© В.И. Самойлов, 2006

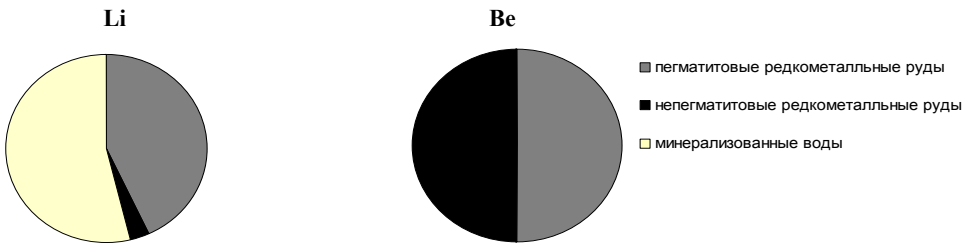
УДК 555.635+661.834+661.845

В.И. Самойлов

ЛИТИЙСОДЕРЖАЩИЕ РУДЫ КАК КОМПЛЕКСНОЕ СЫРЬЕ, СОДЕРЖАЩЕЕ ЛИТИЙ, БЕРИЛЛИЙ, ДРУГИЕ РЕДКИЕ И ЦВЕТНЫЕ МЕТАЛЛЫ

Об ассоциации лития, бериллия и других ценных компонентов в минеральном сырье [1-5]. Литий распространён в природе в пегматитовых и непегматитовых ред-кометалльных рудах, а также в природных минерализованных водах, бериллий – в пегматитовых и непегматитовых редкометалльных рудах (рисунок).

В редкометалльных рудах, являющихся преимущественно алюмосиликатным и/или силикатным сырьём, Li и Be тесно ассоциированы. Так, минералы Li и Be в рудных телах практически всегда находятся вместе, что отчётливо прослеживается на примере редкометалльных пегматитов (табл. 1). Одновременно с минералами лития и бериллия в редкометалльных пегматитах присутствуют также Cs-, Rb-, Ta-, Nb-, Sn-, Al-, SiO_2-содержащие и др. минералы (табл. 1). В различных типах непегматитовых рудных тел минералы бериллия – бертрандит, фенакит и др. также присутствуют совместно с минералами Li – лепидолитом, циннвальдитом и др. (табл. 2, 3), Cs, Rb, Ta, Nb, Sn и др. Кроме совместного нахождения минералов лития и бериллия в рудных телах, ассоциация лития и бериллия проявляется в том, что эти элементы в качестве изоморфных примесей могут входить в кристаллические решётки минералов бериллия и лития соответственно, других минералов (не являющихся литиевыми и бериллиевыми), образовывать литийбериллиевые минералы (табл. 2). Первые 6 минералов характеризуются промышленно ценными концентрациями одновременно Li и Be. Несмотря на тесную ассоциацию Li и Be в рудах (табл. 3) и получаемых из них концентратах (табл. 4) литиевая и бериллиевая промышленности извлекают из минерального сырья только одноимённые элементы. Это ведёт к большим потерям Li и Be при переработке рудного сырья. При использовании литиевого рудного сырья для удовлетворения мировой потребности в литиевой продукции ежегодные мировые потери Be в химико-метал-лургических литиевых производствах



Распространённость лития и бериллия в природе (% масс.)

Таблица 1

Минералогический состав редкометалльных пегматитов, % масс.

Минералы	Микро-клино-вые пег-матиты	Микроклин-альбито-вые пегматиты		Альбитовые пегматиты		Альбит-споду-меновые пегматиты
		без споду-мена	со споду-меном	без споду-мена	со споду-меном	
Кварц	23÷26	25÷30	25÷30	30÷40	30÷40	30÷40
Сподумен	-	-	до 8	-	до 10	15÷25
Микроклин	60÷65	25÷35	25÷35	до 10	до 10	около 10
Альбит	до 5	25÷35	25÷35	45÷55	35÷45	35÷45
Турмалин	1÷5	2÷5	1÷3	1÷2	1÷2	до 1
Мусковит	2÷4	3÷6	3÷6	3÷6	3÷6	1÷3
Мусковит розовый	-	-	+	-	-	-
Биотит	до 2	до 0,5	до 0,5	+	+	+
Тапиолит	-	x	x	-	x	-
Стрюверит	-	+	+	+	+	-
Танталит	+	x	x	x	x	+
Оловотанталит	-	+	+	+	+	+
Касситерит	-	-	x	+	x	x
Колумбит	x	x	x	x	x	x
Фергусонит	-	-	+	-	-	+
Микролит	-	-	+	+	+	+
Стибиотанталит	-	-	+	-	+	-
Симпсонит	-	-	+	-	+	-
Хризоберилл	-	+	+	-	-	-
Берилл	x	до 0,5	до 0,5	до 1÷2	до 0,1	до 0,3
Воробьевит	-	-	x	-	-	-
Гельвин	-	+	x	+	+	+
Бавенит	-	+	+	+	+	-
Трифилин-литиофилит	+	до 0,5	около 0,5	1÷2	1÷2	0,1÷0,3
Монтебразит	-	-	x	-	x	+
Литиофосфат	-	-	+	-	-	-
Холмквистит	-	-	+	-	+	x
Лепидолит	-	-	до 0,2	-	-	-
Эвкриптит	-	-	x	-	x	x
Петалит	-	-	+	-	+	+
Поллуцит	-	-	до 4	-	+	+

Примечания: 1. «x» - минерал встречается почти во всех жилах данного типа; «+» – минерал встречается лишь в единичных жилах; «-» – минерал не обнаружен.

2. В микроклин-альбитовых пегматитах отмечаются также криолитионит, родицит, кукеит, мананданит, гамбергит, бериллонит, фенакит, бертрандит, битиит, амблигонит, харлбутит, гердерит, бетафит, мариньякит, кабеит, ксенотим, самарксит, эвксенит, поликраз, тантал самородный, вождинит, ильменорутил, форманит, тантэвксенит, иксиолит, циркон, гафниевый циркон, а в альбит-сподуменовых пегматитах – гатчеллолит, гельвин и др.

3. Содержание в редкометалльных пегматитах таких компонентов, как Cs_2O, Rb_2O, Ta_2O_5, Nb_2O_5, Sn оценивается первыми сотыми долями % масс., Al_2O_3 – первыми десятками % масс, SiO_2 – ориентировочно 50÷80% масс.

Таблица 2

Содержание лития и бериллия в некоторых минералах редкометалльных руд, % масс.

Название минерала	Li	Be	Название минерала	Li	Be
Натро-литиевый берилл	до 1,5	3,75÷5,11	Мусковит	до 0,678	до 0,0058
Маргарит	до 0,63	0,46÷1,25	Трифилин-литиофилит	до 1,38	до 0,0058
Родицит	3,64	3,61÷5,32			
Битиит	1,28	0,82÷3,04	Циннвальдит	1,40÷1,64	до 0,004
Сянхуалит	2,71	5,64÷5,82	Биотит	до 0,61	0,003
Либерит	10,39	9,10	Сподумен	2,76÷3,55	до 0,0022
Бавенит	обнаружен	2,25÷2,75	Протолитионит	0,67	0,0015
Лепидолит	0,58÷2,76	до 0,0072	Амблигонит	2,80÷3,74	до 0,001
Турмалин	до 0,66	до 0,0072	Петалит	2,85	до 0,0003

