

Министерство образования и науки Российской Федерации
федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
**«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

На правах рукописи

Малютин Лев Николаевич

**СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ГИДРОКСИДА БЕРИЛЛИЯ ИЗ ФЛЮОРИТ-
ФЕНАКИТ-БЕРТРАНДИТОВОГО КОНЦЕНТРАТА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ
ГИДРОФТОРИДА АММОНИЯ**

Специальность 05.16.02 – Metallургия черных, цветных и редких металлов

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук

Научный руководитель:
доктор технических наук, профессор
Дьяченко Александр Николаевич

Томск 2019

Оглавление

Введение.....	4
Глава 1. Литературный обзор.....	11
1.1 Виды бериллиевой продукции и ее специальное назначение.....	11
1.2 Сырьевая база бериллиевых производств.....	16
1.3 Производство бериллиевых концентратов.....	21
1.4 Способы гидрометаллургической переработки природных бериллиевых материалов.....	27
1.4.1 Способ Копо-Кавецкого (фторидный способ).....	27
1.4.2 Способ Сойера-Кьеллгрена (сернокислотный способ).....	29
1.4.3 Способ переработки берtrandитовых руд, реализованный компанией «Materion».....	39
1.5 Альтернативные способы переработки бериллийсодержащего сырья.....	42
1.5.1 Выщелачивание бериллия гидроксидом натрия.....	42
1.5.2 Фторидные способы выщелачивания бериллия.....	44
1.6 Обоснование цели и задач исследований.....	48
Глава 2. Оборудование, материалы, методы исследования, синтеза и расчетов.....	50
2.1 Реактивы и материалы.....	50
2.2 Приборы и методы анализа.....	55
2.3 Методики проведения расчетов и исследований.....	59
2.3.1 Термодинамические расчеты.....	59
2.3.2 Исследование кинетики процесса.....	61
Глава 3. Исследование процесса фтороаммонийной переработки бериллиевого концентрата.....	65
3.1 Расчет значений термодинамических функции процесса гидрофторирования бериллиевого концентрата.....	65

3.2 Исследование кинетики процесса гидрофторирования бериллиевого концентрата.....	69
3.3 Исследование процесса очистки раствора тетрафторобериллата аммония от примесей.....	76
3.4 Исследование процесса сорбции и перекристаллизации $(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$ для удаления примесей тяжелых металлов.....	88
3.5 Выводы к главе 3.....	92
Глава 4. Исследование процесса получения гидроксида бериллия из тетрафторобериллата аммония.....	94
4.1 Исследование механизма разложения тетрафторобериллата аммония до фторида бериллия.....	94
4.2 Исследование процесса осаждения гидроксида бериллия из фторсодержащих бериллиевых растворов.....	99
4.3 Разработка принципиальной технологической схемы фтороаммонийного способа переработки бериллийсодержащего сырья.....	102
4.4 Техничко-экономическое обоснование технологии переработки бериллийсодержащего сырья с помощью гидрофторида аммония.....	107
4.5 Выводы к главе 4.....	111
Общие выводы.....	113
Список использованной литературы.....	115
Приложение А. Временный технологический регламент получения бериллия гидроокиси (титульный лист).....	131
Приложение Б. Лицензионный договор о предоставлении права использования секретов производства (ноу-хау).....	132
Приложение В. Акт передачи технологии.....	137
Приложение Г. Патенты (титульные листы).....	140

Введение

Актуальность работы. С каждым годом потребность мировой промышленности в бериллии возрастает. Объем добываемого бериллия (в пересчете на металл) вырос на 15 % с 2008 по 2018 год (в 2008 году объем добычи составил 200 т, в 2016 – 230 т) [1, 2]. Общее мировое потребление бериллия в 2018 году составило около 250 т в пересчете на металл [1, 2]. Стоимость металлического бериллия в зависимости от чистоты колеблется от 30 до 120 тыс. руб./кг [1, 3]. По причине высокой стоимости бериллий применяется, в сферах, где его использование критично и применение материалов-заменителей (титана, графита, алюминия, магния и т.д.) принесет недопустимое снижение технико-эксплуатационных характеристик. В промышленности такими критическими сферами являются направления применения медно-бериллиевых сплавов, металлического бериллия и бериллиевой керамики [4].

На сегодняшний день 72 % мирового потребления бериллия приходится на медно-бериллиевые сплавы (содержание Be 0,1–2 %). 20 % потребляемого бериллия используется в виде чистого металла для создания металлических матриц, состоящих на 50 % из бериллия. 8 % бериллия приходится на бериллиевую керамику [5]. Металлический бериллий применяется в авиационной и космической промышленности (32 %), при производстве потребительской электроники (20 %), транспорта (14 %), телекоммуникационного и телефонного оборудования (12 %), в энергетике, нефтяной, газовой промышленности (12 %), при производстве частей медицинского оборудования (5 %), при производстве систем безопасности (3 %), в оборонной и военной промышленности (2 %) [6].

Бериллий выделяют из берилловых, берtrandитовых и берtrandит-фенакитовых концентратов [7]. Производство бериллиевой продукции отличается крайней степенью монополизации. Предприятия полного цикла, осуществляющие переработку природного бериллиевого сырья и техногенных

отходов в готовую бериллиевую продукцию, сосредоточены всего в 3 государствах: США, Казахстан, Китай [8-10]. В Российской Федерации нет предприятий полного бериллиевого цикла. В Саратовской области присутствует единственное предприятие, осуществляющее работы с уже готовой продукцией – оксидом бериллия, металлическим бериллием, бериллиевыми сплавами, которое изготавливает специализированные бериллиевые изделия – ФГУП «Базальт». Предприятие входит в состав Госкорпорации «Росатом» [11]. В то же время на территории России находятся уникальные бериллиевые месторождения: Ермаковское, Малышевское, Завитинское. Наибольший экономический интерес представляет собой Ермаковское месторождение (среднее содержание BeO в руде составляет 1,00 %) [12]. Мощность данного месторождения оценивается в 1 394 тыс. тонн по балансовой руде, которая представлена в основном флюорит-фенакит-берtrandитовыми метасоматитами [13].

Переработка флюорит-фенакит-берtrandитового концентрата (ФФБК) по сернокислотной схеме, реализованной в промышленности, затруднено несколькими факторами:

1. Для разрушения кристаллической решетки упорного фенакита перед стадией сернокислотного выщелачивания необходимо вводить процедуру предварительного высокотемпературного (1700 °C) сплавления концентрата с флюсами – содой, известняком. Формируются расходы на закупку флюсов и на избыточное количество серной кислоты, необходимой для нейтрализации образующегося щелочного плава [7, 14, 15].
2. Фтор-ион, находящийся в минерале флюорите, после сплавления и выщелачивания плава серной кислотой переходит в водную фазу вместе с бериллием. На стадии осаждения $\text{Be}(\text{OH})_2$ фтор-ион препятствует полному выделению бериллия в твёрдую фазу, что приводит к увеличению потерь бериллия. Увеличивается экологическая нагрузка на окружающую среду,

так как маточные растворы после фильтрации $\text{Be}(\text{OH})_2$ направляются на шламохранилище [7, 15].

3. При взаимодействии высокофтористого сырья с серной кислотой образуется большое количество газа фторсилана, после улавливания которого образуется гексафторокремниевая кислота. Данный побочный продукт не имеет применения в технологической схеме сернокислотной переработки бериллиевых концентратов и является токсичным отходом производства [7, 15].

Все вышеперечисленное негативно сказывается на себестоимости передела переработки бериллийсодержащих материалов по сернокислотной схеме.

Таким образом, для переработки отечественного фторсодержащего бериллиевого сырья необходимо разработать технологию, обеспечивающую низкую себестоимость передела, благодаря устранению предварительных операций по активации сырья, снижению объемов жидких отходов и возможности регенерации реагентов и воды, используемых для выщелачивания бериллия.

Работа выполнялась в рамках Государственного контракта № 13411.0924800.05.022 с Министерством промышленности и торговли РФ от 18.11.2013 г. на выполнение научно-исследовательской и опытно-конструкторской работы «Разработка промышленной технологии переработки руд редких металлов по программе БЕРЛИТ (бериллий, литий) для получения редких металлов высокой чистоты».

Целью работы является разработка способа получения фторида и гидроксида бериллия из флюорит-фенакит-берtrandитового концентрата с применением гидрофторида аммония.

Для достижения цели необходимо решить следующие задачи:

1. Провести термодинамический расчет возможности взаимодействия компонентов бериллиевого концентрата с гидрофторидом аммония.
2. Экспериментально определить кинетические характеристики

взаимодействия бериллиевого концентрата с гидрофторидом аммония.

3. Определить условия, обеспечивающие максимальный выход бериллия на стадиях гидрофторирования концентрата, очистки раствора бериллия, получения тетрафторобериллата аммония (ТФБА).
4. Исследовать процесс термической диссоциации тетрафторобериллата аммония и предложить механизм процесса.
5. Исследовать условия выделения гидроксида бериллия из фтористых солей бериллия, обеспечивающих максимальный выход $\text{Be}(\text{OH})_2$.
6. Разработать принципиальную схему фтороаммонийной переработки бериллиевого концентрата и выполнить технико-экономический расчет получения гидроксида бериллия для оценки эффективности предлагаемой технологии по сравнению с сернокислотной.

Научная новизна работы заключается в следующем:

1. На основании расчета термодинамических функций взаимодействия компонентов бериллиевого концентрат с гидрофторидом аммония установлено, что оптимальным температурным диапазоном гидрофторирования концентрата, обеспечивающим максимальную степень выщелачивания бериллия, является 200-225 °С.
2. На основании кинетических исследований установлено значение кажущейся энергии активации (19 кДж/моль) в температурном интервале 160-240 °С, свидетельствующее о том, что лимитирующей стадией процесса гидрофторирования компонентов бериллиевого концентрата является диффузия выщелачивающего агента сквозь слой образующегося продукта к поверхности реагирования.
3. При исследовании процесса термической диссоциации тетрафторобериллата аммония обнаружено, что в интервале температур 292-554 °С образуется нестехиометрическое соединение фторидов бериллия и аммония ($2\text{BeF}_2 \cdot 0,1\text{NH}_4\text{F}$); полное разложение ТФБА до фторида бериллия происходит при температурах свыше 554 °С.

Практическая значимость работы состоит в следующем:

1. Разработан способ получения гидроксида бериллия из флюорит-фенакт-берtrandитового концентрата, включающий стадии гидрофторирования концентрата при 180-200 °С, водного выщелачивания, очистки раствора ТФБА от примесей осаждением при помощи концентрированного раствора аммиака, сорбции на активированном угле и перекристаллизации с добавлением соды, термического разложения очищенных кристаллов ТФБА до BeF_2 при 550-600 °С, осаждения и фильтрации $\text{Be}(\text{OH})_2$.
2. Разработан способ выделения гидроксида бериллия, соответствующего техническому $\text{Be}(\text{OH})_2$ марки Б, из фторсодержащих бериллиевых растворов; наиболее полное осаждение $\text{Be}(\text{OH})_2$ (92 %) реализовано при помощи 25 %-ного раствора аммиака, при соотношении $\text{F}:\text{Be} = 2$, при температуре 25 °С, и наличии в растворе инициатора кристаллизации в виде затравки, в количестве 1 г/л $\text{Be}(\text{OH})_2$.
3. Разработан «Временный технологический регламент получения бериллия гидроокиси № К43-01.03-2016-ВТР», позволяющий вовлечь в экономически обоснованный передел флюоритсодержащие концентраты бериллия Ермаковского месторождения.

