

УДК 669.884(574)

Технология комплексной переработки литиево-бериллиевых и бериллиево-литиевых концентратов в гидрометаллургии

В. И. САМОЙЛОВ¹, Ж. С. ОНАЛБАЕВА², Н. А. КУЛЕНОВА², А. Н. БОРСУК¹¹АО “Ульбинский металлургический завод”,
проспект Абая, 102, Усть-Каменогорск 070005 (Казахстан)

E-mail: samval@bk.ru

²Восточно-Казахстанский государственный технологический университет им. Д. Серикбаева,
ул. А. К. Протозанова, 69, Усть-Каменогорск 070004 (Казахстан)

E-mail: NKulenova@ektu.kz

Аннотация

Приведены результаты исследований, посвященных разработке и физико-химическому обоснованию экономически эффективных технологий комплексной переработки разнообразного бериллиево-литиевого минерального сырья в гидрометаллургии, обеспечивающих увеличение выпуска бериллиевой и литиевой продукции.

Ключевые слова: комплексная переработка, бериллиево-литиевые концентраты, плавка, модуль шихты, серная кислота, гранулят, гидроксид бериллия, карбонат лития

ВВЕДЕНИЕ

Широкое потребление лития и бериллия сдерживается их дороговизной и ограниченной сырьевой базой. Тесная ассоциация в рудах лития и бериллия, а также тантала, ниобия, олова, алюминия, фтора, калия, цезия и натрия требует создания схем комплексной переработки любого силикатного сырья, содержащего литий и бериллий. Из руд получают коллективный концентрат лития и бериллия. При селективной флотации лития и бериллия из коллективного концентрата неизбежны их потери с разноименными концентратами. Так, потери бериллия в производствах лития составляют десятки процентов от мирового потребления бериллия, а потери лития при производстве бериллия – проценты от потребления лития. Отсутствие схем глубокой переработки концентратов лития и бериллия обуславливает низкую эффективность гидрометаллургических производств и их ограниченную сырьевую базу.

В этой связи на “Ульбинском металлургическом заводе” (УМЗ) проведен комплекс научно-исследовательских работ и промышленных испытаний, направленных на повышение эффективности гидрометаллургических процессов получения лития и бериллия и расширение их сырьевой базы [1–7]. Впервые совместно и комплексно переработаны силикаты лития, бериллия в любых сочетаниях, найдены принципы рациональной переработки такого сырья. Установлено, что ее специфика связана лишь с различным содержанием лития и бериллия в сырье.

УСОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ КЛАССИЧЕСКИХ МЕТОДОВ ПЕРЕРАБОТКИ БЕРИЛЛИЕВО-ЛИТИЕВОГО РУДНОГО СЫРЬЯ В ГИДРОМЕТАЛЛУРГИИ

Переработка сподумена и лепидолита в гидрометаллургии лития

Из десятков силикатов лития в сернокислотных литиевых производствах могут ис-

пользоваться лишь лепидолит $[KLi_{1.5}Al_{1.5}(Si_3AlO_{10})(F, OH)_2]$ или сподумен $[LiAl(Si_2O_6)]$ [1, 3]. Первый термоактивируют, поскольку применение H_2SO_4 не обеспечивает его полного вскрытия. Применение серной кислоты не приводит к вскрытию природного α -сподумена, его декрипитация дает активный β -сподумен. По результатам работ, направленных на повышение эффективности и экологической безопасности классической переработки сподуменного концентрата (СК), создан ряд технологических разработок [1, 3].

Улучшенная сернокислотная схема испытана в цехе предприятия, получены партии карбоната, фторида лития из рудоразборного СК, имеющего следующий состав, мас. %: Li ~ 1.3, Si ~ 18.1, Al ~ 8.9, Fe ~ 1.1, Mg < 0.1, Ca < 0.1, Be < 0.1. В цехе получено около 1 т солей лития для нужд “Иртышского химико-металлургического завода” (чистота отдельных партий солей достигала ~98 мас. %) [1, 3].