Таблица 3

Содержание лития и бериллия в наиболее богатых типах руд

Назначение и тип редкометалльных руд	Содержание, % масс.	
	Li	Be
Литиевая пегматитовая руда		
Кварц-клевелендит-сподуменовые зоны микроклин-альбитовых пегматитов	0,61	0,023
Зоны мелкопластинчатого альбита микроклин-альбитовых пегматитов	до 0,61	0,020
Зоны чешуйчатого лепидолита микроклин-альбитовых пегматитов	0,70	0,014
Альбит-сподуменовые пегматиты	0,65	0,010
Литиевая непегматитовая руда		
Отдельные зоны циннвальдитовых грейзенов	0,89	≥0,03
Отдельные зоны вулканогенно-осадочных образований	0,45	0,0n
Монтмориллонитовые (гектаритовые) глины кор выветривания	0,65	0,0n
Бериллиевая пегматитовая руда		
Зоны мелкозернистого альбита микроклин-альбитовых пегматитов	0,23	0,05
Кварц-мусковитовые зоны микроклин-альбитовых пегматитов	0,23	0,04
Зоны клевелендита альбитовых пегматитов	0,20	0,14
Амазонит-альбитовые (экзотические) пегматиты	0,10	0,14
Бериллиевая непегматитовая руда		
Эпискарновые метасоматиты	0,15	0,16
Редкометалльные грейзены и пневматолито-гидротермальные образования	0,15	0,09
Бериллиеносные флюоритовые метасоматиты	0,15	0,26
Щелочные метасоматиты вне видимой связи с интрузиями	0,15	0,15
Органогенно-осадочные месторождения	0,15	0,0n÷0,n
Коры выветривания	0,15	до 0,15

оцениваются несколькими сотнями тонн, что соответствует уровню мирового потребления бериллия. Ежегодные мировые потери Li в бериллиевых химико-металлургических производствах оцениваются многими десятками тонн, что составляет несколько % масс. от мирового потребления лития. Таким образом, серьёзным недостатком совре-менных производств по переработке Li-, Be- содержащих руд являются высокие потери таких ком-

Таблица 4

Содержание лития и бериллия в рудных флотоконцентратах

Название концентратов	Источник	Содержание, % масс.	
		Li	Be
Литиевые	[1-5]	2,00	0,02
		3,00	0,054
		2,34	0,14
Бериллиевые	[1-5]	до 0,37	3,57÷4,29
		0,47÷1,40	0,18÷0,71
		1,40	0,56
		0,93	<0,36
		0,71	1,79
		0,17	1,79
		до 0,12	3,57÷4,29

понентов, как Be и Li, а также Cs, Rb, Al и др. (табл. 1). Причиной является отсутствие технологии глубокой комплексной переработки редкометалльных руд. Достаточно отработанным сегодня является лишь гравитационное выделение из редкометалльных руд относительно тяжёлых минералов Ta, Nb, Sn, а также Zr, W и др., что одновременно позволяет повысить содержание Li, Be и др. ценных компонентов в руде. Тем не менее, гравитационное выделение тяжё-лых минералов применяется, главным образом, к богатым по содержанию данных минералов рудам; при этом хвосты гравитационного обогащения, содержащие Li, Be, а также Cs, Rb, Al и другие ценные компоненты, нередко сбрасываются в отвал без утилизации полезных составляющих сырья.

Отсутствие технологии глубокой комплексной переработки как литиево-го, так и бериллиевого рудного сырья (табл. 3) ведёт к большим потерям Be, Li, др. ценных компонентов, что значительно снижает эффективность литиевых и бериллиевых производств, использующих это сырьё.

Обогащение литийсодержащих руд с получением рудных (нерудных) концентратов и практическое значение руд с высоким содержанием лития и бериллия [1-5]. Из данных табл. 3 следует, что отдельные типы редкометалльных руд характеризуются повышенным содержанием ли-тия, составляющим до 0,89 % масс. (до 1,9 % масс. окиси лития). В настоящее время на всех континентах земного шара известно свыше 20 месторождений литиевых руд с содержанием окиси лития 1÷10 % масс. и более с суммарными запасами лития более 2,5 млн т. Из данных табл. 3 также следует, что отдельные типы редкометалльных руд характеризуются повышенным содержанием Be, составляющим 0,04÷0,26 % масс. В настоящее время на разных континентах земного шара известно свыше 20-ти месторождений с содержанием Be 0,15÷4,30 % масс.

При обогащении редкометалльных руд из них получают рудные и нерудные концентраты. Из рудных концентратов чаще всего выделяют литиевые (литийбериллиевые), берилливые (бериллийлитиевые), цезиевый (поллуцитовый) концентраты и концентраты тяжёлых минералов Ta, Nb, Sn, которые отгружаются в химико-металлургические производства. Химико-металлурги-ческие литиевые и берилливые производства в настоящее время могут также рентабельно перерабатывать богатые литиевые (берилливые) руды (в цезиевых, танталниобиевых и оловянных химико-металлургических производствах возможна рентабельная переработка лишь соответствующих концентратов). Из нерудных концентратов чаще всего выделяют литиевый и кварцполевошпатовый (для нужд керамической и стекольной промышленности), слюдяной (для изготовления тепло- и электро-

изоляции), флюоритовый (для производства плавиковой кислоты).

Методы химико-металлургичес-кой переработки литиевых концен-тратов и руд [1-5]. Основными промышленными минералами Li являются сподумен $LiAlSi_2O_3$ и лепидолит $KLi_{1,5}Al_{1,5}(Si_3AlO_{10})(F,OH)_2$. Для переработки концентратов этих минералов промышленностью освоены сернокислотная, сульфатная и известковая технологии.

Из известных технологических схем в последние годы применяется только сернокислотная как наиболее эффективная. Её основным достоинством является то, что она в отличие от других технологий пригодна для переработки непосредственно литиевых руд, содержащих не менее 1 % масс. окиси лития. Из всех известных схем сернокислотная наиболее приспособлена для комплексной переработки литиевого рудного сырья. «Лепидолитовый» вариант сернокислотной схемы предусматривает возможность извлечения из сырья кроме лития таких компонентов, как K, Cs, Rb, Al (в виде квасцов), SiO_2 (в виде метасиликата натрия). Имеются предложения по утилизации бериллия в рамках «сподуменового» варианта сернокислотной схемы. На одном из заводов США применялась утилизация использованных реагентов (H_2SO_4, Na_2CO_3, NaOH) в виде Na_2SO_4 и Na_2S, что также повышает экономическую эффективность производства.

Проблема утилизации ценных компонентов при переработке литиевого рудного сырья в химико-металлургичес-ких производствах технических соединений лития, как уже отмечалось, имеет важное значение, т.к. в данном сырье содержится до десятых долей % масс. Be, Cs, Rb, до нескольких % масс. суммы Na и K, ориентировочно 10÷15 % масс. Al и 50÷80 % масс. кремнезёма.

Литиевое рудное сырьё для химико-металлургических производств может быть получено в качестве попутного продукта после гравитационного выделения из редкометалльных руд тяжёлых минералов Ta, Nb, Sn, W и др. При содержании окиси Li в таком литиевом сырье 1 % масс. и более оно сразу может быть направлено на сернокислотную переработку, минуя стадию получения литиевых концентратов. При таком подходе к организации химико-металлургических литиевых производств полностью исключаются затраты на добычу и обогащение рудного сырья, т.е. при организации таких производств следует ориентироваться на редкометалльные руды с содержанием окиси лития ~1,0 % масс. и более (в которых одновременно присутствуют Ta, Nb, Sn, W, Mo в промышленно ценных концентрациях) и сернокислотную схему получения технических соединений Li. По данным 1995÷1996 гг. современное мировое производство Li составляет 27,2 тыс. т в год (видимо, в пересчёте на окись – Прим. автора). Из этого следует, что в случае утилизации в сернокислотных литиевых производствах: 1) бериллия, цезия, рубидия были бы полностью удовлетворены мировые потребности в бе-риллиевой, цезиевой, рубидиевой продукции; 2) алюминия (например, в виде глинозёма или криолита) обеспечивались бы мировые потребности электролиз-ных алюминиевых производств на несколько % масс.; 3) кремнезёма, он мог быть использован в больших количествах в строительстве, производствах цемен-та, керамики, метасиликата натрия, ферросилиция, консервации отработанных рудников и т. д. Утилизация применяемых в сернокислотной схеме реагентов (H_2SO_4, Na_2CO_3, NaOH) в виде Na_2SO_4 и Na_2S, метасиликата натрия и др. продуктов, позволила бы дополнительно повысить её эффективность.