Положения, выносимые на защиту:

1. Результаты термодинамических расчетов химических реакций взаимодействия компонентов бериллиевого концентрата с гидрофторидом аммония.
2. Результаты кинетических исследований процесса гидрофторирования бериллиевого концентрата в расплаве гидрофторида аммония.
3. Механизм и результаты термогравиметрических, дифференциально-термических исследований процесса термической диссоциации тетрафторобериллата аммония до фторида бериллия.
4. Технологическая схема переработки флюорит-фенакт-берtrandитового концентрата с помощью гидрофторида аммония для получения гидроксида бериллия.

5. Техничко-экономическое обоснование эффективности применения фотроаммонийного способа переработки флюоритсодержащих бериллиевых концентратов.

Личный вклад автора заключается в анализе литературных данных, выборе теоретических и экспериментальных методов решения поставленных задач, разработке исследовательского оборудования, личном участии в проведении экспериментальных исследований, анализе и интерпретации полученных данных, подготовке к публикации докладов и статей.

Достоверность полученных результатов подтверждается использованием современных химических и инструментальных методов анализа с применением сертифицированных методик и оборудования, соответствием теоретических расчетов результатам экспериментальных работ, а также практической реализацией разработанного способа.

Апробация работы. Результаты диссертационной работы представлены на следующих международных и всероссийских конкурсах и конференциях: International symposium on inorganic fluorides chemistry and technology – Томск, 2014; Всероссийская научно-практическая конференция, приуроченная к 105-летию со дня рождения Б.В. Громова «Фторидные технологии в атомной промышленности. Громовские чтения» – Томск, 2014; 1st International Academic Congress «Fundamental and Applied Studies in the Pacific and Atlantic Oceans Countries» – Japan, Tokyo, 2014; XII Международная конференция студентов и молодых ученых «Перспективы развития Фундаментальных наук» – Томск, 2015; Международная научная конференция «Полифункциональные химические материалы и технологии» – Томск, 2015; XVI Международная научно-практическая конференция студентов и молодых ученых, посвященной 115-летию со дня рождения профессора Л.П. Кулёва, «Химия и химическая технология в XXI веке» – Томск, 2015; VI Школа-конференция молодых атомщиков Сибири – Томск, 2015; XX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии – Екатеринбург, 2016; Конференция «Техника и технология нефтехимического и

нефтегазового производства» – Омск, 2016; Международная конференция «Ресурсосбережение и охрана окружающей среды при обогащении и переработке минерального сырья» (Плаксинские чтения – 2016) – Санкт-Петербург, 2016; V Всероссийская научная молодежная школа-конференция «Химия под знаком сигма: исследования, инновации, технологии» – Омск, 2016; XI Всероссийская конференция «Химия фтора» (к 110-летию со дня рождения академика И.Л. Кнунянца) – Москва, 2016; XVII Международная научно-практическая конференция студентов и молодых ученых, посвященной имени профессора Л.П. Кулёва, посвященная 120-летию ТПУ «Химия и химическая технология в XXI веке» – Томск, 2016; XVIII Международная научно-практическая конференция студентов и молодых ученых «Химия и химическая технология в XXI веке» имени профессора Л.П. Кулёва – Томск, 2017.

Публикации. Основное содержание работы отражено в 3 статьях, индексируемых базами данных Scopus, в 2 статьях, которые входят в перечень рецензируемых журналов и изданий для опубликования основных научных результатов диссертации, 15 тезисах докладов на международных и всероссийских конференциях. Интеллектуальная собственность, созданная в результате исследований, защищена тремя патентами РФ на изобретение.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, 4-х глав, выводов, списка цитируемой литературы (138 источников). Материал работы изложен на 142 страницах, включая 30 рисунков, 25 таблиц, 4 приложения.

Глава 1. Литературный обзор

1.1 Виды бериллиевой продукции и ее специальное назначение

Бериллий является одним из наиболее ценных конструкционных материалов ввиду уникального комплекса механических, физических и химических свойств. Бериллий относят к редким металлам. Содержание бериллия в земной коре – $5 \cdot 10^{-4}\%$. Бериллий превосходит все известные материалы по удельной жесткости из-за высокого значения модуля упругости ($E = 300$ ГПа) и низкой плотности. Бериллий сохраняет данное преимущество вплоть до 500–600 °С. Металлический бериллий обладает высокой тепло- и электропроводностью. Его теплопроводность сопоставима с теплопроводностью алюминия. Также бериллий превосходит все остальные металлы по удельной теплоемкости [≈ 2500 Дж/(кг · град)]. Бериллий химически стойкий материал [16, 17].

Основное направление использования бериллия – легирующая добавка для различных сплавов (лигатур). Бериллий повышает коррозионную устойчивость сплавов, значительно повышает твердость и прочность лигатур. В настоящее время в промышленности широкое применение нашли бериллиевые бронзы типа ВеВ (пружинные контакты). При добавлении в сталь 0,5 % бериллия получают сплав для изготовления пружин, которые до температуры красного каления остаются упругими. Данные изделия способны выдерживать миллиарды циклов значительной нагрузки в различных температурных условиях. Добавка бериллия в сталь, кроме того, позволяет получить не искрящие материалы [18].

Существует ряд материалов, для производства которых использование бериллия является критичным и применение материалов-заменителей (титан, графит, усиленные сплавы алюминия) принесет недопустимое снижение технико-эксплуатационных характеристик (рисунок 1) [2].

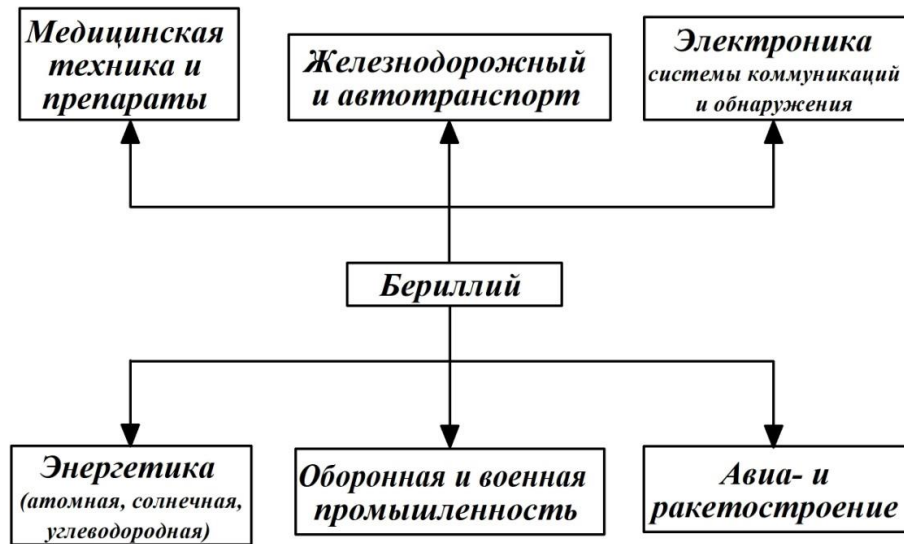


Рисунок 1 – Применение бериллия по отраслям промышленности

Бериллий используется для производства трех принципиальных видов продукции: сплавов (лигатур) с медью, алюминием, магнием, металлического бериллия и керамики на основе оксида бериллия (BeO) (рисунок 2). На сегодняшний день основным применением бериллия является массовое производство проката медно-бериллиевых бронз. Для этих целей используется ориентировочно 85 % произведенного бериллия [3].

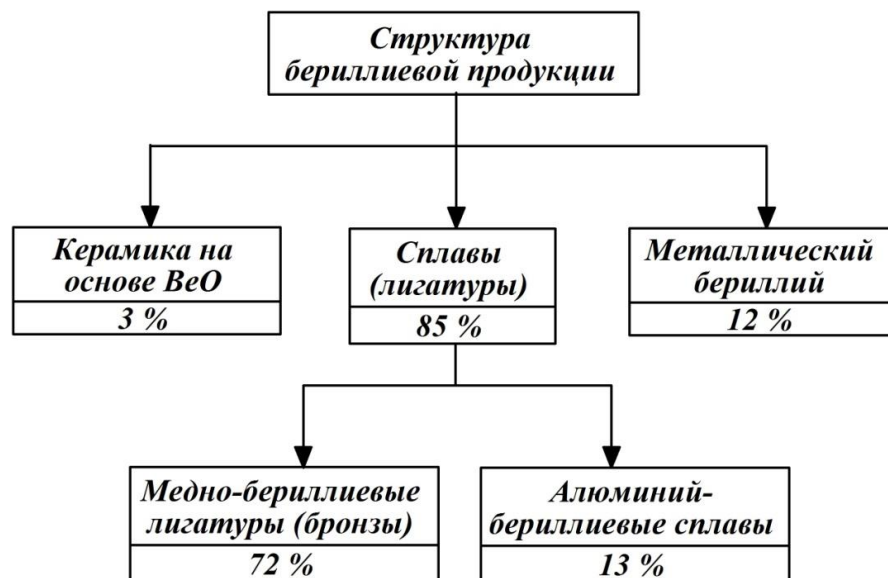


Рисунок 2 – Структура бериллиевой продукции

1 Медно-бериллиевые сплавы находят применение при изготовлении высокопроизводительных контактов в электронном оборудовании, а также из них изготавливают [16,19]:

- Медно-бериллиевое кольцо для ограничения распространения нефти при разливе.
- Немагнитные компоненты оборудования, применяемые в нефтегазовой промышленности при разведке, добыче и бурении для повышения эффективности экстракции и уменьшения выемки земли за счет снижения числа буровых площадок.
- Подшипники горно-шахтного оборудования для увеличения срока службы оборудования.
- Оборудование для обнаружения мин и тральных систем для обеспечения глобальной безопасности.
- Подводные оптоволоконные кабели.
- Высокопрочные подшипники летательных аппаратов с низким коэффициентом трения, элероны, заслонки и втулки, позволяющие существенно снизить вес самолета. Экономия от применения бериллиевой бронзы в авиации на сегодняшний день составляет 24 млрд. литров в год (11 млн. тонн углекислого газа).
- Трубки Пито для самолетов (для уменьшения обледенения и высокой термальной стойкости).
- Держатели электродов и прочие компоненты сварочных аппаратов в автомобильной промышленности.
- Пластиковые и металлические формы для литья с повышенной термальной устойчивостью

2 Сплавы бериллия (содержание 1-14 %) с алюминием, медью и никелем добавляются к металлам для обеспечения следующих характеристик [16,19]:

- Улучшение физических свойств: прочности, пластичности, износостойкости при производстве кузова, рамы сидений, рулевого управления автомобилей, а также автокомпонентов и дисков.
- Текучесть или способность формирования сложных форм, например, в робототехнике.
- Предотвращение потерь от сгорания магния более чем на 50 % при производстве алюминий-магниевого сплава для обшивки самолетов (рисунок 3).

