по литию).

Таким образом, заявляемый способ в сравнении со способом-прототипом позволяет вдвое увеличить выход лития их сподуменсодержащего бериллового концентрата в технически чистый фторид лития.

## Формула изобретения

1. Способ извлечения лития из сподуменсодержащего бериллового концентрата, включающий активацию концентрата, сернокислотное выщелачивание активированного концентрата с получением раствора сульфатов бериллия и лития, химическую переработку сульфатного раствора с получением гидроксида бериллия, первичных и вторичных кристаллов фторида лития, отличающийся тем, что первичные кристаллы фторида лития обрабатывают 93%-ной серной кислотой, взятой из расчета 1,3-1,4 мл кислоты на 1 г фторида лития, в течение 1,5-2,0 ч при температуре 200÷220°C, с получением газообразного фтористого водорода и кристаллов сульфата лития, которые растворяют на стадии выщелачивания активированного концентрата, а фтористый водород абсорбируют водой с получением плавиковой кислоты.

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что полученную плавиковую кислоту используют для осаждения первичных кристаллов фторида лития.

20

25

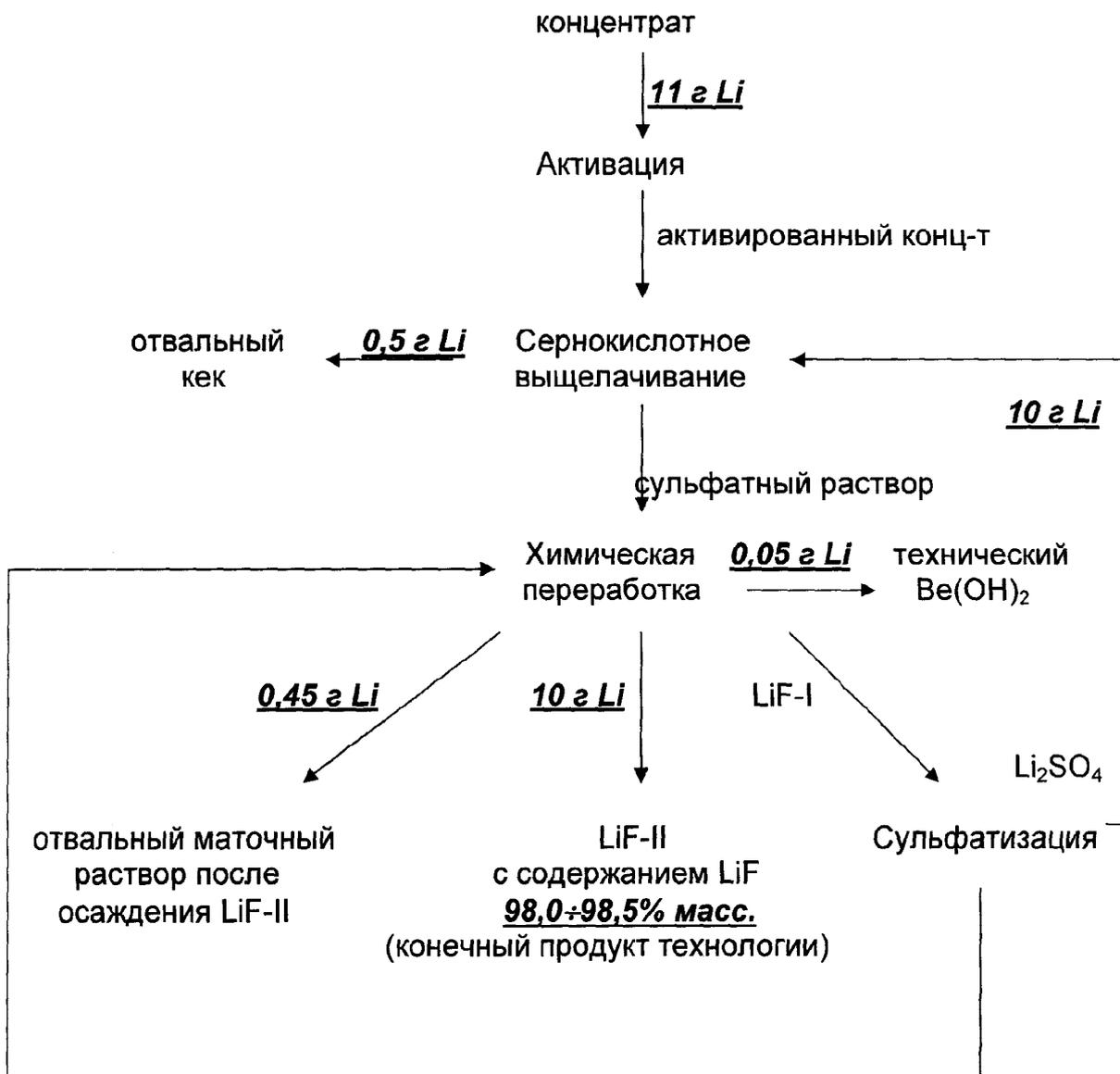
30

35

40

45

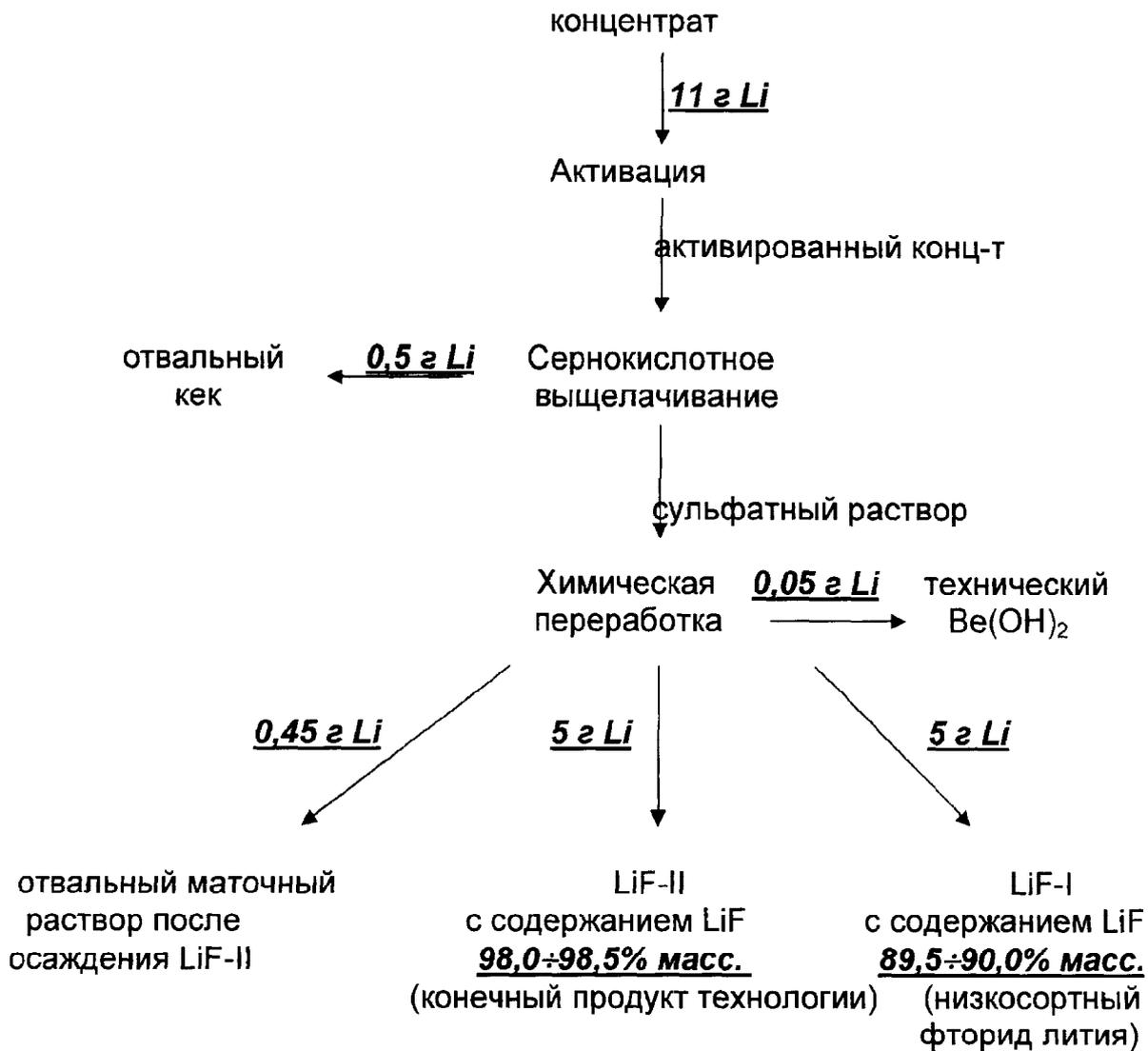
50



40% плавиковая кислота  
на осаждение LiF-I

Результаты осуществления заявляемого способа (выделены жирным курсивом и подчеркнуты).

Фиг. 1



Результаты осуществления способа-прототипа (выделены жирным курсивом и подчеркнуты).

Фиг.2





**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: **20.10.2011**

---

**RU 2 371 492 C2**

**RU 2 371 492 C2**