Методы химико-металлургичес-кой переработки бериллиевых кон-центратов и руд [1-5]. В настоящее время основными промышленными минералами бериллия являются берилл ($3BeO{\cdot}Al_2O_3{\cdot}6SiO_2$), бертрандит ($4BeO{\cdot}\ 2SiO_2{\cdot}\ H_2O$) и фенакит ($2BeO{\cdot}SiO_2$). Для переработки указанных минералов промышленностью освоены две технологии: сернокислотная и фторидная.

Серьёзным недостатком как сернокислотной, так и фторидной технологий является то, что они не обеспечивают возможности глубокой комплексной переработки исход-

ных руд и концентратов несмотря на высокое содержание в них Li (~ 1±0,9 % масс.), Cs (~ первые десятые доли % масс.), Al (~ до 10÷15 % масс.). Из перечисленных ценных компонентов лишь Al может быть утилизирован (в виде гидроксида или квасцов) при исполь-зовании сернокислотной технологии. Известно также предложение о получении из кремнезёмистого кека (отвального продукта сернокислотной схемы) декоративной строительной крошки (плитки). Однако в промышленном масштабе в настоящее время отвальный кремнезёмистый кек не утилизируется. Проблема утилизации кека осложняется высоким остаточным содержанием в нём токсичного Be (~0,1 % масс.). Данные о промышленной утилизации кремнезёмалюминийсодержащего отвального кека, полученного по фторидной технологии, отсутствуют. Что касается Li и Cs, то сведения об их распределении по операциям технологического цикла получения гидроксида бериллия практически не известны, а проблема
их утилизации при использовании фторидной и сернокислотной схем не изучалась.

Выводы

1. Литийсодержащие руды и получаемые из них концентраты являются комплексным сырьём и содержат Li, Be, Nb, Ta, Sn, Cs, Rb, Al, F, др. ценные для термоядерной энергетики и иных отраслей промышленности компоненты.

2. В силу тесной ассоциации Li и Be в рудах при их обогащении значительные количества Li и Be поступают в разноимённые концентраты.

3. Вследствие отсутствия химико-металлургической технологии извлечения из литиевых концентратов Be, др. ценных составляющих сырья, данные компоненты безвозвратно теряются с отходами химико-металлургических литиевых производств.

4. Вследствие отсутствия химико-металлургической технологии извлечения из бериллиевых концентратов Li, др. ценных составляющих сырья, данные компоненты безвозвратно теряются с отходами химико-металлургических бериллиевых производств.

5. Задача организации комплексной переработки литийсодержащих руд является весьма актуальной для редкометалльных горно-металлургических комплексов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Солодов Н.А.* Научные основы перспективной оценки редкометалльных пегматитов. – М.: Наука, 1971. – 292 с.

2. *Месторождения* литофильных редких металлов / Под ред. Л.Н. Овчинникова и Н.А. Солодова. – М.: Недра, 1980. – 559 с.

3. *Москевич М.М.* Минерально-сырьевые ресурсы, производство и потребление бериллия, лития, ниобия и тантала в капиталистических странах. – М.: Недра, 1966. – 315 с.

4. *Самойлов В.И., Борсук А.Н.* Методы совместной переработки бертрандита, фенакита и берилла в гидрометаллургии бериллия. – Усть-Каменогорск: Медиа – Альянс, 2006. – 200 с.

5. *Самойлов В.И.* Исследование современных и разработка перспективных методов извлечения лития из минерального сырья в технические соединения. – Усть-Каменогорск: Медиа – Альянс, 2005. – 276 с.

Коротко об авторах

Самойлов В.И. – кандидат технических наук, инженер-исследователь, АО «Ульбинский металлургический завод», центральная научно-исследовательская лаборатория, Усть-Каменогорск, Казахстан.

© В.И. Самойлов, 2006

УДК 553.71(574.4)

В.И. Самойлов

ПРИРОДНЫЕ МИНЕРАЛИЗОВАННЫЕ ВОДЫ КАК ВАЖНЫЙ ПРОМЫШЛЕННЫЙ ИСТОЧНИК ЛИТИЯ И СПОСОБЫ ИХ ГАЛУРГИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ

Переработка вод месторождения Сёрлз. Межзернистая карбонатно-хлоридная натриевая рапа с литием (концентрированный рассол) - первый тип вод, получивший промышленное значение как источник лития. Наиболее хорошо изученным месторождением данного типа является сухое озеро Сёрлз (США, шт. Калифорния). Оно находится в бессточной котловине в 200 км к северо-востоку от Лос-Анджелеса. Химический состав межзернистой рапы из верхнего соляного пласта следующий (% масс.): NaCl - 16,1; Na_2SO_4 - 6,8; KCl - 5,0; Na_2CO_3 - 4,8; $Na_2B_4O_7$ - 1,6; $NaHCO_3$ - 0,15; Na_3PO_4 - 0,14; KBr - 0,12; Na_2S - 0,12; P_2O_5 - 0,07; As_2O_3 - 0,026. Общая минерализация рапы составляет 450 г/л. В верхнем пласте рапа содержит 96÷115 мг/л лития, в нижнем - всего 40 мг/л. Запасы главных полезных компонентов в рапе озера Сёрлз (округленно): безводной буры - 50 млн т, калия - 18 млн т, окиси лития - 400 тыс. т. Промышленная разработка описываемого месторождения начались в 1937 году. Химический завод в г. Трона (США) производит из рапы соду, сульфаты натрия и калия, хлорид калия, бром, бромиды щелочных металлов, буру, борную кислоту, пироборат натрия, фосфорную кислоту, карбонат и сульфат лития на общую сумму 0,5 млрд. USD в год. Рапа добывается из верхнего и из нижнего соляных пластов. В сутки перерабатывается 13,5 тыс. $м^3$ рапы с получением литиевого концентрата (ликонца) - дилитийфосфата натрия. Ликонц получают в качестве побочного продукта в процессе производства ценных солей бора, калия, натрия и в количестве, определяемом спросом на эти основные продукты. Первой стадией переработки рапы является её концентрирование в испарителях. Рассол, предварительно нагретый в теплообменниках вакуум-кристаллизационной установки до 50 °С, поступает в вакуумную батарею с принудительной циркуляцией и противоточным движением выпариваемого рассола и греющего пара. В выпарные аппараты вводится некоторое количество жирных кислот. При этом дилитийнатрийфосфат (строго говоря, смесь различных фосфатов с явным преобладанием соединения Li_2NaPO_4) осаждается в виде тонкодисперсных частиц вместе с беркеитом ($Na_2CO_3 \cdot 2Na_2SO_4$), входя в состав кека беркеита, удаляемого из выпарных аппаратов (концентрированный щёлок поступает на обработку для получения поташа, буры и брома). В процессе последующего выщелачивания кека беркеита в растворе карбоната натрия получают раствор беркеита, в котором труднорастворимое соединение лития образует труднорастворимую твёрдую фазу в виде суспензии. Эту суспензию отделяют аэрацией.