Исследована активация лепидолитового концентрата (ЛК) путем его плавки и последующей грануляции плава водой, с дальнейшим вскрытием гранулята серной кислотой. Исходный ЛК имеет следующий состав, мас. %: Li ~ 1.9, Si ~ 26.1, Al ~ 6.1, Fe ~ 0.7, Mg < 0.1, Ca < 0.1, Be < 0.1. Из очищенных растворов от вскрытия с применением соды осаждены технические карбонаты лития. Для нейтрализации растворов от вскрытия предложено вместо извести применять гранулированный водой плава ЛК, что исключает потери лития с кеком нейтрализации и затраты на известь. Сбросной кек от вскрытия ЛК был переработан на жидкое стекло, что повысило эффективность схемы (использована классическая технология получения жидкого стекла из кремнезема и кальцинированной соды [1, 3]). В цехе из кремнезема и соды получено 180 т стекла, которые затем были использованы на “Восточно-Казахстанском машиностроительном заводе”.

Установлено, что потери бериллия в литиевых схемах переработки составляют несколько килограммов бериллия на 1 т лития в производимом карбонате лития.

Переработка берилла, бертрандита и фенакита в гидрометаллургии бериллия

В классической схеме гидрометаллургического получения бериллия из десятков сили-

катов бериллия используются лишь берилл $[Be_3Al_2(Si_6O_{18})]$ с низким содержанием бериллия и бертрандит $[Be_4(Si_2O_7)(OH)_2]$, характеризующийся высоким содержанием бериллия. В сернокислотной схеме химически стойкий берилл разрушают плавкой со щелочами, связывая часть кремния в метасиликаты натрия, кальция. Из гранулированного водой плава бериллиевого концентрата (БК) с известняком и содой получены растворы сульфата бериллия, из них аммиаком осаждались черновые гидроксиды бериллия. Используемый в работе БК имеет следующий химический состав, мас. %: Be ~ 2.0, Si ~ 24.9, Al ~ 10.1, Fe ~ 2.9, Mn ~ 0.2, Ca ~ 5.1, Li ~ 0.3.

Установлено, что весь литий теряется со сбросным маточным раствором от осаждения гидроксида бериллия [1, 2]. После отмывки гидроксида бериллия щелочью от алюминия, кислотой от железа, водой от сульфат-иона получен технический гидроксид бериллия. В ходе этой работы создан способ утилизации алюминия и натрия из сбросного раствора алюмината натрия в товарный криолит, что обеспечит улучшение технико-экономических показателей производства гидроксида бериллия [1, 2]. Данный способ основан на осаждении криолита из сбросного раствора действием плавиковой кислоты и фторида (или гидроксида) алюминия. При реализации криолита по цене ниже рыночной он может стать целевым продуктом переработки богатого алюминием БК, а гидроксид бериллия – побочным. При такой цене криолита, учитывая огромные потребности в нем алюминиевых заводов, создаются условия к значительному росту попутного выпуска гидроксида бериллия.

На УМЗ проведены цеховые испытания по получению фторсолей алюминия, а также разработан регламент карбонатно-сульфидной перечистки гидроксида бериллия, обеспечивающий многократную очистку гидроксида от примесей [1, 2].

Серная кислота вскрывает бертрандит без активации, что используется фирмой Brush (США) при вскрытии небогатых руд этого минерала.

Богатый бериллием фенакит $[Be_2(SiO_4)]$ – новое сырье. Ввиду его ассоциации с бертрандитом и флюоритом в рудах получают бертрандит-фенакит-флюоритовый концентрат

(БФФК). Использованный в работе БФФК характеризуется следующим химическим составом, мас. %: Be ~3.8, Si ~13.9, Al ~2.3, Fe ~4.1, Mn ~0.7, Ca ~19.6, Li ~0.1. В ходе выполнения данной работы впервые удалось вовлечь это ценное сырье в производство гидроксида бериллия.