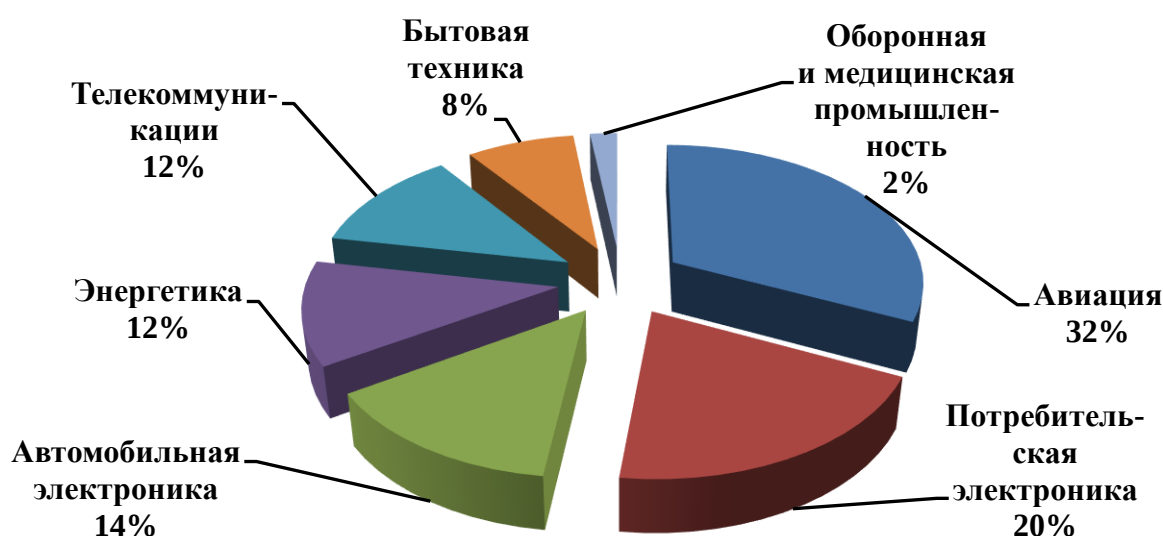


Рисунок 3 – Структура мирового потребления сплавов и соединений бериллия

4 Доля потребления *металлического бериллия* в мире составляет не более 12 % от общего объема (в пересчете на металлический бериллий) (рисунок 4). Из металлического бериллия производят [2,3]:

- Вакуумные рентгеновские окна в рентгеновской технике и в лабораторном оборудовании, для рентгеновского и рентгенофлуоресцентного анализа, в рентгеновских детекторах и других технологиях.

- Кардановы подвесы и хомуты для использования в гироскопах, применяемых в системах навигации и целеуказания авиации, военных машин и систем противоракетной обороны.
- Спутниковые системы управления астрономическими и прочими телескопами, а также иными устройствами для предоставления точных GPS-данных и научной, сельскохозяйственной и климатической информации.
- Структурные компоненты спутников.
- Линзы для наземных и космических астрономических телескопов.
- Компоненты для строительства и реализации крупных проектов в области физики высоких энергий (ЦЕРН, ИТЭР, JET).
- Производство медицинских изотопов (в США, Бельгии и Голландии) для лечения рака.

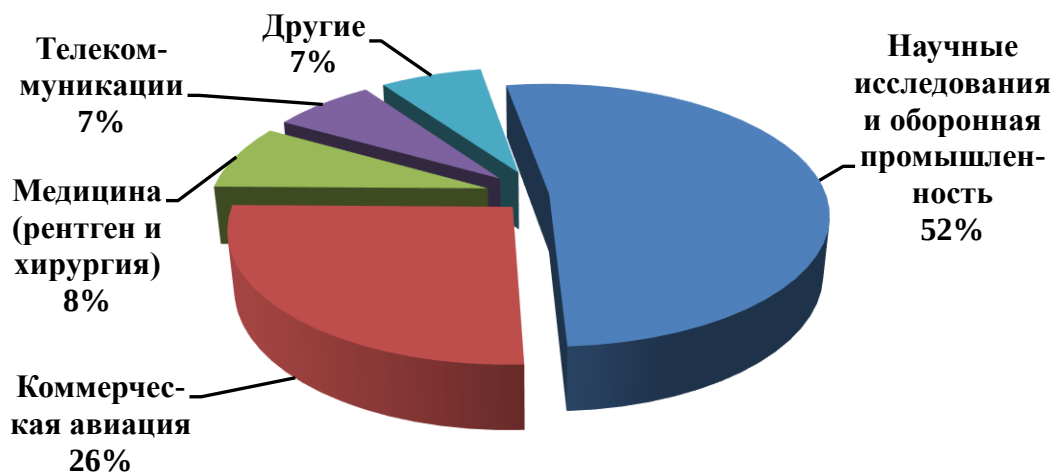


Рисунок 4 – Структура мирового потребления металлического бериллия

5 Керамика (3 % мирового потребления бериллия (по содержанию металла)) на основе оксида изготавливают:

- Подложки при монтаже высокомошных радиолокационных систем гражданской авиации, усилителей мощности, для систем обеспечения мобильной связи.

- Оборудование для сверхточной фокусировки лазерного пучка при хирургических операциях.
- Для изготовления отражателей нейтронов в атомной и оборонной промышленности.

1.2 Сырьевая база бериллиевых производств

В земной коре существует около 30 собственных бериллиевых минералов [20]. Только 11 минералов в настоящее время имеют промышленное и потенциально-промышленное значение (таблица 1). Промышленно освоенными являются три минерала – берилл, фенакит, берtrandит [7, 12, 14, 15, 21].

Таблица 1 – Содержание оксида бериллия в промышленных и потенциально-промышленных минералах бериллия

Минерал	Химическая формула	Содержание BeO, %
Берилл	$\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$	12–14
Фенакит	Be_2SiO_4	42–45
Берtrandит	$\text{Be}_4\text{Si}_2\text{O}_7(\text{OH})_2$	40–45
Хризоберилл	BeAl_2O_4	18–20
Бехоит	$\text{Be}(\text{OH})_2$	54–56
Эвклаз	$\text{BeAlSiO}_4(\text{OH})$	16–18
Лейкофан	$(\text{Ca}, \text{Na})_2\text{BeSi}_2(\text{O}, \text{OH}, \text{F})_7$	9–12
Барилит	$\text{BaBe}_2\text{Si}_2\text{O}_7$	15–16
Гентгельвин	$(\text{Zn}, \text{Fe})_4\text{Be}_3(\text{SiO}_4)_3\text{S}$	11–13,5
Гельвин	$(\text{Fe}, \text{Mn}, \text{Zn})_4\text{Be}_3(\text{SiO}_4)_3\text{S}$	9–16
Даналит	$(\text{Fe}, \text{Zn}, \text{Mn})_4\text{Be}_3(\text{SiO}_4)_3\text{S}$	8,1–16,0

Месторождения бериллия, представляющие промышленный интерес, бывают собственными и комплексными, в которых бериллий является попутным компонентом. Бериллиевые месторождения по величине запасов подразделяются на пять групп: уникально крупные (> 50 тыс. т BeO); очень крупные (20-50 тыс. т); крупные (10-20 тыс. т); средние (5-10 тыс. т); мелкие (< 5 тыс. т). Месторождения по содержанию BeO разделяют на месторождения

с богатыми рудами > 0,6 % масс., рядовыми – 0,3–0,6 % масс., бедными – 0,1–0,3 % масс. и убогими рудами – 0,04–0,10 % масс. Минимальное промышленное содержание в рудах для собственно бериллиевых месторождений составляет 0,20–0,35 % BeO. Как правило, из комплексных руд попутный бериллий рентабельно извлекать при более низком содержании – до 0,05–0,10 % BeO [12, 22].

Наибольшими запасами бериллия обладают США и Российская Федерация, но точной информации о количестве бериллия и характере месторождений нет. Согласно опубликованной информации Геологической службой США установленные в мире ресурсы бериллия составляют более 100 000 тонн в пересчете на металл). Около 60 % запасов приходится на Соединенные Штаты. Наиболее богатые бериллиевые месторождения: Спор-Маунтин в штате Юта, Маккалоу Бутте в штате Неваде, район Черных холмов в Южной Дакоте, район Сьерра-Бланка в Техасе, полуостров Сьюард в штате Аляска, а также территория Золотого холма в штате Юта [1].

Согласно данным ФГУП «Всероссийский научно-исследовательский институт минерального сырья (ВИМС) им. Федоровского» общие запасы бериллиевых руд (BeO) в РФ составляют 49,8 % мировых запасов. Российские балансовые запасы бериллия учтены в 27 месторождениях и превышают мировые подтвержденные запасы, составляя от них 120,6 %. Балансовые запасы бериллия России распределены в четырех федеральных округах: Северо-Западном (13,9 %), Уральском (22,4 %), Сибирском (46,5 %), Дальневосточном (17,1 %) [23]. Значительными запасами бериллия также обладают Канада, Бразилия, Казахстан, Мозамбик, Мадагаскар, Зимбабве, Замбия и др. (таблица 2).

Месторождение Спор-Маунтин – штат Юта, США. Данное месторождение обеспечивает свыше 50 % мирового производства бериллия [12]. Открыто и разрабатывается с 1960-х гг. открытым способом. Подтвержденные запасы руды 3,5 млн. т при среднем содержании в ней BeO 0,7 %. Относится к геолого-промышленному типу вулканогенных

гидротермальных месторождений флюоритовых метасоматитов.

Таблица 2 – Распределение запасов бериллия по промышленным типам месторождений

Промышленный тип	Распределение запасов, %		Содержание BeO, %	Основные месторождения
	в мире	в России		
Берtrandит-аргиллизитовые метасоматиты	27,0	—	0,6–1,5	Спор-Маунтин, Сьерра-Бланка (США)
Берtrandит-фенакит-флюоритовые метасоматиты	—	8,8	0,2–1,2	Ермаковское, Ауникское, Окуневское (Россия)
Бериллиеносные полевошпатовые метасоматиты	14,0	—	0,4–1,4	Пержанское (Украина), Диабазовое, Метасоматитовое (Белоруссия), Тор-Лейк (Канада)
Берилл-слюдяные метасоматиты	5,0	21,8	0,1–0,3	Боевское, Малышевское, Снежное (Россия), Редскин-Шток (США), Боа-Виста (Бразилия) Ианопера (Мадагаскар), Кафубу (Замбия)
Апокарбонатные редкометалльно-флюоритовые метасоматиты	—	9,9	0,1–0,3	Вознесенское, Пограничное (Россия)
Комплексные (Be, W, Mo) кварцево-жильные	5,0	1,9	0,05–0,3	Инкур, Каракольское, Казандинское (Россия), Кара-Оба, Акча-Тау, Нура-Талды (Казахстан), Бикита (Зимбабве), Маноно-Китотоло (Руанда)
Редкометалльные пегматиты	49,0	57,6	0,03–0,3	Завитинское, Вишняковское, Колмозерское (Россия), Белогорское (Казахстан), Берник-Лейк (Канада), Алту-Лигонья (Мозамбик)

Скопления берtrandита приурочены к обломкам доломитов размером от нескольких до 30 см, замещённых флюоритом, кремнийсодержащими минералами и кальцитом в туфах [24, 25]. Спор-Маунтин – единственное эксплуатируемое бериллиевое месторождение в Северной Америке на сегодняшний день.

Наиболее перспективными Российскими месторождениями для промышленного освоения являются Ермаковское и Малышевское месторождения [26].

Ермаковское месторождение расположено в Кижингинском районе Республики Бурятия. Строительство и ввод в эксплуатацию предприятия был осуществлен в 1979 г., где до 1989 г. велась добыча руды открытым способом. К настоящему времени на месторождении отработано 47 % балансовых запасов. Месторождение представлено флюорит-фенакит-берtrandитовыми метасоматитами, среднее содержание оксида бериллия в руде которого составляет 1,0 %. Мощность данного месторождения оценивается в 1 394 тыс. тонн по балансовой руде [13, 27, 28].