Пенный продукт (литийсодержащий шлак) обезвоживают, высушивают и таким образом превращают в концентрат, перерабатываемый на Li_2CO_3. Осветлённый раствор беркеита после завершения фильтрования поступает в дальнейшую переработку. Химический состав концентрата дилитийнатрийфосфата следующий (% масс.): Li_2O - 20,0÷22,0; Na_2CO_3 - 17,0; Na_2SO_4 - 2,0; P_2O_5 - 50,0; H_2O - 2,0. Хотя этот богатейший концентрат - не руда, методы его переработки близки к рудной технологии. После обработки в шаровой мельнице ликонц обрабатывают концентрированной серной кислотой, получая смесь твёрдых сульфатов лития и натрия и

разбавленную фосфорную кислоту, которые разделяют центрифугированием. В процессе упаривания разбавленной кислоты, содержащей много лития и натрия, получают 70÷80 %-ную фосфорную кислоту - ценный побочный продукт производства - и дополнительное количество сульфатов лития и натрия, присоединяемых к основной массе. Смесь сульфатов лития и натрия растворяют в воде, и непрореагировавший фосфат, после доведения pH раствора до 9, выпадает в осадок и отделяется от раствора. Для осаждения карбоната лития в чистый раствор смеси сульфатов вливают горячий раствор соды. В 1953 г было выпущено 153÷168 т ликонца в пересчёте на литий. В 1966 г выпуск карбоната лития составил 207,5 т по литию.

Переработка вод месторождения Сильвер-Пик. Природные высокоминерализованные воды месторождения Сильвер-Пик (США, шт. Невада) представлены относительно неглубоко погребенной хлоридной натриевой рапой с литием. Месторождение расположено в бессточной долине в 200 км к северу от озера Сёрлз. Общая минерализация рапы свыше 200 г/л. Рапа содержит (в г/кг): Na - 62; K - 8; Ca - 0,5; Mg - 0,4; Li - 0,4; Cl - 100,6; SO_4^{2-} - 7,1. Запасы окиси лития в рапе Сильвер-Пик оцениваются Горным Бюро США в 7,4 млн т при среднем содержании её свыше 0,08 % масс. Из рапы Сильвер-Пик добывается только один Li. Добыча началась в 1966 г и на начало 70-х годов достигла 8 тыс. т карбоната лития. На месторождении ведутся работы по организации промышленной добычи сильвинита, а также производства карбоната натрия и окиси магния. Схема извлечения лития рассчитана на использование солнечной энергии. Из скважин диаметром 610 мм с глубины 100÷210 м рапа перекачивается в испарительные бассейны 10 и 9 площадью 3076 тыс. $м^2$ и глубиной 0,9÷1,2 м, из которых она после упарки последовательно поступает в бассейны 8, 7, 6, где происходит садка галита, а концентрация лития достигает 0,12 % масс. В бассейн 6 подаётся известковое молоко и после перекачки рапы в бассейн 5 и дальнейшей упарки из неё выпадает сульфат кальция и гидроксид магния. Дальнейшая концентрация в бассейнах 4 и 3 и взаимодействие с углекислотой воздуха позволяет осадить карбонат кальция. Лития в бассейне 3 уже 0,19 % масс. В бассейне 2 выпадает в осадок глазерит [$K_3Na(SO_4)_2$], а в бассейне 1 и в бассейне концентрированной рапы также и сильвин. Садка галита, естественно, происходит во всех бассейнах. Лития в бассейне концентрированной рапы содержится 0,5 % масс. Испарительный сезон длится с апреля по октябрь. Переток из бассейна в бассейн частично идёт самотёком. Таким образом, наиболее энергоёмкие процессы осущест-вляются с помощью солнечной энергии. Концентрированная, богатая литием рапа поступает на завод, расположенный в 3 км от бассейнов, где её смешивают с кальцинированной содой и известковым молоком для осаждения остатков кальция и магния. Фильтрат, отделённый от осадка, разогревают до 93 ^oC, чтобы уменьшить растворимость карбоната лития и с помощью соды последний переводят в осадок. Карбонат лития содержит 1 % масс. примесей, таких как Ca, Mg, Na и SO_4^{2-}. По данным 1992 г в США около 70 % масс. добычи лития давали сподуменовые рудники шт. Северная Каролина и 30 % масс. рапа Сильвер-Пик. Мощность завода “Сильвер-Пик” - 7,28 тыс. т карбоната лития в год.

Переработка вод месторождения Салар-де-Атакама. Самое богатое литием месторождение рассолов открыто в 1969 г на севере Чили в пределах салара (сухого озера - солончака) Атакама, расположенного на одной параллели с портом Антофагаста. Озёрные отложения, пропитанные рапой, разведаны до глуби-ны 30 м на половине площади салара. Как и месторождение Сильвер-Пик данное месторождение, по-видимому, относится к рассолам хлоридно-натриевого типа. Содержание в рапе хлорида калия 2 % масс., а хлорида лития - 0,2 % масс. Запасы калийных со-

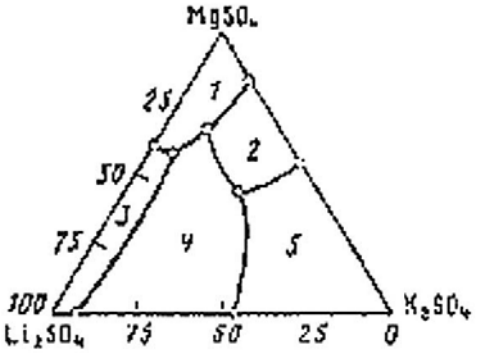


Рис. 1. Изотерма растворимости системы **Li_2SO_4 - K_2SO_4 - $MgSO_4$ - H_2O при 35°C:** 1 - $MgSO_4 \cdot 7H_2O$; 2 - $K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 6H_2O$; 3 - $Li_2SO_4 \cdot H_2O$; 4 - $Li_2SO_4 \cdot K_2SO_4$; 5 - K_2SO_4.

лей составляют 12 млн т, а хлорида лития 2,6 млн т (около 0,85 млн.т в пересчёте на Li_2O). Работы по детальной разведке этого месторождения начаты в 1974 году, когда правительственная корпорация Чили CORFO заключила контракт с “Фут минералз компани” (США) на разработку технологии получения карбоната лития из подземных рассолов (“Фут минералз компани” располагала к этому времени большим практическим опытом добычи и производства лития из подземных рассолов Сильвер-Пик). Разработка проекта производственного комплекса была начата в 1976 г, а выпуск карбоната лития осуществлён в 1984 г, капитальные затраты на строительство производственного комплекса составили 60 млн. USD. Реализация проекта выполнялась фирмой “Чилено-де-Литио” (при долевом участии капитала 55 % “Фут минералз” и 45 % CORFO). Чилийское предприятие по производству карбоната лития находится вблизи г. Антофагаста и обладает производственной мощ-ностью 11,8 тыс. т в год. Из рассолов Салар-де-Атакама литий извлекают путём постадийной солнечной упарки, в результате которой его концентрация возрастает с ~1,7 г/л до ~43 г/л. Из концентрированного рассола литий извлекают в виде карбоната действием соды. Из семи скважин глубиной ~30 м рассолы закачивают в испарительные бассейны. К 1984 г на месторождении Салар-де-Атакама было построено 12 бассейнов-испарителей общей площадью 1 км^2. Для предотвращения фильтрации рассола дно бассейнов покрыли слоем поваренной соли толщиной 0,3 м. При упаривании рассолов до ~43 г/л (по литию) возможны потери его за счёт выпадения двойной соли состава $KLiSO_4$ (рис. 1). По этой причине поступающие на испарение рассолы частично десульфатизируют, смешивая с рассолами, имеющими повышенную концентрацию хлорида калия. В первом бассейне осаждают в основном $CaSO_4$, а на следующих стадиях концентрирования из рассолов последовательно выделяют галит, сильвинит, карналит, бисульфат калия. Очистка бассейнов от донных осадков не предусмотрена. Упаренный раствор закачивают в цистерны и по железнодорожной ветке транспортируют на химический завод в г. Антофагаста (170 км), где очищают от магния и кальция под действием известкового молока и соды. Очищенный и нагретый до 80 °C рассол обрабатывают содой для выделения карбоната лития. Необходимо отметить, что компания “Фут минералз” (США) на рубеже 80-90-х годов прошлого века последовательно увеличила свою долю в чилийском производстве до 100 % и перешла от добычи руд в Северной Каролине (США) к переработке карбоната лития из Чили. Принятая на данном месторождении технология не обеспечивает выделение из рассолов других ценных компонентов (например, сульфата калия, борной кислоты), хотя стоимость их может быть сопоставима со стоимостью карбоната лития. В связи с этим CORFO с привлечением фирм, имеющих опыт работы с рассолами, организовала дополнительные исследования. MINSAL - консорциум, образованный фирмами