Дальнейшие исследования были посвящены устранению недостатков гидрометаллургических схем получения лития, бериллия (ограниченность их сырьевой базы, недостаточная экономическая эффективность существующих технологий) и разработке физико-химических основ технологий комплексной переработки Li-Be-содержащего сырья.

ПРОЦЕССЫ РАЗЛОЖЕНИЯ БЕРИЛЛИЕВО-ЛИТИЕВОГО СИЛИКАТНОГО СЫРЬЯ ПУТЕМ ЕГО ПЛАВЛЕНИЯ С ФЛЮСАМИ

Методологические подходы к разложению сырья плавкой с флюсами

Исследованы закономерности глубокого разложения Li-, Be-содержащего силикатного сырья путем его плавки со щелочами. Разложение стойких силикатов бериллия плавкой со щелочами до сих пор детально не исследовано [1, 2].

Нами предложена схема разложения для силикатов бериллия, лития при любом сочетании их в сырье [1–3]. На первом этапе процесса нагрева шихты (до ~ 700 °С) ее фазовый состав не изменяется. При температурах порядка 700–750 °С шихта спекается с образованием метасиликатов натрия, кальция и комплексных силикатов бериллия. При дальнейшем нагреве до температур 1350–1400 °С комплексные силикаты разлагаются до оксида бериллия и простых щелочных силикатов; к концу этапа шихта почти полностью расплавлена. Выдержка при 1350–1400 °С приводит к гомогенизации плава, достижению его однородности по анионному и катионному составам. Последующее резкое охлаждение плава холодной водой (до ~50 °С) приводит к образованию гранул, содержащих практически несвязанный оксид бериллия и аморфное стекло. Наличие микротрещин в гранулах облегчает доступ серной кислоты в процессе кислотной обработки гранулированного плава. Установлены факторы, определяющие пол-

ноту разложения сырья: массовый силикатный модуль шихт $[\text{SiO}_2/(\text{Me}_2\text{O} + \text{CaO})]$, где $\text{Me} = \text{Na}, \text{K}, \text{Li}$; содержание оксида кремния в плаве, тип флюсов; температура плавки и скорость охлаждения плава. Важно отметить, что гранулы вскрываются серной кислотой всего за 1–2 мин сульфатизации без дополнительного нагрева реакционной массы.

Предложенные методологические подходы к разложению сырья легли в основу созданных далее универсальных методов комплексной переработки Li-Be- и Be-Li-концентратов.

Разложение концентратов лития плавкой с флюсами

Для гидрометаллургии лития создан универсальный метод разложения силикатов лития и их смесей плавкой с карбонатами натрия, лития и другими флюсами [1, 3]. От известной переработки индивидуальных сподумена, лепидолита созданный метод отличается расширенной сырьевой базой лития, комплексным извлечением ценных компонентов, утилизацией реагентов, что улучшает экономику и экологию гидрометаллургии лития. Показано, что грануляты разработанных шихт представляют собой аморфные стекла с микротрещинами.

В работах [1, 3] установлены следующие закономерности. Оптимальный модуль шихт равен 2.3–3.0, в их хорошо подвижных плавах содержатся 53.5–55 % SiO_2 , анионы SiO_4^{4-} , SiO_3^{2-} , образующие с литием, алюминием, натрием и калием активные фазы. При модуле шихты более 3 не удается глубоко разложить сырье, а при модуле менее 2.3 неэффективно повышается расход флюсов и серной кислоты. Вскрытые плавы разработанных шихт дают кек кремнезема, пригодный для производства дорогостоящего жидкого стекла. Установлено, что совместная переработка оптимальных по модулю сподумен-содовой и лепидолит-содовой шихт дает вскрываемый гранулят. Описаны зависимости расхода флюсов на плавку смесей СК с ЛК от масс ЛК и СК. Благодаря применению карбоната лития при разложении, создаются условия для плавки сырья с литиевыми отходами – крупным источником лития. С использованием найденных модулей шихт предложены уравнения реакций сподумена с флюсами.