Малышевское месторождение – месторождение изумрудов в Свердловской области. Запасы изумрудов могут превышать 60 тонн. Запасы иных ресурсов оцениваются в 11,5 млн. тонн бериллиевой руды, 6 млн. тонн руды рассеянных элементов (цезия, лития, рубидия). Среднее содержание оксида бериллия в рудах – 0,5 %. Наличие богатых крупных жил среди более бедных слюдитовых зон с изумрудом делает Малышевское месторождение рентабельным для переработки при сочетании старательской добычи и рудоразборки с флотационным обогащением [12, 26, 29].

Перспективными также являются богатые по бериллию месторождения Оротское и Снежное (Республика Бурятия) со значительными ресурсами фенакит-берилловых руд. Месторождения отличаются высокими содержаниями (среднее содержание оксида бериллия – 0,9 %). Проблема освоения месторождения Снежное состоит в неблагоприятном географо-экономическом расположении – в высокогорной части Саян [12, 26, 30].

Одним из наиболее изученных и промышленно освоенных месторождений в РФ является Завитинское месторождение (Забайкальский край). Основным извлекаемым компонентом данного пегматитового месторождения являлся литий. Месторождение отрабатывалось в период 1942-95 гг. Забайкальским (Первомайским) горно-обогатительным комбинатом. Среднее содержание оксида бериллия в рудах – 0,1 %. Переработка добываемых открытым способом руд осуществлялась на обогатительной фабрике комбината производительностью в 1,1 млн. тонн руды в год. На фабрике производилось комплексное извлечение полезных компонентов и помимо основного литиевого производились бериллиевый, танталовый, ниобиевый, оловянный и кварц-полевошпатовый концентраты [12, 31].

Крупнейшие редкометалльно-(Be, Li, Rb, Cs)-флюоритовые месторождения Вознесенское и Пограничное (Приморский край) являются резервными источниками бериллия. На данный момент редкие металлы при эксплуатации не извлекаются. Флюорит, в свою очередь, составляет не более 20 % стоимости всех редкометалльных продуктов. При флотационном обогащении флюорита редкие металлы концентрируются в хвостах, которые направляют на хвостохранилища. Данные хвостохранилища представляют собой крупное техногенное месторождение редких металлов [12, 26, 29, 32].

В приграничной зоне и на территории стран, членов СНГ, в период существования СССР разрабатывались изумрудные и бериллиевые месторождения. Значительные балансовые запасы бедных берилловых руд находятся в Казахстане. Часть месторождений представлено редкометалльными пегматитами: Белогорское, Бакенное, Юбилейное, Ахметкино. Также присутствуют комплексные (W, Mo, Be, Bi) штокверковые и кварцево-жильные месторождения: Акшатаусское, Караобинское, Северо-Коунрадское, Нура-Талдынское. Содержание оксида бериллия в балансовых рудах данных месторождений колеблется от 0,05 до 0,25 % [26].

Бериллиевые месторождения Кыргызстана расположены на территории четырех районов: Кумуштак, Ак-Тюз-Кастек, Айтор-Кереге-Таш, Алай. К настоящему времени только на Калесайском месторождении проведена детальная разведка и подсчитаны запасы бериллия.

Месторождение Калесай расположено в Кеминском районе Чуйской области. Рудные зоны локализованы в сланцах, бериллиевая минерализация представлена маломощными полевошпат-флюорит-фенакитовыми жилами и прожилками. В рудах кроме фенакита встречаются такие бериллиевые минералы, как гентгельвин, гелбертрандит, бавенит, баверит, берилл, миларит. Среднее содержание BeO в рудах составляет 0,13 %, запасы балансовых руд оцениваются в 11 700 т.

Небольшие бериллиевые месторождения находятся в Таласской области Кыргызской Республики: Четинди (мощность месторождения оценивается в 6,1 тыс. т, содержание BeO – 0,04 %), Узун-Ташты (60,3 тыс. т, BeO – 0,1 %), Тюктю-Арча (6,7 тыс. т, BeO – 0,06 %). Общие запасы данного региона оцениваются в 104 тыс. т (в пересчете на оксид бериллия). Бериллиевое месторождение Узун-Ташты представлено слюдисто-флюорит-магнетитовым типом руд [33].

Значительные балансовые запасы бериллиевых руд имеются на территории Украины. В Житомирской области разведано и подготовлено к эксплуатации Пержанское гентгельвиновое месторождение, среднее содержание BeO в котором составляет 0,4 % [26, 34].

1.3 Производство бериллиевых концентратов

Обогащение бериллиевых руд (производство бериллиевых концентратов) сводится к четырем технологическим процессам (рисунок 5) [35].

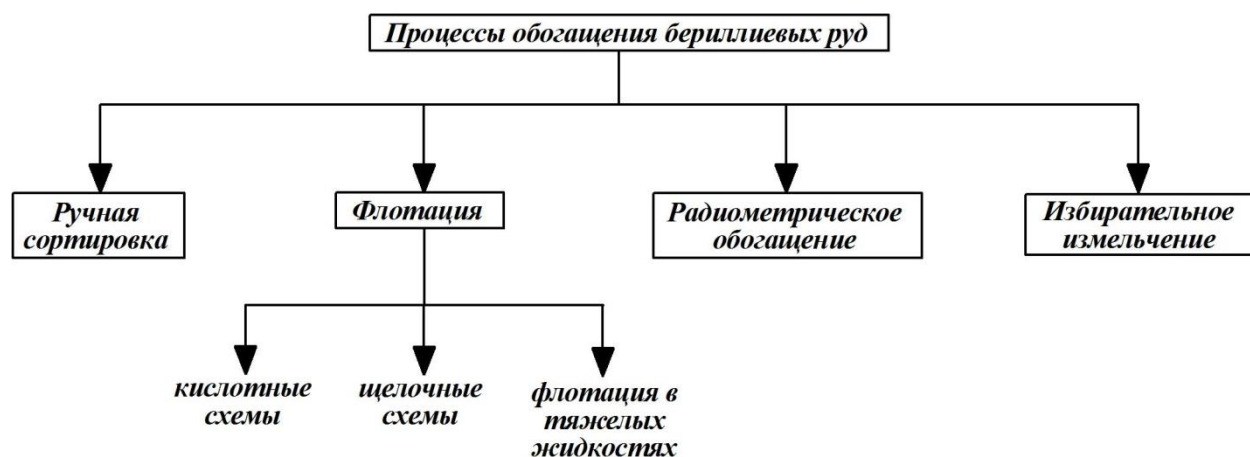


Рисунок 5 – Виды процессов обогащения бериллиевых руд

Ручная сортировка бериллиевых руд основывается на различии цвета бериллиевых минералов и пустой породы. Применяют данный метод обогащения, как правило, при добыче драгоценных камней на основе берилла: изумруд, аквамарин, гелиодор, морганит и др. Ручная сортировка также применяется при обогащении берилловой руды после стадий дробления при наличии крупнозернистого берилла, размерами от 10 мм и крупнее [35, 36].

Вследствие высокой твердости бериллиевых минералов (берилла, хризоберилла, фенакита) и при наличии в руде мягких пород (сланцев или талька) при обогащении используют метод избирательного измельчения [35].

В качестве мелящих тел при избирательном измельчении используют мелкие металлические шары или гальку. Обогащение проводят в мельницах с центральной разгрузкой. Также используют эффект самоизмельчения в мельницах, когда наиболее твердые и крупные куски руды измельчают и перетирают менее твердые [37].

Для отделения легко измельчающихся частиц от минералов бериллия используют грохоты или спиральные и речных классификаторы. Вторая стадия классификации осуществляется в чашевых классификаторах, гидросепараторах, гидроциклонах, центрифугах. Целесообразно применять метод избирательного измельчения для обогащения бериллиевых руд перед

флотацией с целью удаления мягких и хрупких фракций, резко ухудшающих процесс флотации и увеличивающих расход флотационных реагентов [35, 37].

Радиометрическое обогащение бериллийсодержащих руд представляет собой автоматическую сортировку по наведенной радиоактивности. Руду облучают γ -лучами, при этом, куски, содержащий бериллий, излучают нейтронный поток. Данный поток (активность) фиксируется счетчиком, связанным с исполнительным механизмом (шибером), который сбрасывает куски бериллийсодержащей руды в приемники для концентрата с конвейерной ленты. Данный метод используют для дополнительного отделения пустой породы перед флотацией [35, 38].

Для усовершенствования метода на обогатительной фабрике Малышевского месторождения дополнительно были введены методы фотометрической сепарации при помощи сепараторов «ConcSort 600» компании «Commodas Ultrasort» для обогащения мелких классов руды. Для обогащения мелкой фракции берилла с поверхностью, не очищенной в результате измельчения от пустой породы, был использован метод рентгенофлуорисцентной сепарации при помощи сепараторов СРФ4-150 или СРФ4-50 [38].

В зависимости от минерального состава бериллиевой руды промышленно были освоены несколько видов флотационного обогащения: флотация в кислых средах, в щелочных средах и флотация в тяжелых органических жидкостях.

Исторически первым минералом, нашедшим применения в промышленности для экстракции бериллия, был берилл. Берилловые концентраты получали путем флотационного обогащения по кислотной схеме. Первой стадией является флотация в сернокислой среде слюды катионным собирателем. Хвосты обрабатывают плавиковой кислотой и промывают. Берилл флотируют жирными кислотами или их солями (олеиновой кислотой, олеатом натрия). Во время перечистной флотации берилловых концентратов их вновь обрабатывают плавиковой кислотой. Промывка шламов и

регенерация флотационных реагентов осуществляется при $\text{pH} = 6$. Процесс флотации проводят при $\text{pH} = 7-8$ после добавления соды [35].

Существуют следующие кислотные схемы флотации: селективная и коллективная. Селективная схема базируется на флотации слюды в среде серной кислоты катионным собирателем ($\text{pH} = 3$). Берилл флотируют в щелочной среде олеиновой кислотой. Перечистку бериллового концентрата осуществляют с добавлением олеиновой кислоты. При необходимости качество концентрата повышают при помощи обработки содой и жидким стеклом или с сульфидом натрия. Флотацию берилла проводят анионным собирателем. В хвостах основной берилловой флотации концентрируются полевые шпаты и кварц.

Первая стадия коллективной схемы основывается на флотации в среде серной кислоты слюды катионным собирателем. Хвосты обрабатывают смесью плавиковой и серной кислот с последующей флотацией с использованием катионного собирателя берилла и полевого шпата в коллективный концентрат. В хвостах концентрируется кварц. Отмывку коллективного концентрата ведут до установления $\text{pH} = 6-7$, удаляют шламы и остаток реагентов; берилл флотируют в содовой среде анионным собирателем. После обработки плавиковой кислотой полевой не флотируется в содовой среде анионным собирателем. Он уходит в камерный продукт. Берилл активируют плавиковой кислотой по кислотным схемам.

Для реализации щелочных схем флотационного обогащения берилловых руд используют обработку измельченной руды гидроксидом или сульфидом натрия. Далее обесшламливают продукт по классу $0,01-0,015$ мм. Флотацию берилла проводят с использованием олеиновой кислоты. Щелочную обработку руды проводят для активации берилла, депрессии минералов пустой породы и пептизации шламов. Щелочь добавляют либо во время измельчения руды, либо в процессе перемешивания пульпы непосредственно перед основной берилловой флотацией.

В практике использования щелочных схем флотационного обогащения не применяются плавиковая и серная кислоты. Использование кислот усложняет обслуживание процесса обогащения, требует применение кислотостойкой аппаратуры. Недостаток щелочных флотационных схем с использованием сульфида натрия – необходимость использования воды с низкой жесткостью и необходимость подогрева пульпы. Подобные операции увеличивают себестоимость обогащения берилловых руд, в то время, как технологические показатели флотации берилловых руд не имеют существенного различия по кислотным и щелочным схемам.