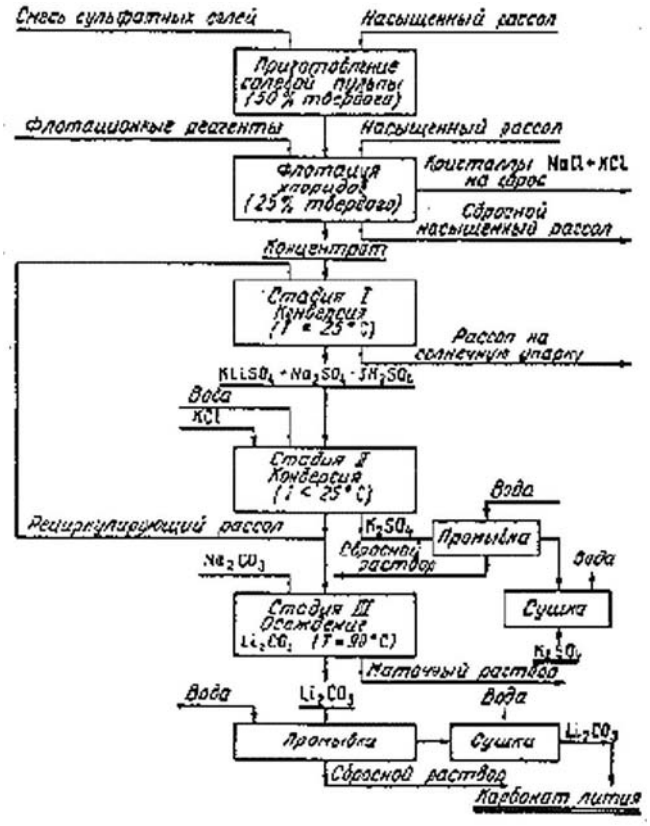


Рис. 2. Схема получения сульфата калия и карбоната лития

CORFO, Molimet (Чили) и AMAX (США), в 1988 г закончил исследование возможности строительства второго литиевого предприятия на месторождение Салар-де-Атакама. Результаты оценок анализировались и AMAX в 1990 г сообщила о решении продать свою долю проекта. Эту долю во второй половине 1992 г купила компания SQM, являющаяся чилийским продуцентом удобрений. SQM осуществляла эту закупку ради получения поташа, который использовался ею как сырьевой материал для принадлежащего компании завода, выпускающего нитрат калия. В результате проведённых в консорциуме MINSAL исследований была разработана оригинальная технология комплексного использования сырья (рис. 2), также основанная на постадийной солнечной упарке рассолов, при которой Li выделяется из раствора в виде кристаллов смешанной соли $KLiSO_4$ (см. рис. 1). Извлечение лития в кристаллы при высаливании их составляет ~67 % масс. Полученная таким образом соль является по существу химконцентратом лития и калия (содержание лития ~4,9 % масс.), который можно транспортировать на любые расстояния. Из такого концентрата легко получить товарные соединения лития и калия: если кристаллы растворить в воде, то под действием хлорида калия можно выделить сульфат калия, а затем под действием соды - осадить Li_2CO_3. Проектом предусматривалось к 1992 г организовать производство и выпуск в год 0,5 млн т хлорида калия, 0,2 млн т сульфата калия и 30 тыс. т борной кислоты. Количество производимого лития будет определяться конъюнктурными соображениями, однако реальная производительность может достигать от 2 до 13 тыс. т карбоната лития в год. Обращают на себя внимание экономические показатели этого производства и, в частности, низкая стоимость получаемого карбоната лития (табл. 1). Как следует из данных табл. 1, производство из рассолов Салар-де-Атакама может быть исключительно рентабельным и конкурентоспособным при условии комплексного использования сырья. Стоимость карбоната лития (2210 USD/т) ниже действующих мировых цен на эту продукцию (3330 USD/т). Доля добываемого в Чили лития в мировом производстве литиевого сырья в конце 1992 г оценивалась 16 % масс. (для сравнения добыча сподумена в Австралии в это же время обеспечивала потребности мирового

рынка в литиевом сырье ориентировочно на 22 % масс.). Необходимо отметить, что Li_2CO_3, получаемый в Чили, характеризуется недостаточно высоким качеством, что заставило Японию в 1995 г отказаться от импорта чилийского Li_2CO_3. Недостаточно высокое качество чилийского карбоната лития можно объяснить неотработанностью применяемых технологических схем.

Переработка вод месторождения Салар-дель-Омбре Муэрто. Салар-дель-Омбре Муэрто расположен в провинции Катамарка, в 1300 км северо-западнее от Буэнос-Айреса. В 1986 г компания FMC (США) заключила соглашение с аргентинским правительством о геологоразведочных работах на этом соляном месторождении. По оцен-ке, геологические запасы на указанном месторождении составляют 130 тыс. т лития, содержащегося в соляных растворах в концентрациях 0,22÷1,08 г/л. Глубина залегания рассолов 40÷75 м. FMC планировала начать разработку данного подпочвенного соляного месторождения в 1997 году, для чего ей необходимо было вложить 45 млн. USD на первом этапе разработки (ожидаемый выпуск лития составлял 4,5 тыс. т). На втором этапе разработки производство планировалось увеличить до 15,9 тыс. т лития в год. Строительство химического завода планировалось начать в 1995 г и закончить в 1997 г. Свою литиевую продукцию (LiCl и/или Li_2CO_3) предприятие, как планировалось, должно поставлять по железной дороге в чилийский порт Антофагаста, находящийся в 550 км. Данный проект предназначался для замены производства на действующем предприятии в Биссемер-Сити (США, шт. Северная Каролина), принадлежащего FMC, где сырьё получают из литийсодержащего пегматита. В 1999 г появилось сообщение о том, что в настоящее время запасы сырья для производства металлического лития компании FMC поступают практически полностью с принадлежащего компании проекта “Fenix”, расположенного на месторождении Салар-дель-Омбре Муэрто в аргентинских Андах. В этом же сообщении отмечается, что первоначально “Fenix” строился для выпуска ~13,6 тыс. т литиевого сырья в пересчёте на Li_2CO_3, однако затем производственные мощности проекта были расширены до 20,4 тыс. т в год. Предприятие использует собственную технологию, которая позволяет сократить или полностью исключить некоторые этапы производства. Кроме того, в сообще-нии 1999 г отмечается, что у FMC появились новые конкуренты, в том числе предприятие компании SQM Chemicals в Чили, выпускающее Li_2CO_3.