При опробовании сульфатных растворов, образующихся при переработке разработанных шихт, установлено [1, 3], что растворы пригодны для производства карбоната лития по квасцово-карбонатной схеме; разработано безвыпарное осаждение из растворов нерастворимого алюмината лития алюминатами натрия, калия с глубоким извлечением лития и алюминия; создан способ переработки СК, плавленного с содой, с получением Li-содержащего глинозема – ценного энергосберегающего флюса для электролиза алюминия. Показано также, что упаркой сбросных маточников от осаждения карбоната, алюмината лития, Li-содержащего глинозема целесообразно выделять сульфаты натрия, калия.

Разложение литиево-бериллиевых концентратов плавкой с флюсами

Создан универсальный метод извлечения бериллия в гидрометаллургии лития при переработке Li-Be-концентратов [1]. Сподуменовый и лепидолитовый концентраты с незначительным содержанием бериллия шихтовали с содой, добавляя БК для повышения массовой доли бериллия в шихте до 0.1 %. Модуль разработанных шихт равен 2.6–2.9. Аморфные грануляты шихт, кристаллизующиеся при их нагреве, вскрыты серной кислотой.

В новом методе переработки литиевого сырья с низким содержанием бериллия совместно извлекается порядка 95.5 % бериллия и лития. Переработка растворов от литиево-бериллиевого сырья показала, что прямой выход бериллия из раствора в кек составляет 79 %.

Для получения гидроксида бериллия из кеков нами предложена простая и экономичная сернокислотная схема [1]. Созданный процесс переработки литиево-бериллиевых концентратов позволяет комплексно извлекать из них Li, Be, Al, K, SiO₂, утилизировать реагенты, повышая при этом эффективность и безопасность производств, расширяя их сырьевую базу, выпуск бериллия и лития.

В работе [1] предложена методология глубокой переработки силикатных руд лития без селективной флотации, которая, с нашей точки зрения, выгодно отличается простотой, экономичностью, экологичностью и универсальностью.

Разложение концентратов бериллия плавкой с флюсами

Для гидрометаллургии бериллия создан универсальный метод разложения силикатов бериллия или их смесей плавкой с карбонатами натрия, кальция и другими флюсами [1, 2]. От известной переработки берилла или бертрандита созданный метод отличают расширенная сырьевая база бериллия, комплексное извлечение ценных компонентов, утилизация применяемой щелочи, что улучшает экономические и экологические показатели гидрометаллургии бериллия. Показано, что грануляты разработанных шихт – аморфные стекла с активным оксидом бериллия и микротрещинами. Оптимальный модуль шихт находится в интервале 1.6–2.5. Плав содержит ~46 мас. % кремнезема и анионы SiO₄⁴⁻, SiO₃²⁻, образующие активные фазы с натрием, кальцием и алюминием. При модуле более 2.5 не удается глубоко разложить сырье, а при модуле менее 1.6 неэффективно повышается расход флюсов и серной кислоты. Установлено, что совместная переработка оптимальных по модулю шихт дает вскрываемый гранулят.

При выполнении работы впервые удалось вовлечь в промышленное производство богатое сырье – БФФК [1, 2]. Преодолены трудности переработки такого сырья, связанные с низкой вязкостью фторсодержащего плава БФФК, высоким содержанием фторидов бериллия в растворе сульфата бериллия от вскрытия гранулята и высоким содержанием фторидов во влаге черного гидроксида бериллия.