К концу XX столетия в промышленности начали активно использовать берtrandитовые и фенакитовые руды для производства бериллиевой продукции. Для обогащения руд, включающих в себя берилл, фенакит, берtrandит, были разработаны схемы флотации в тяжелых жидкостях, а именно в тетрабромэтаноле. При этом происходило разделение концентратов берилла и берtrandита. Наиболее богатые по оксиду бериллия фракции содержали берtrandит, содержание BeO в таких фракциях составляло 9,8 % масс. [35].

Для руд, содержащих берtrandит, фенакит и флюорит были разработаны коллективные схемы флотации. На первой стадии пульпу руд обрабатывают подавителями: фторидом натрия и гексаметафосфатом натрия или смесью четырехзамещенного пирфосфата и гексаметафосфата натрия, либо смесью гексаметафосфата натрия с борной кислотой. Затем в пульпу добавляют собиратели (жирные кислоты таллового масла или рыбьего жира, олеиновую кислоту), вместе с керосином. Дополнительных регуляторов среды и пенообразователей (керосин выполняет роль пенообразователя) не добавляют. В исключительных случаях добавляют соду или гидроксид натрия для поддержания уровня pH в пределах 7,5-9,4.

Руды наиболее перспективного Российского бериллиевого месторождения – Ермаковского месторождения, представлены, в основном, флюорит-фенакит-берtrandитовыми метасоматитами. Обогащение данных

руд в Советском союзе проводили на Первомайском горно-обогатительном комбинате (Забайкальский край). Прямая селективная флотация является наиболее эффективной схемой для получения в голове процесса бериллийсодержащего концентрата высшего и первого сортов с содержанием BeO 10 % и 8 % соответственно. Также из хвостов бериллиевой флотации организовано получение флюоритового концентрата марки ФФ-92. Для обогащения использовались руды с содержанием оксида бериллия 1,0 %, 17-22 % CaF_2 и карбонатов кальция 12-15 %. Дробленную руду измельчали в мельнице до крупности класса 0,074 мм. В измельчение подавали соду кальцинированную.

В голове процесса проводили сульфидную флотацию с ксантогенатом и Т-80 для удаления сульфидных минералов (основная флотация и одна перечистка). Далее следовал узел редкометальной флотации, включающий кондиционирование пульпы с гидроксидом натрия, триполифосфатом натрия и собирателем ЖКТМ (жирные кислоты талового масла), основную флотацию бериллиевых минералов и две перечистные операции. Концентрат второй перечистки после сгущения и сушки представлял собой готовый бериллиевый концентрат.

Хвосты редкометальной флотации направляли на узел флюоритовой флотации. Данный узел включал кондиционирование пульпы с серной кислотой до рН пульпы 9-10, жидким стеклом и ЖКТМ, основную флотацию флюорита и две перечистные операции, 3-10 перечистки флюоритового концентрата с подачей в перечистные операции жидкого стекла и триполифосфата натрия. Концентрат 10 перечистки после сгущения и сушки представлял собой готовый флюоритовый концентрат. Промышленная технология обеспечивала получение товарных бериллиевых концентратов первого (35 % выпуска) и высшего (65 % общего выпуска) сортов. Содержание BeO в концентрате составляло 9,64-10,11 % масс., содержание фтора 9-12 % с товарным извлечением 82-85 % и средним выходом 10 % от руды (таблица 3). Также технология обеспечивала получение флюоритового

концентрата марки ФФ-92 со сквозным извлечением 35-45 %. Извлечение зависит от качества и карбонатного модуля перерабатываемых руд со средним выходом 7-8 % от руды [35, 39, 40].

Таблица 3 – Состав концентрата высшего сорта, производимого из руд Ермаковского месторождения

Вещество	BeO	SiO ₂	CaF ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₃ O ₄ , Cr ₂ O ₃ , MnO, CaO
Содержание, % масс.	10,0	36,8	20,7	11,4	21,1

1.4 Способы гидрометаллургической переработки природных бериллиевых материалов

1.4.1 Способ Копо-Кавецкого (фторидный способ)

Исторически первым промышленным способом гидрометаллургической переработки берилловых концентратов является метод, основанный на взаимодействии минерала берилла с кремнефтористым натрием. Способ был предложен Ш. Копо в 1919 г. Реакция гексафторосиликата натрия с бериллом протекает при спекании компонентов при температуре, равной 750 °С. Образующийся в результате фторирования растворимый продукт – тетрафторобериллат натрия, выщелачивают водой [14].

При протекании процесса фторирования значительная часть оксида алюминия, входящего в состав берилла, не фторируется вследствие разложения фторирующего агента и улетучивания SiF₄. Протекание параллельной реакции разложения Na₂SiF₆ приводит к перерасходу выщелачивающего агента. Для связывания выделяющегося SiF₄ было предложено использовать соду, реагирующую со фторидом кремния. Данное нововведение сделало возможным сократить в три раза расход кремнефторида натрия.

Кроме того, Г. Кавецкий определил возможность замены гексафлоросиликата натрия гексафтороферратом (III) натрия (Na_3FeF_6) (железным криолитом), действующим избирательно на оксид бериллия. Используемый железный криолит – продукт регенерации фтора из сбросных растворов процесса переработки. При использовании железного криолита заменялось при шихтовании 60 % гексафлоросиликата натрия [14].

Температура спекания составляет 750-800 °С. При более высокой температуре происходит сплавление шихты и образование нерастворимых соединений бериллия. При более низкой температуре снижается выход бериллия в фазу растворимого соединения. Также происходит загрязнение продукционных растворов кремнием за счет непрореагировавшего Na_2SiF_6 . Кроме того, в этих условиях образуются растворимые соединения железа и алюминия, что также негативно сказывается на качестве конечного продукта [41].

Процесс водного выщелачивания ведут без нагревания для предотвращения растворения диоксида кремния во фторидных растворах. При выщелачивании фторированного спека концентрированным раствором $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ получают раствор тетрафторобериллата аммония, используемого для производства фторида бериллия и, затем, металлического бериллия. При выщелачивании спека 0,1 Н раствором NaOH или KOH, бериллий в раствор переходит в виде бериллатов для получения $\text{Be}(\text{OH})_2$ высокой чистоты (99 %) с выходом 95 %.

Фторобериллатные растворы направляют на стадию осаждения бериллия. В результате процесса также происходит попутное удаление таких примесей, как железо и алюминий. Кристаллический гидроксид получают при разложении бериллата натрия. В раствор фторобериллата добавляют избыточное количество гидроксида натрия. Далее образовавшийся бериллат натрия разбавляют водой и кипятят. Происходит разложение бериллата с выделением β -формы гидроксида бериллия. Примесь железа удаляют в виде гидроксида после введения во фторобериллатный раствор избытка NaOH.

Алюминий удаляют при кипячении раствора. Аллюминат натрия является более прочным соединением, по сравнению с бериллатом, и не разлагается.

Также для получения гидроксида бериллия в β -форме используют метод зародышей. Перед осаждением в раствор добавляют затравку свежеприготовленных кристаллов β -Be(OH)₂. Алюминий и железо остаются в растворе при использовании комплексобразователя – этилендиаминтетрауксусную кислоту (ЭДТА) [41].

Разработан метод получения гидроксида бериллия электролизом фторобериллатных растворов. Извлечение составляет 94,6 %, выход по току – 96 %. Этот способ имеет перспективное промышленное применение, так как отсутствует введение в процесс дополнительных примесей с осадителями и снижается количество стадий во всем технологическом процессе. Маточный раствор, остающийся после получения кристаллического гидроксида бериллия, является раствором фторида натрия, который используют для регенерации железного криолита действием сульфата железа [21].

Технологическая линия фторидной схемы осуществлялась фирмой «Бериллиум Корпорейшн» (Рединг, штат Пенсильвания) (рисунок 6) [42].

В настоящее время фторидный способ переработки берилловых концентратов повсеместно заменен на сернокислотный по причине дороговизны вскрывающего агента ((Na)₂SiF₆), сложности аппаратного оформления и высокой коррозии аппаратуры в фтористых средах при больших температурах [15].

1.4.2 Способ Сойера-Кьеллгрена (сернокислотный способ)

Данный сернокислотный способ переработки берилловых концентратов внедрен фирмой «Браш Бериллиум Компани» (Кривленд, штат Огайо) в 1935-1936 гг.

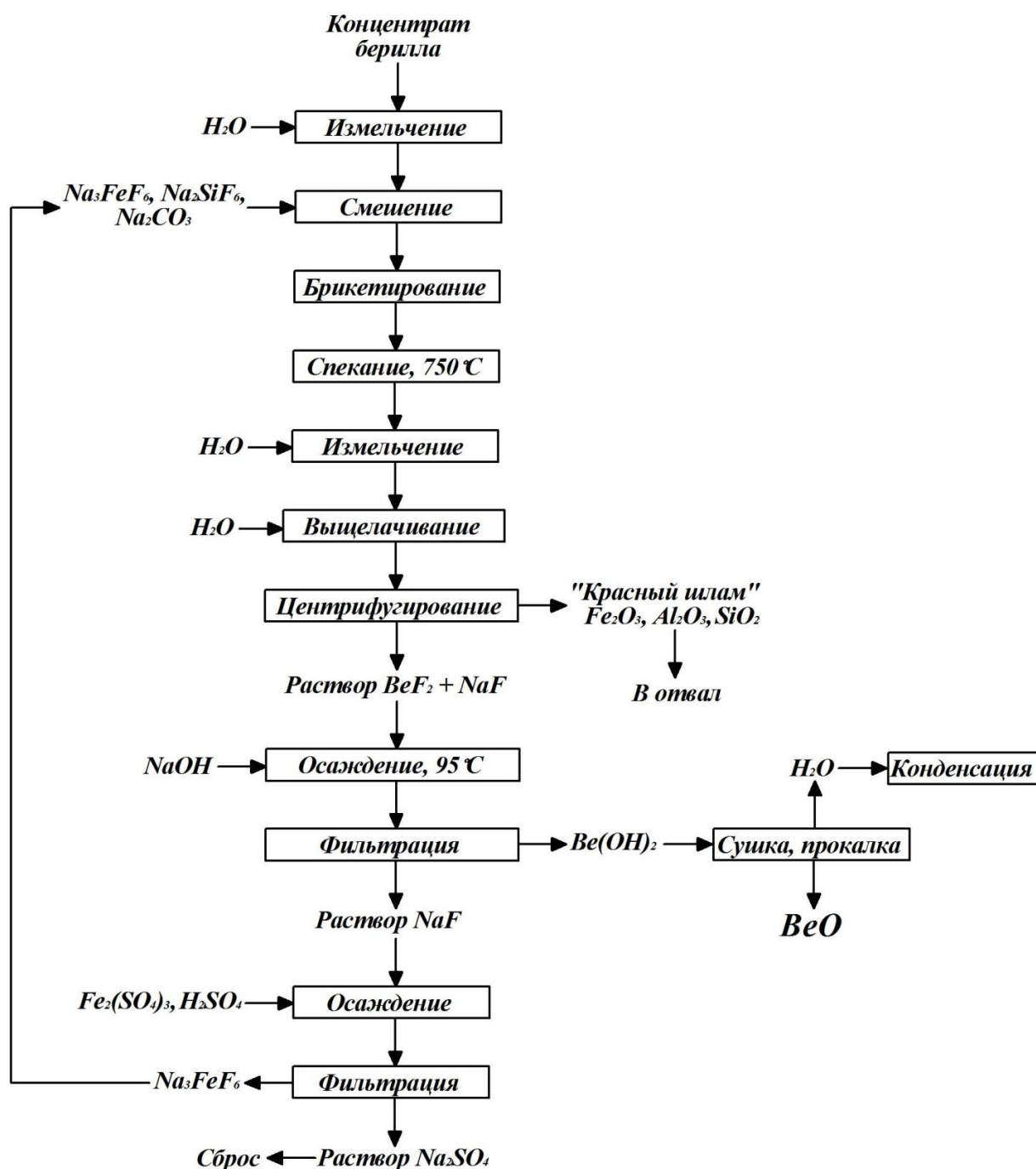


Рисунок 6 – Принципиальная технологическая схема получения оксида бериллия способом Копо-Кавецкого

Сернокислотный способ основан на извлечении с помощью серной кислоты бериллия и алюминия в раствор и к последующему разделению бериллия и алюминия, базирующимся на различной растворимости их сульфатов в растворе сульфата аммония. Сначала берилл подвергают предварительному щелочному или термическому активированию [43].