Месторождения литиеносных минерализованных вод, удалённых от тропического пояса. Промышленная добыча лития из минерализованных вод ведётся сегодня исключительно на месторождениях, расположенных вблизи тропического пояса

Таблица 1

Продукт	Производительность, т/год	Цена, USD/т	Чистый доход, млн. USD/год
Хлориды	0,50 млн.	80	40
Сульфат калия	0,25 млн.	180	45
Борная кислота	30 тыс.	500	15
Карбонат лития	2,5 тыс.	2210	60
ИТОГО:			160

Таблица 2

Химсостав литиеносных минерализованных вод СНГ

Месторождение	Ионное содержание, г/л								
	Li	Na	K	Mg	Ca	Sr	Cl^-	Br^-	B
Сухокумское (Дагестан)	0,053	25,6	1,1	0,6	6,8	0,63	54,3	0,3	-
Тарумовское (Дагестан)	0,200	67,0	3,8	0,8	10,1	-	127,3	-	-
Удачное (Саха)	0,140	30,0	12,0	13,25	65,48	1,17	333,3	4,08	-
Сухотунгусское (Красноярский край)	0,222	46,8	23,1	9,5	58,8	2,40	-	3,20	-
Верхнеленское (Иркутская область)	0,237	23,0	27,5	9,2	98,7	4,4	260,6	6,9	-
Знаменское (Иркутская область)	0,415	2,4	4,3	29,2	120,9	0,62	325,3	9,31	-
Тепловская нефтяная структура (Западный Казахстан)	0,082	-	-	-	-	4,8	-	0,302	-
Гремячинская нефтяная структура (Западный Казахстан)	до 0,065	-	-	-	-	до 1,7	-	до 2,371	до 7,9
Карачаганакская нефтяная структура (Западный Казахстан)	до 0,196	-	-	-	-	-	-	-	-
Тасымская нефтяная структура (Западный Казахстан)	до 0,087	-	-	-	-	0,35	-	до 1,564	-

земного шара. Это обусловлено возможностью использовать здесь солнечную энергию для упаривания исходных литийсодержащих рассолов. Последнее во многом определяет рентабельность галургических литиевых производств. В то же время во многих регионах земного шара, удалённых от тропического пояса и имеющих месторождения минерализованных вод с повышенным содержанием лития (табл. 2), невозможно применение природного концентрирования литийсодержащих рассолов из-за неблагоприятных климатических условий (на этих месторождениях рекомендовано применение новых методов извлечения лития из вод, например, с использованием селективных неорганических сорбентов).

Как следует из приведённого выше материала, кроме лития в минерализованных водах промышленное значение имеют K, Na, B, SO_4^{2-}, Cl-, которые с середины 90-х годов начали извлекать комплексно с использованием передовых технологий, получая минеральные удобрения, K_2SO_4, борную кислоту и соединения лития. С началом комплексного использования минерализованных вод (Салар-де-Атакама) заметно повысилась конкурентоспособность получаемых из них соединений ли-

тия, в особенности при эксплуатации месторождений, расположенных в регионах с жарким, засушливым климатом, позволяющим концентрировать Li в водах их солнечной упаркой. До начала комплексного использования минерализованных вод с применением передовых технологий (т.е. в период с середины 30-х до начала 90-х годов прошлого века) товарные соединения лития, полученные из минерализованных вод, с трудом конкурировали с товарными соединениями лития, выпускаемыми из рудного сырья, поскольку тогда из руд выпускалось не менее 70 % масс. литиевой продукции в мире (в пересчёте на Li). В этой связи необходимо отметить, что в ряде работ, опубликованных в период 1996-1999 г.г. подчёркивается, что только комплексная переработка редкометалльных руд с использованием новейших технологий и применением сбалансированных цен обеспечивает рациональное в технологическом, экологическом и экономическом отношении производство соединений лития и другой редкометалльной продукции.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Самойлов В.И.* Исследование современных и разработка перспективных методов извлечения лития из минерального сырья в технические соединения. – Усть-Каменогорск: Медиа – Альянс, 2005. – 276 с.

Коротко об авторах

Самойлов В.И. – кандидат технических наук, инженер-исследователь, АО «Ульбинский металлургический завод», центральная научно-исследовательская лаборатория, Усть-Каменогорск, Казахстан.

© В.И. Самойлов, А.Н. Борсук, Т.А. Винокурова, 2006

УДК 669.725.3

В.И. Самойлов, А.Н. Борсук, Т.А. Винокурова

ФЕНАКИТ – НОВОЕ МИНЕРАЛЬНОЕ СЫРЬЕ БЕРИЛЛИЕВЫХ ГИДРОМЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ

Основной целью данных исследований являлось изучение возможности совместной переработки берилла, бертрандита и фенакита в рамках серно-кислотной технологии. В качестве исходного сырья использовались берилловые флотоконцентраты Малышевского месторождения (Малышевского рудоуправления, Свердловская область), Завитинского месторождения (Забайкальского

ГОК) и бертрандит-фенакитовый флотоконцентрат Ермаковского месторождения (Забайкальского ГОК). Использовавшиеся в работе концентраты отбирались из различных партий сырья, поступавшего в шихтовый двор бериллиевого производства АО «УМЗ» в период с 1990 г. по 2003 г.

Навески Ермаковского (Е) и Завитинского (З) концентратов, взятые в массовом соотношении Е:З = 4:1 (по бериллию), использовались для приготовления шихты. В качестве флюса применялась кальцинированная сода в количестве 0, 5, 10, 15% (к общей массе взятых на шихтовку концентратов). Химический состав концентратов и составы шихты, приготовленные на плавку, приведены в табл. 1.

Плавление приготовленной шихты проводилось в графитовом тигле в шахтной печи ШП-1 при температуре 1360 ^{0}С в течение 30 мин., после чего плав сливали в металлическую ёмкость с холодной водой. Образующийся гранулированный плав сушили, измельчали в стакане виброистирателя, анализировали на содержание бериллия и примесей. Химический состав полученных гранулятов представлен в табл. 2.

Согласно современным представлениям в процессе плавки силикатов бериллия с содой (известняком) и последующей грануляции плава образуются кислотовскрываемые фазы, взаимодействующие с серной кислотой в соответствии с уравнениями реакций:

$$Na_2BeSiO_4 + 2H_2SO_4 = BeSO_4 + Na_2SO_4 + SiO_2 + 2H_2O, \quad (1)$$

$$CaBeSiO_4 + 2H_2SO_4 = BeSO_4 + CaSO_4 + SiO_2 + 2H_2O, \quad (2)$$

$$2NaAlSiO_4 + 4H_2SO_4 = Na_2SO_4 + Al_2(SO_4)_3 + 2SiO_2 + 4H_2O, \quad (3)$$

$$CaAl_2Si_2O_8 + 4H_2SO_4 = CaSO_4 + Al_2(SO_4)_3 + 2SiO_2 + 4H_2O, \quad (4)$$

$$Na_2SiO_3 + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + SiO_2 + H_2O, \quad (5)$$

$$CaSiO_3 + H_2SO_4 = CaSO_4 + SiO_2 + H_2O \quad (6)$$

Двадцатиграммовая навеска измельчённого до крупности -0,15 мм гранулята распульповывалась водой при соотношении Т:Ж=1:1, после чего полученная пульпа обрабатывалась 93%-ной серной кислоты. Образовавшиеся сульфаты выщелачивали водой при Т:Ж=1:5 (по грануляту), температуре 95÷100 ^{0}С в течение 20 мин. Кремнёво-сульфатная пульпа со стадии выщелачивания нейтрализовалась 8÷10 %-ным раствором амводы до pH~3,5 и отфильтровывалась. Кремнёво-сульфатный кек дважды подвергали фильтр-репульпационной отмывке 5 %-ным раствором сульфата аммония (подкисленным серной кислотой до pH~3,5) при Т:Ж=1:7 (по грануляту), температуре 80÷90 ^{0}С в течение 15 мин. Фильтрование всех пульп проводилось с использованием воронки Бюхнера через один слой бумажного фильтра «синяя лента». В ходе эксперимента исследовалось влияние температуры сульфатизации, е÷ продолжительности и расхода применявшейся при этом серной кислоты на содержание бериллия в сбросном кеке для каждого из полученных гранулятов (табл. 2).