В ряде работ для переработки БФФК предлагается использовать плавку самофлюсующейся шихты 4 % по бериллию БФФК (с избытком кальция) и 2 % БК (с избытком кремния) при их соотношении 4 : 1 по бериллию (модуль шихты равен 3.3) [1, 2]. Однако плавы шихты не вскрывались серной кислотой. Небольшая добавка соды к шихте позволила практически целиком извлечь из ее плава бериллий и алюминий. Модуль этой шихты равен 1.6–2.5. На УМЗ подходит к завершению процесс внедрения шихты, который начинался с разработки и внедрения смеси данной шихты с оптимальной по модулю ших-

той из БК, соды и известняка. Соотношение БФФК : БК в смешанной шихте равно 1 : 1 (по бериллию), модуль равен 2. В ходе испытаний смешанной шихты в цехе бериллий и алюминий извлечены практически полностью, переработано 145 т БК и БФФК. Растворы, полученные из плава смешанной шихты в цехе, переработаны на месте, с выпуском многотонной партии гидроксида бериллия; извлечение бериллия из сырья в $\text{Be}(\text{OH})_2$ на 6 % превысило плановое извлечение. Вовлечение в переработку богатого БФФК позволило значительно снизить объем токсичных жидких отходов.

Нами также разработан используемый в цехе УМЗ способ концентрирования раствора сульфата бериллия его оборотом на вскрытие. Данный способ позволяет провести глубокую очистку раствора от кальция, кремния, уменьшить сброс черного маточника, а также повысить чистоту и крупность зерна технического гидроксида бериллия.

Разложение бериллиево-литиевых концентратов плавкой с флюсами

В работе [1] создан универсальный метод извлечения лития в гидрометаллургии бериллия при переработке бериллиево-литиевых концентратов. Модельные Ве-Li-шихты, приготовленные из бериллиевых шихт и литиевых шихт с оптимальными модулями, плавил и получали рентгеноаморфные грануляты, глубоко вскрывающиеся серной кислотой. Модуль разработанных шихт составил 2.2–2.6. При переработке растворов от вскрытия бериллиево-литиевого сырья осажден $\text{Be}(\text{OH})_2$ с выходом из сырья в $\text{Be}(\text{OH})_2$ около 85 % бериллия и почти 11 % лития. При прямом выходе бериллия из сырья в $\text{Be}(\text{OH})_2$

85 % прямой выход лития из сырья в раствор составляет 80 %. После очистки гидроксидов бериллия соосажденный с ними литий возвращается в процесс с оборотными растворами, качество полученных технических гидроксидов бериллия удовлетворяет требованиям потребителей. Из литийсодержащих маточников от осаждения гидроксидов бериллия литий полностью осажден плавиковой кислотой в технические фториды лития. Благодаря реализации дорогостоящего фторида лития, становится возможным дополнительно снизить себестоимость гидроксида бериллия.

Созданный процесс переработки Ве-Li-концентратов [1] позволяет комплексно извлекать из них Ве, Li, Al, К, утилизировать щелочь в виде криолита, повышая эффективность и безопасность производств, расширяя их сырьевую базу, увеличивая выпуск лития и бериллия. Предложена уникальная технология глубокой переработки силикатных руд бериллия (без селективной флотации) – простая, экономичная, безопасная, универсальная [1].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Самойлов В. И. Экспериментальная разработка перспективных химических методов извлечения бериллия и лития из минерального сырья. Усть-Каменогорск: Медиа-Альянс, 2006. 551 с.
- 2 Самойлов В. И., Борсук А. Н. Методы совместной переработки фенакита, берtrandита и берилла в гидрометаллургии бериллия. Усть-Каменогорск: Медиа-Альянс, 2006. 200 с.
- 3 Самойлов В.И. Исследование современных и разработка перспективных методов извлечения лития из минерального сырья в технические соединения. Усть-Каменогорск: Медиа-Альянс, 2005. 276 с.
- 4 Пат. 2356961 РФ, 2009.
- 5 Пат. 2354727 РФ, 2009.
- 6 Пат. 2356963 РФ, 2009.
- 7 Пат. 2371492 РФ, 2009.