Технологическая схема состоит из следующих операций. Берилловый концентрат плавят при 1700 °С. Расплав выливают в закалочную ванну, куда добавляют воду. Проводят классификацию на грохоте стекловидных агломератов, полученных при закалке, для отделения кусков, размером более 13 мм, в которых возможна рекристаллизация. Крупные куски направляют в начало процесса. Классифицированный материал подвергают термообработке при 900 °С. Активированный материал измельчают в шаровой мельнице, работающей в замкнутом цикле с классификатором. Пульпа измельченного концентрата поступает через дозатор в аппарат предварительного смешения. В аппарат подают серную кислоту (93 %) в количестве, превышающем необходимую порцию для образования сульфатов бериллия и алюминия. Кроме того, избыток серной кислоты необходим далее для получения сульфата аммония при взаимодействии с аммиаком. Реакционная смесь впрыскивается тонкой непрерывной струей в стальной барабан, обогреваемый газом. Температура взаимодействия составляет 250-300 °С. Пульпа, попадая на раскаленные стенки барабана, почти мгновенно реагирует – сульфатизируются BeO и Al_2O_3 . Степень сульфатизации – 93-95 %. Продукционные газы проходят через циклон, где оседают тонкие частицы унесенной пыли. Далее проходят насадочный скруббер для улавливания SO_2 и SO_3 маточным раствором осаждения гидроксида, содержащим NaOH и некоторое количество дисперсного $\text{Be}(\text{OH})_2$.

Сульфатизированный продукт направляют на водное выщелачивание по принципу противотока. Нерастворимый остаток (в основном SiO_2) отделяют на непрерывно действующей центрифуге. Извлечение бериллия в раствор составляет 99 %. Сернокислый бериллийсодержащий раствор смешивают с раствором аммиака. Аммиак добавляют в количестве, необходимом для реакций образования квасцов (рисунок 7).

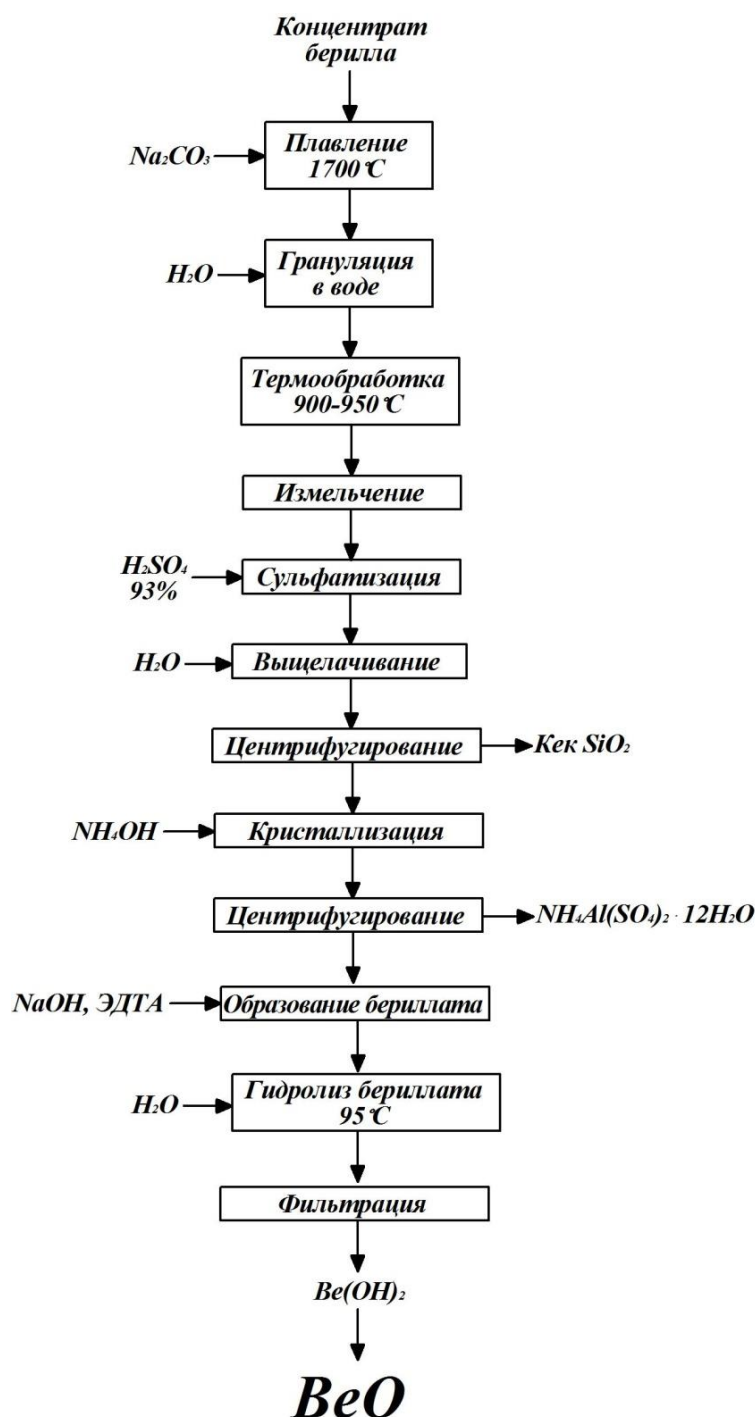


Рисунок 7 – Принципиальная технологическая схема получения оксида бериллия способом Сойера-Къеллгрена

Пульпа, содержащая алюминиевые квасцы поступает в кристаллизатор, охлаждаемый до 20 °С. Пульпу выдерживают до удаления из фазы раствора 75 % алюминия. Осажденные квасцы центрифугируют. Фугат поступает на переработку для выделения β-Be(OH)₂. Для получения бериллата натрия в раствор сульфатов вводят NaOH, также добавляют ЭДТА

(этилендиаминтетрауксусную кислоту) для связывания железа и предотвращения его выделения в осадок в виде гидроксида при кипячении. Получение осадка β -Be(OH)₂ и очистки его от примесей в процессе осаждения проходит также как по схеме переработки Копо-Кавецкого [14]. Осажденный при кипячении раствора бериллата β -гидроксид отделяют от маточника и промывают на центрифуге. Общий выход бериллия в процессе 90 %.

Недостатки сернокислотного метода: необходимость введения энергоемких стадий термической активации бериллового концентрата (при 1700 °С и 950 °С), ввиду отсутствия селективности серной кислоты только к бериллию, в раствор переходят все элементы, содержащиеся в берилловом концентрате, за исключением кремния. Данный факт привел к внедрению в технологическую линию многостадийной осадительной очистки раствора бериллия от примесей.

Описанная технологическая схема является актуальной и в настоящее время эксплуатируется на предприятии АО «Ульбинский металлургический завод» (АО «УМЗ», г. Усть-Каменогорск, Казахстан).

Существует ряд разработок по модернизации и оптимизации сернокислотного способа переработки бериллийсодержащих материалов. Так был предложен способ одновременной переработки сернокислых бериллийсодержащих растворов и плавикового шпата [44, 45]. Тонкоизмельченный плавиковый шпат добавляют к сернокислым растворам бериллия и алюминия, полученным способом Сойера-Кьеллгрена, и кипятят. При этом получают гипс и раствор солей алюминия и бериллия. После удаления гипса к раствору добавляют щелочь и снова нагревают. Алюминий выпадает в осадок в виде оксифторида. Раствор фторсульфата бериллия насыщают гидроксидом натрия, при этом в осадок выделяется фторид натрия. Образовавшийся раствор бериллата натрия затем кипятят для выделения гидроксида бериллия. В результате совместной переработки получают три товарных продукта: оксифторид алюминия, фторид натрия и гидроксид бериллия.

Также создано ряд работ, описывающих повышение процента выщелачиваемого бериллия и снижение энергетических затрат в результате передела, при использовании смеси концентратов (бериллового и флюорит-фенакит-берtrandитового – ФФБК) и особой смеси флюсов, добавляемых на стадии термической активации смеси концентратов. Для осуществления эффективной сернокислотной переработки составляют шихту из смеси бериллового концентрата и ФФБК из расчета получения соотношения $\text{SiO}_2:\text{CaO}$, равного 1,3:1,4. К шихте добавляют карбонат натрия из расчета получения соотношения $\text{SiO}_2:(\text{CaO} + \text{Na}_2\text{O})$ в шихте, равного 1,1:1,3. При осуществлении плавок такой смеси при 1700 °С и 900 °С, грануляции в воде и выщелачивании серной кислотой в раствор переходит до 96 % бериллия [46]. В другой работе используется смесь, приготовленная из расчета получения массового соотношения $\text{SiO}_2:\text{CaO}$ в смеси концентратов берилла и ФФБК, равного 2,25:2,45, а добавку карбоната натрия назначают из расчета получения массового соотношения $\text{SiO}_2/(\text{CaO}+\text{Na}_2\text{O})$ в шихте, равного 1,45:1,65. При использовании шихты такого состава для сплавления и дальнейшего сернокислотного выщелачивания извлечение бериллия составляет 97,7 % [47].

Существуют разработки, где используют смесь, состоящую из бериллового концентрата и ФФБК, взятых в соотношении 0,2:2,5; 0,1:1 и 2:1. Смесь подвергают механоактивации в планетарной мельнице. Получают рентгеноаморфный продукт, крупностью 5 мкм. Измельченный продукт обрабатывают 93%-ной серной кислотой (1,6 мл кислоты на 1 г смеси). Сульфатизацию проводят, выдерживая смесь при температуре 95-105 °С вначале не менее 1 ч (непрерывно перетирая реакционную массу пестиком), затем при температуре 250-300 °С не менее 2 ч. Такие параметры, как расход серной кислоты, температурный режим, длительность процесса и необходимость измельчения реакционной массы, определяют, исходя из полноты вскрытия концентрата. Продукт сульфатизации подвергают водному выщелачиванию при Т:Ж = 1:5, при 90-100 °С в течение 30 мин. Пульпу нейтрализуют раствором аммиака до pH ~3,5 и фильтруют. Нерастворимый

продукт подвергают двукратной фильтр-репульпационной промывке водным раствором сульфата аммония (50 г/л), подкисленным серной кислотой до $\text{pH} = 3,5$, при $\text{T:Ж} = 1:7$ (по исходной смеси концентратов) и температуре $80\text{--}85^\circ\text{C}$ в течение 15 мин. По заявлению авторов достигается 99,5 % выщелачивание бериллия [48, 49].