Сульфатизация проводилась в предварительно нагретой лабораторной посуде, в которой перемешивали горячую водно-гранулятную пульпу. Температура исходной водно-гранулятной пульпы определяла начальную температуру сульфатизации сразу после добавления к пульпе серной кислоты. Все опробованные грануляты (табл. 2) при обработке их серной кислотой, вступали в реакцию не сразу (как в случае использования традиционной берилл-извест-няк-содовой шихты), а по истечении ~5 с. В сравнении с переработкой традиционного сырья реакция сульфатизации протекала менее бурно, сульфатная масса представляла собой густую пульпу, а не относительно сухой продукт. Продолжительность сульфатизации в различных опытах изменялась от 15 с до 30 мин. Температурный контроль осуществлялся непосредственно в начальный момент ре-

акции сульфатизации с помощью термометра. В процессе выдержки сульфатной массы использовался её искусственный подогрев на электроплитке до определённой температуры. Сульфатная масса в процессе сульфатизации постепенно загустевала по мере испарения влаги и через 15÷20 мин. после начала процесса представляла собой уже не жидкотекучий продукт, а влажный кек. Результаты лабораторных испытаний представлены в табл. 3.

Анализ данных табл. 1-3 показывает, что:

1) при увеличении добавки соды к смеси концентратов до 10 % масс., последующего плавления шихты, грануляции плавов и сернокислотного вскрытия получаемых плавов обеспечивается минимальное содержание бериллия в сбросных кеках (дальнейшее увеличение добавки соды к смеси концентратов до 15 % масс. не приводит к снижению содержания бериллия в сбросных кеках);

2) в исследованном интервале продолжительности сульфатизации данный технологический параметр не оказывает влияния на содержание бериллия в сбросных кеках;

3) увеличение температуры сульфатизации с 80÷100 ^{0}C до 100÷125 ^{0}C позволяет снизить содержание бериллия в сбросном кеке с 0,060÷0,090 % масс. до 0,008÷0,04 % масс. (см. табл. 3, опыты 8-10 и 11-13 соответственно);

4) в выбранном режиме сульфатизации (табл. 3, опыты 11-13) 10 %-ная по массе шихтовка соды обеспечивает остаточное содержание бериллия в сбросных кеках на уровне 0,008÷0,04 % масс. и выход кека 72÷74 % масс., что соответствует извлечению бериллия в раствор 99,1÷99,8 % масс.

На следующем этапе исследований изучалась возможность переработки растворов сульфата бериллия в рамках существующей в АО «УМЗ» аммиачно-щелочной технологии с получением кондиционных технических гидроксидов бериллия. С этой целью нами поставлены три серии опытов по переработке наборок сырья (составленных из различных партий Малышевского, Завитинского и необесфторенного Ермаковского концентратов) с долей Ермаковского концентрата 0 и 80 % масс. (по бериллию). Из каждой наборки было получено по три гранулята. В табл. 4 приведены данные по составу наборок сырья и флюсов, а также качеству полученных из них гранулятов.

Как видно из данных табл. 4, переход от наборки сырья № 1 - 2 к наборке сырья № 3 - 4 позволяет снизить массу проплавляемой шихты (и энергозатраты на плавку) за счёт повышения содержания бериллия в грануляте с 1,48÷1,86 до 3,30÷4,00 % масс., а также уменьшить расход серной кислоты, что будет показано ниже. Одновременно с переходом от наборки сырья № 1 - 2 к наборке сырья № 3 - 4 происходит нежелательное повышение содержания фтора в грануляте с 0,73÷1,23 до 5,00÷7,50 % масс.

Грануляты перерабатывали с получением сульфатных растворов, химический состав которых представлен в табл. 5. В эксперименте применялся штатный режим вскрытия гранулята, включающий следующие операции. Измельчение гранулята до крупности -0,15 мм; сульфатизация: расход H_2O - 0,8 мл/г гранулята, расход 93 %-ной серной кислоты - 0,8 мл/г гранулята; выщелачивание: Т:Ж = 1:5 (по исходному грануляту), t = 90 ^{0}C, τ = 20 мин.; нейтрализация пульпы выщелачивания до pH = 3,5 8 %-ным раствором NH_3; 1-ая отмывка кека 5%-ным раствором $(NH_4)_2SO_4$, подкисленным H_2SO_4 до pH=3,5 при перемешивании: Т:Ж = 1:7 (по исходному грануляту), τ = 15 мин., t = 80 ^{0}C; фильтрование пульпы; 2-ая отмывка кека 5 %-ным раствором $(NH_4)_2SO_4$, подкисленным H_2SO_4 до

Таблица 4

Состав исходной шихты и качество полученных из неё гранулятов

№ шихты	Содержание в шихте				
	концентраты, % масс. по бериллию			флюсы, % масс. к смеси к-тов	
	E_1, E_2	M_1, M_2	$З_1$, $З_2$	Na_2CO_3	$CaCO_3$
1	0	66,6 (M_1)	33,4 ($З_1$)	25	15
2	0	66,6 (M_2)	33,4 ($З_2$)	25	15
3	80 (E_1)	0	20 ($З_1$)	12	0
4	80 (E_2)	0	20 ($З_2$)	10	0

Окончание таблицы 4

№ гр-та по № шихты	Содержание Be и примесей в гранулятах, % масс. (средние данные из трёх гранулятов)					
	Be	Si	Ca	Na	Fe	F
1	1,86	24,50	9,40	9,90	0,55	0,73
2	1,48	23,25	8,50	9,90	0,55	1,23
3	4,00	19,95	8,45	6,35	1,17	5,00
4	3,30	18,62	13,21	4,33	3,36	7,50

Примечание: содержание невскрытого бериллия во всех гранулятах составляло менее 0,01% масс.

Таблица 5

Химический состав сульфатных растворов (средние данные по трём растворам, полученных при переработке двух – трёх гранулятов каждой наборки)

№ исходной шихты (по табл. 4)	Содержание Be в растворе, г/л	Содержание примесей в растворе, г/л						
		Al	Ca	Cr	Fe	Si	Mn	F
1	0,87	-	0,11	-	-	0,66	-	0,08
2	0,87	5,84	0,65	0,036	0,56	0,17	0,033	0,20
3	2,37	-	0,14	-	-	0,87	-	2,52
4	2,03	3,09	0,73	0,06	2,25	0,23	0,17	4,00

Примечание: сульфатные растворы получены объединением основного раствора и промводы 1

pH=3,5: см. 1-ю отмывку; фильтрование пульпы; сушка кека до постоянного веса.

Необходимо отметить, что для наборок сырья № 1 - 2, № 3 – 4 извлечение бериллия в раствор составляло порядка 96,8±2 % масс. при расходах 93 %-ной серной кислоты, составивших соответственно 43÷54 и 20÷24 мл/г бериллия.

Из данных, представленных в табл. 5, следует, что переход от наборки сырья №1 - 2 к наборке сырья №3 - 4 обеспечивает повышение содержания бериллия в растворе с 0,87 г/л до 2,37 г/л, что позволяет в ~2,5 раза снизить технологические потоки при переработке указанных растворов. Одновременно с переходом от наборки сырья №1 - 2 к наборке сырья №3 - 4 наблюдается нежелательное повышение содержания фтора в растворе (в ~25 раз), а также железа, марганца, кремния и кальция.