Изобретен способ, где для эффективной переработки бедных концентратов готовят смесь ФФБК и бериллового концентратов, взятых в массовом соотношении 1:1 по бериллию. В смесь, содержащую 2,7 % бериллия, добавляют кальцинированную соду и известняк в качестве флюсов, в количестве 14 % от массы смеси концентратов по каждому флюсу. Шихту плавят в электродуговой руднотермической печи. Расплав сливают в холодную воду, полученные гранулы высушивают и измельчают до крупности 0,15 мм. Измельченный продукт (1,5 г по бериллию) растворяют в воде при соотношении $\text{T:Ж} = 1:1$, добавляют 93 %-ную серную кислоту из расчета 0,8 мл кислоты на 1 г измельченного продукта. Продукт сульфатизации выщелачивают водой при $\text{T:Ж} = 1:5$ (по исходному измельченному продукту), температуре $80\text{--}95^\circ\text{C}$ в течение 20 мин. Кислую пульпу фильтруют, нерастворимый продукт подвергают двукратной фильтр-репульпационной отмывке от сульфатного раствора водой при $\text{T:Ж} = 1:7$ (по грануляту) и температуре $80\text{--}95^\circ\text{C}$ в течение 15 мин. Продукционный раствор сульфата бериллия и промывочные растворы объединяют и используют для выщелачивания следующей партии продукта сульфатизации. Промывку нерастворимого осадка осуществляют противотоком. В результате раствор укрепляют до концентрации по бериллию, равной 13-14 г/л. Получение концентрированного по бериллию сульфатного раствора по данному способу обеспечивает сокращение затрат на переработку раствора сульфата бериллия для получения гидроксида бериллия. Кроме того, обеспечивается значительное снижение объемов токсичного отвального маточного раствора, требующего дорогостоящего захоронения. Концентрирование бериллия в сульфатном растворе способствует глубокой очистке целевого раствора от

кремния, кальция и позволяет получать более чистый гидроксид бериллия [50].

Разработан метод, в котором для эффективной переработки ФФБК используют предварительную механоактивацию (измельчение) концентрата до 45 мкм и 9 мкм, соответственно. Далее проводили сульфатизацию концентрата при 250-300 °С в течение 1,5-2 часов (45 мкм) и 30 мин (9 мкм). При этом выщелачивание бериллия в раствор составило по данным авторов 99 % [51, 52]. Описан процесс переработки частиц ФФБК, размером 45-85 мкм двухстадийной сульфатизацией. Низкотемпературную сульфатизацию проводят при температуре 130-170 °С при перемешивании с серной кислотой, взятой в количестве 50-70 % от необходимого количества. Далее ведут высокотемпературную сульфатизацию при 250-300 °С при перемешивании с оставшейся частью серной кислоты [53].

Описаны результаты работ по одновременному применению механоактивации и двухстадийной сульфатизации бериллового концентрата и ФФБК. В обоих случаях концентраты измельчают до 5 мкм и подвергают низкотемпературному выщелачиванию при 95-110 °С и высокотемпературному выщелачиванию при 250-300 °С. По заявлению авторов степень вскрытия бериллия составляет 95 % [54, 55]. Существует разработка, в которой описан процесс химической активации ФФБК с помощью плавиковой кислоты. Плавиковую кислоту добавляют в количестве, обеспечивающем содержание фтора в указанной смеси, равным -21 %. Полученную реакционную массу подвергают сульфатизации при температуре 250-320° С 93 %-ной серной кислотой в течение 0,5 ч. При такой предварительной обработке концентрата удастся добиться 98 % извлечения бериллия [56]. В другом изобретении описана совместная переработка бериллового концентрата и ФФБК. Берилловый концентрат активируют измельчением с получением рентгеноаморфного продукта с крупностью менее 5 мкм. ФФБК активируют путем добавления в него фторсодержащих соединений (фторида кальция или плавиковой кислоты) в количестве,

обеспечивающем содержание фтора на уровне 10-25 %. Затем активированный берилловый концентрат обрабатывают серной кислотой и полученную кислую пульпу добавляют в активированный ФФБК. Реакционную массу выдерживают при температуре 115-125 °С течение 1,5-2 часов при непрерывном перемешивании (механическом удалении продуктов реакции с поверхности частиц) с последующей выдержкой при температуре 250-300 °С не менее 1 ч. В результате такой переработки достигается 98 % извлечение бериллия из смеси концентратов [57].

Существуют разработки по оптимизации сернокислотной схемы АО «УМЗ», направленные на снижение расхода реагентов путем регенерации последних в результате технологического передела. Существует способ переработки ФФБК, который состоит из стадий сульфатизации концентрата серной кислотой при температуре 250-300 °С, водного выщелачивания сульфатизированного продукта, фильтрации, водной промывки нерастворимого остатка и повторной фильтрации. Гидроксид бериллия выделяют из объединенного целевого и промывного раствора сульфата бериллия раствором аммиака. Пульпу фильтруют. К сбросному раствору сульфата аммония добавляют гидроксид кальция из расчета 11-13 г оксида кальция на 1 г бериллия в гидроксиде бериллия, полученную пульпу выдерживают при температуре 95-100 °С в течение 50-70 мин до полного удаления газообразного аммиака и образования гипса. Аммиак улавливают, пульпу гипса фильтруют. Раствор возвращают в цикл на стадию выщелачивания продукта сульфатизации, промывки кека и улавливания аммиака. В результате передела, по заверению авторов, удаются регенерировать до 90 % аммиака при 96 % вскрытии бериллия [58]. Также описан схожий процесс регенерации аммиака, отличающийся тем, что концентрат предварительно механоактивируют. Сбросный раствор сульфата аммония обрабатывают гашеной известью из расчета 14-16 г оксида кальция на 1 г бериллия в гидроксиде бериллия. Пульпу выдерживают при 95-100 °С 75-85 мин до полного удаления аммиака и образования осадка гипса [59].

Также в рамках оптимизации сернокислотной технологии изучался процесс переработки сподуменового концентрата. Описан способ, включающий приготовление смеси из сподумен-бериллового концентрата и флюса с дальнейшим расплавлением шихты. После плавления расплав выливают в воду с получением стеклянных гранул. Гранулы измельчают и сульфатизируют с помощью серной кислоты. Шихту готовят из сподумен-бериллового концентрата и флюса из расчета массового соотношения $\text{SiO}_2:(\text{Li}_2\text{O}+\text{Na}_2\text{O})$, равного 1,9-2,6. Водное выщелачивание ведут с дополнительным извлечением лития. Степень выщелачивания бериллия из данной смеси составляет 97 % [60].

Кроме того, проводились исследования по сорбционной очистке получаемых сернокислотных бериллиевых пульп. Существует следующий способ извлечения бериллия методом ионного обмена: проводят измельчение бериллийсодержащей руды, ее сульфатизацию, выщелачивание, разделение пульпы. Извлечение бериллия ведут методом сорбции непосредственно из сернокислотных пульп плавленого бериллового и ФФБК с крупностью до 0,16 мм в противоточном режиме при температуре 20-50 °С и pH 3-5. В качестве сорбентов берут фосфорсодержащие катиониты в аммонийной форме. Процесс десорбции катионита ведут в две стадии: на первой – раствором карбоната аммония, на второй – раствором фторида аммония с получением фторбериллата аммония. Карбонатный раствор очищают от примесей и получают гидроксид бериллия [61].

В результате рассмотрения классической сернокислотной схемы и различных запатентованных модификаций данной схемы, можно сделать следующие выводы:

- Внедрение в классическую сернокислотную схему переработки бериллийсодержащего сырья стадий регенерации реагентов (аммиачной воды) и высокоэффективных и производительных методов очистки сернокислых бериллиевых пульп (ионный обмен) делают сернокислотное производство экономически привлекательным.

- Для эффективной переработки Российского флюоритсодержащего сырья, с содержанием флюорита от 40 до 70 %, по сернокислотной схеме необходимо приготавливать специальные смеси из концентратов нескольких месторождений и щелочных флюсов для осуществления активации бериллиевой составляющей. Необходимы затраты избыточной серной кислоты на нейтрализацию щелока при выщелачивании бериллия из активированного концентрата.
- В качестве альтернативы термохимической активации предлагается использовать механоактивацию. Для наиболее полного выщелачивания бериллия ФФБК должен быть измельчен до размеров частиц в 5 мкм, что в условиях промышленного производства крайне затруднительно. Кроме того, измельчение до указанных размеров негативно скажется на себестоимости конечной продукции.
- Использование фторидной активации концентратов подразумевает ненужность переизмельчения концентрата, но введение лишнего количества фторид-иона приведет к увеличению количества фторсодержащих отходов, образуемых на стадии сульфатизации, а также негативно скажется на выходе гидроксида бериллия и приведет к увеличению содержания бериллия в сбросных жидких отходах.
- Использование высоких температур сульфатизации (до 300 °С) приводит к увеличению расхода серной кислоты (температура кипения 93 % H_2SO_4 ~ 288 °С).

1.4.3 Способ переработки берtrandитовых руд, реализованный компанией «Materion»

Компания «Materion» перерабатывает берtrandит-аргиллизитовые метасоматиты. Данный тип руд относится к бортам мезо-кайнозойских депрессий и связан с разломами, контролирующими распределение вулканитов. Вмещающие породы (носители) – липариты, трахилипариты,

риолиты, туфы и их туфолоавы – интенсивно окварцованы, серицитизированы и дикситизированы. Оруднение представлено тонкими прожилками берtrandита и его разновидностей (гельберtrandита, сфероберtrandита) и вкрапленностью, образует сложно построенные зоны минерализации. Среднее содержание оксида бериллия на массу эффузивов составляет 0,6–1,5 %, содержание фтора составляет 0,7-1,0 %. Наиболее богатые и крупные месторождения в США относятся к карбонатсодержащим толщам (Спор-Маунтин, Сьерра-Бланка) [12].

Туф, содержащий берtrandит, добывается открытым способом на карьерах в Спор-Маунтин и транспортируется на предприятие. Руду подвергают помолу до размера частиц $< 1,3$ мм и затем выщелачиванию серной кислотой при температуре вблизи точки кипения для растворения бериллийсодержащих материалов. Твердый остаток отделяется от раствора, содержащего сульфат бериллия, противоточной декантацией. В полученном растворе обычно содержится 0,4-0,7 г/л бериллия, 4-7 г/л алюминия, 3-5 г/л магния и 1,5 г/л железа. Концентрат бериллия извлекается из раствора с помощью метода, согласно которому органическая смесь, состоящая из ди-2-этилгексилфосфорной кислоты и керосина, сливается в противотоке с раствором, содержащим бериллий. Скорость экстракции бериллия в этом процессе при комнатной температуре низка, однако ее можно увеличить нагревом растворов. Раствор после экстракции содержит большую часть алюминия и весь магний, имевшийся в исходном растворе [62].

При смешивании с раствором карбоната аммония органическая фаза отдает бериллий, который в виде $(\text{NH}_4)\text{Be}(\text{CO}_3)_3$ переходит в раствор. Железо переходит в неорганическую фазу наряду с бериллием. При нагреве до 70 °С железо вместе с оставшимся алюминием выпадает в виде гидроксида или основного карбоната. Осадок примесей отфильтровывают. Экстрагент обрабатывают серной кислотой для перехода аммониевой соли ди-2-этилгексилфосфорной кислоты снова в органическую кислоту и возвращения ее в производственный цикл.