Сульфатные растворы перерабатывали с получением черновых гидроксидов бериллия по следующей схеме. Сульфатный раствор, взятый в количестве ~3,5 г (по бериллию), нагревали и при температуре 70÷80 ^{0}C осаждали черновой $Be(OH)_2$ добавлением к раствору 8÷10 %-ной амводы (до достижения pH = 7,0÷7,5) при перемешивании в течение 15 мин. После осаждения чернового гидроксида бериллия определялось содержание бериллия в отфильтрованном маточном растворе. Черновой $Be(OH)_2$ подвергали двукратной

фильтр-репульпационной отмывке в дистиллированной воде. Каждая отмывка проводилась в течение 15 мин. при Т:Ж=1:3 по влажному гидроксиду, температуре 60÷70 ^{0}С; для фильтрования пульп использовали воронку Бюхнера и фильтры «белая лента». В ходе эксперимента отмечено, что влажность черновых гидроксидов бериллия практически не зависит от перерабатываемой наборки сырья, а также кратности их отмывки и составляет ~80 % масс., также как не установлено сколько-нибудь заметных различий в скорости фильтрования пульп.

Данные о качестве черновых гидроксидов бериллия и содержании бериллия в черновых маточных растворах, полученные при переработке наборок сырья №1-№4, представлены в табл. 6.

Из данных табл. 6 следует, что при переходе от наборки сырья №1 - 2 к наборке сырья №3 - 4 содержание бериллия в черновом гидроксиде бериллия увеличивается в среднем в ~2 раза, что позволяет соответственно снизить технологические потоки в дальнейшем (при очистке черновых гидроксидов бериллия с получением технических гидроксидов бериллия). Переход от наборки сырья №1-2 к наборке сырья №3 - 4 сопровождается в среднем ~4-кратным повышением содержания бериллия в черновом маточном растворе, что обусловлено возрастанием содержания фтора в исходном сырье и, как следствие, в получаемых сульфатных растворах (фтор, содержащийся в суль-фатных растворах связывает бериллий в стойкие водорастворимые комплексы).

Влажные черновые гидроксиды берилллия, полученные после двукратной отмывки, перерабатывали с получением технических гидроксидов бериллия по следующей схеме. Черновые гидроксиды в течение 1,0÷1,5 часов загружали в раствор каустической соды (конц. 620 г/л) при кипячении и перемешивании до достижения избыточной щёлочности ~70 г/л едкого натра. Полученная пульпа кипятилась в течение одного часа при поддержании достигнутого объёма добавлением дистиллированной воды, затем разбавлялась дистиллированной водой до избыточной щёлочности ~20 г/л едкого натра и кипятилась ещё один час с поддержанием достигнутого

после разбавления объёма добавлением дистиллированной воды при перемешивании. Затем осадок щелочного гидроксида бериллия отфильтровывали. В результате выполненной щелочной обработки обеспечивается очистка чернового гидроксида бериллия от алюминия в соответствии с уравнениями реакций:

- щелочное растворение чернового гидроксида бериллия

$$Be(OH)_2+2NaOH \rightleftarrows Na_2BeO_2+2H_2O, \quad (7)$$

$$Al(OH)_3+NaOH \rightleftarrows NaAlO_2+2H_2O, \quad (8)$$

- гидролиз бериллата натрия (разбавление щелочной пульпы водой)

$$Na_2BeO_2+2H_2O \rightleftarrows Be(OH)_2\downarrow+2NaOH \quad (9)$$

В ходе эксперимента отмечено, что влажность получаемых щелочных гидроксидов бериллия не зависит от перерабатываемой наборки сырья и составляет ~40% масс., также как не установлено сколько-нибудь заметных изменений в скоростях фильтрования щелочных пульп. Фактический удельный расход едкого натра при переработке наборок сырья № 1 - № 4 составил (в граммах едкого натра на 1 г бериллия в черновом гидроксиде бериллия): наборка №1 - 2 - 16,1÷23,7, наборка №3 - 4 - 10,4÷15,9. Далее, щелочной гидроксид распульповывали в растворе серной кислоты (конц. 70÷100 г/л), взятом из расч÷та 75 мл раствора на 1 г бериллия в щелочном гидроксиде, в течение часа при температуре 25 ^{0}С. Избыточная кислотность на конец кислотной

отмывки составляла ~30 г/л серной кислоты. В результате выполненной кислотной от-

мывки обеспечивается очистка гидроксида бериллия от железа, марганца, хрома, а также остатков алюминия в соответствии с уравнениями реакций:

$Fe(OH)_2+H_2SO_4=FeSO_4+2H_2O$, (10)

$2Fe(OH)_3+3H_2SO_4=Fe_2(SO_4)_3+6H_2O$,(11)

$Mn(OH)_2+H_2SO_4=MnSO_4+2H_2O$, (12)

$2Al(OH)_3+3H_2SO_4=Al_2(SO_4)_3+6H_2O$,(13)

$2Cr(OH)_3+3H_2SO_4=Cr_2(SO_4)_3+6H2O$, (14)

По окончании кислотной отмывки гидрокисда бериллия его отфильтровывали и подвергали двукратной фильтр-репульпационной отмывке в дистиллированной воде (от сульфат-иона и других водорастворимых примесей) при температуре 25 ^{0}C с получением технического гидроксида бериллия. Каждая отмывка проводилась в течение 15 мин. при удельном расходе воды 75 мл на 1 г бериллия в исходном гидроксиде. Фильтрование пульп при переработке черновых гидроксидов бериллия в технические гидроксиды проводилось с использованием воронки Бюхнера и фильтров «белая лента». Алюминатный и кислый маточные растворы анализировались на содержание бериллия, а технические гидроксиды бериллия - на содержание примесей. Полученные данные представлены в табл. 7.

Из данных табл. 7 следует, что переработка необесфтренного Ермаковского концентрата с долей его в смеси концентратов 80 % масс. (по бериллию) позволяет получать кондиционный технический $Be(OH)_2$.

В результате лабораторных испытаний технологии совместной переработки различных силикатов бериллия проплавлено около 5 кг наборок сырья и флюсов с получением более 4,5 кг гранулятов. Сернокислотное вскрытие лабораторных гранулятов обеспечило извлечение бериллия в сульфатный раствор на 96,8±2 % масс. и более. Наработано около 50-ти литров растворов сульфата бериллия, переработанных по аммиачно-щелочной технологии до черновых и технических гидроксидов бериллия (получено по ~18 образцов гидроксидов), удовлетворяющих требованиям бериллиевого производства АО «УМЗ». Выход бериллия из сульфатных растворов в технические гидроксиды бериллия (рассчитанный по потерям металла с маточными растворами) в ходе испытаний составил промышленно-приемлемую величину.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Журкова З.А., Матясова В.Е., Матясов Н.Г., Самойлов В.И.* Способ извлечения бериллия из бериллиевых флотоконцентратов. - А.с. 2107742. - 1996.

2. *Самойлов В.И.* Разработка аппаратурно-технологической схемы переработки перспективной наборки бериллиевых флотоконцентратов с получением технического гидроксида бериллия. Дис. … канд. техн. наук (инв. № Н-4984). – М., 1995.-155 с.

Коротко об авторах

Самойлов В.И. – кандидат технических наук, инженер-исследователь,
Борсук А.Н. –
АО «Ульбинский металлургический завод», центральная научно-исследовательская лаборатория, Усть-Каменогорск, Казахстан.

Винокурова Т.А. – преподаватель, Восточно-Казахстанский государственный технический университет им. Д. Серикбаева, Усть-Каменогорск, Казахстан.