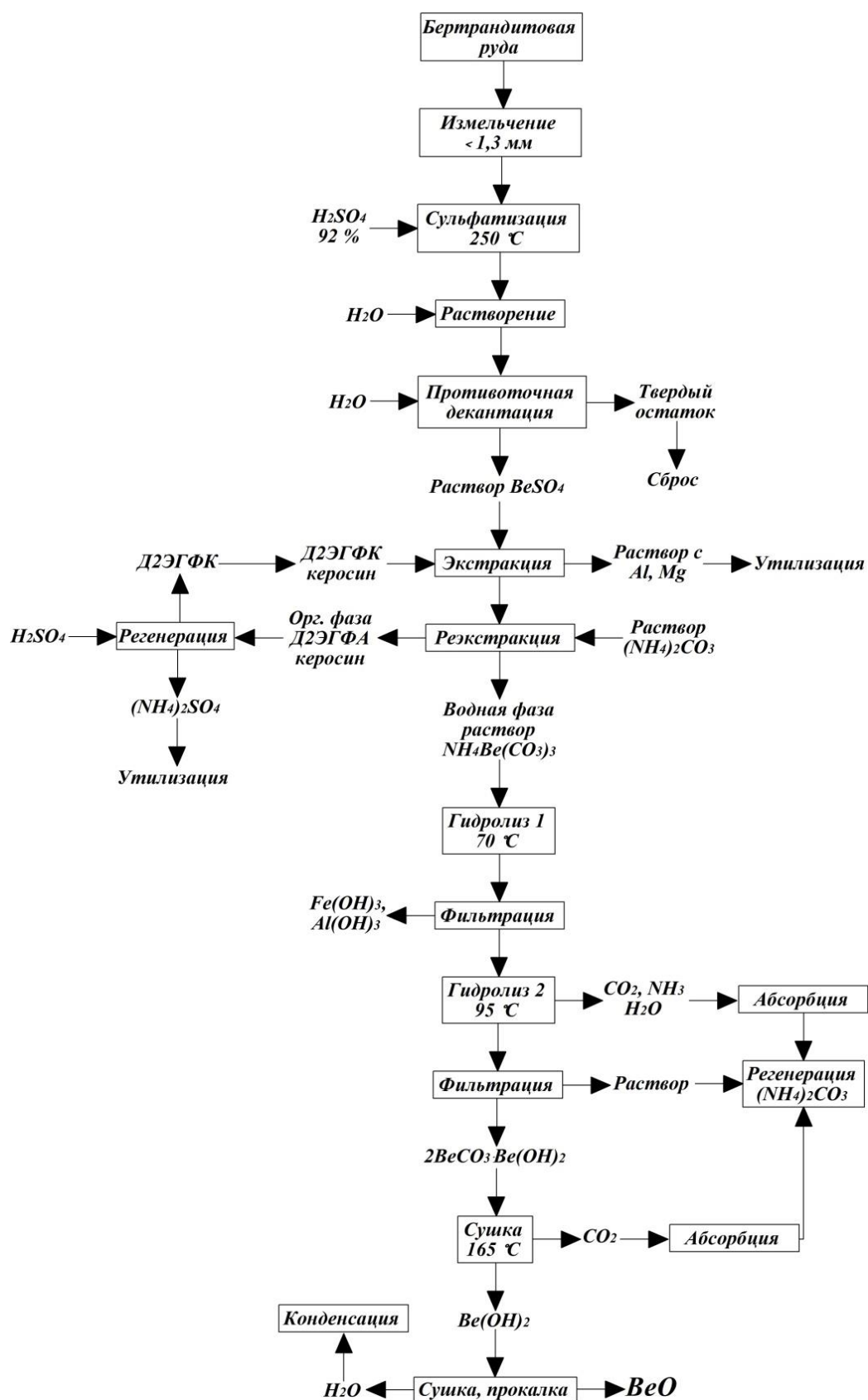


Рисунок 8 – Принципиальная технологическая схема переработки берtrandитовой руды компании «Materion»

При нагревании раствора аммонийбериллового карбоната до 95 °С происходит осаждение основного карбоната бериллия $2\text{BeCO}_3 \cdot \text{Be}(\text{OH})_2$. Отходящие газы CO_2 и NH_3 улавливают для возвращения в технологический цикл. Разложение основного карбоната бериллия на CO_2 и гидроксид бериллия проводят при 165 °С. Осадок гидроксида фильтруют и направляют для переработки в металл, меднобериллиевую лигатуру или в оксид бериллия для производства керамики. В этом процессе извлекается ~80 % находящегося в берtrandите бериллия (зависит от качества руды) (рисунок 8) [41].

В качестве преимуществ данной схемы можно выделить следующее:

- Отсутствие стадий тонкого измельчения и обогащения руды благоприятно сказывается на себестоимости конечной продукции.
- Осуществлен процесс регенерации основных реагентов – экстрагента (Д2ЭГФК) и карбоната аммония.

В качестве недостатков можно выделить следующие аспекты:

- Схема переработки не универсальна. По данной схеме можно перерабатывать только легко вскрываемые берtrandитовые туфы с определенным минеральным составом. Схема не применима для Российского сырья.
- Процент выделения бериллия низок (~ 80 %). Твердый отход стадии выщелачивания является потенциальным сырьем для дальнейшего выделения бериллия.

1.5 Альтернативные способы переработки бериллийсодержащего сырья

1.5.1 Выщелачивание бериллия гидроксидом натрия

Существует способ выщелачивания бериллия из любых концентратов (в том числе ФФБК) при помощи щелочи. Бериллиевый концентрат или смесь Ермаковского, Завитинского, Малышевского концентратов с суммарным

содержанием оксида бериллия 6-9 % измельчают до 0,05 мм (95 %). Готовят смесь измельченного концентрата с оксидом кальция в соотношении $\text{CaO}:\text{SiO}_2 = 1,1:1,3$ и загружают в автоклав. Туда же вводят раствор гидроксида натрия с концентрацией 400 г/дм³. Образующаяся пульпа нагревается до 250 °С и выдерживается при перемешивании в течение 4 ч. Пульпу после автоклавного вскрытия фильтруют. Разбавляют бериллийсодержащий раствор водой до остаточной щелочности 29-30 г/дм³ NaOH. Затем раствор доводят до кипения, происходит осаждение гидроксида бериллия. Нерастворимый остаток после фильтрования исходной пульпы направляют на противоточную двухступенчатую отмывку и дальнейшую утилизацию. Промытый гидроксид бериллия является готовой продукцией. По заверению авторов степень выщелачивания бериллия составляет 96 % [63].

Разработан способ получения гидроксида бериллия из бериллийсодержащих концентратов путем воздействия на них концентрированным раствором гидроксида натрия. После выщелачивания и отделения бериллийсодержащего раствора от кека проводят двухступенчатую электрохимическую нейтрализацию избытка щелочи в анодных камерах электролизеров. Нейтрализация проходит с выделением нерастворимого осадка гидроксидов железа и марганца после первой стадии при концентрации щелочи 170-180 г/дм³. Далее отделяют осадок гидроксида бериллия, образующийся в результате гидролиза бериллата натрия после второй стадии нейтрализации щелочи до концентрации 30 г/дм³. Раствор гидроксида натрия укрепляют до концентрации 400-600 г/дм³, требуемой для вскрытия концентрата, при прохождении его через катодные камеры электролизеров, отделенные от анодных катионообменными мембранами, с компенсацией потерь щелочи добавлением твердого гидроксида натрия. Расход тока на электрохимическую нейтрализацию щелочи в анодных камерах электролизеров на первой стадии составляет не менее 188 А·ч/дм³, а на 2-й стадии – не менее 93,8 А·ч/дм³ [64].

Преимущества щелочного выщелачивания бериллия:

- Гидроксид натрия относительно селективен при выщелачивании (в раствор переходят бериллий, алюминий и кремний).
- Невысокие температуры процесса экстракции бериллия.
- Возможность регенерации реагентов (гидроксида натрия).

Недостатки щелочного выщелачивания:

- В среде гидроксида натрия из руд помимо бериллия будут интенсивно выщелачивать алюминий и кремний, глубокая очистка раствора от данных примесей является достаточно трудоемкой и затратной.
- Низкая степень вскрытия бериллия при вскрытии рудных материалов с большим содержанием флюорита.
- Необходимость в использовании аппаратов, работающих при высоких давлениях.

1.5.2 Фторидные способы выщелачивания бериллия

По аналогии с промышленно освоенным методом Копо-Кавецкого для переработки бериллиевых материалов в научной практике использовались другие фторирующие реагенты.

Существует метод переработки берилловых концентратов при помощи гексафторосиликата аммония $((\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6)$. Суть процесса заключается во фторировании берилла в расплаве гексафторосиликата аммония. Так как $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ сублимирует при температурах выше $280\text{ }^\circ\text{C}$, то процесс проводят в специальных аппаратах (бомбах) при давлении 200 бар и температуре $400\text{ }^\circ\text{C}$ [65]. Преимущества изобретенного способа по сравнению с технологией Копо-Кавецкого: низкие температуры фторирования (снижение с 750 до $400\text{ }^\circ\text{C}$), возможность регенерации фторирующего агента в виде $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$. К недостаткам следует отнести то, что вскрытие берилловых концентратов проводят в обогреваемых аппаратах под большим избыточным давлением, что приводит к тому, что процесс вскрытия приобретает периодический характер.

Существует способ переработки бериллийсодержащего сырья с помощью автоклавного выщелачивания раствором гидрофторида аммония. Бериллиевый материал, смесь Ермаковского, Завитинского и Малышевского концентратов, с содержанием оксида бериллия 7,0-8,0 % (2,5-2,9 % Be) плавят без флюсов при температуре 1350-1450 °С в рудотермической печи или сплавляют с отходами производства металлического бериллия при той же температуре. Расплав выливают в воду и измельчают гранулы до крупности – 0,1 мм. Измельченный плав подвергают выщелачиванию в автоклаве. Для выщелачивания продукт сплавления заливают водой и добавляют раствор гидрофторида аммония (NH_4HF_2) в автоклав до установления соотношения Т:Ж = 1:4-7,5. Количество добавляемого гидрофторида аммония составляет 120 % от массы продукта сплавления. Молярное отношение фтора к бериллию составляет 10:15. Уровень pH пульпы перед автоклавной – 5-5,5, а в процессе выщелачивания устанавливается в пределах 7,5-9,0. Температура в автоклаве – 150-180 °С, давление – 8-9 атм., время обработки – 2-5 часов. Пульпу после автоклавного выщелачивания фильтруют: растворы направляют на упарку для получения кристаллов тетрафторобериллата аммония (ТФБА). Нерастворимый осадок направляют на противоточную двухступенчатую промывку или на сорбционное доизвлечение бериллия и фтора после проведения распульповки. Кристаллы ТФБА после упаривания отфильтровывают на 80-90 %. Маточные растворы (как и промывные воды осадков или десорбаты) направляют на приготовление исходной пульпы плава. Степень выщелачивания бериллия ~ 97 % [66].

По другому способу исходный бериллийсодержащий концентрат Ермаковского месторождения с содержанием 8,8-10,0 % оксида бериллия (3,16-3,65 % в пересчете на металлический бериллий) сначала измельчают при помощи планетарной центробежной мельницы ударно-вихревого действия. Концентрат обрабатывают в течение 5-10 минут в режиме мокрого измельчения при Т : Ж = 1 : (0,8-1), при центробежном ускорении до 45 g. Пульпу после механоактивации сгущают до Т:Ж = 1:(0,5-0,6). Сгущенную

фракцию направляют на подготовку для автоклавного выщелачивания. Осветленная часть расходуется на приготовление пульпы концентрата при механическом активировании.

Сгущенную часть распульповывают водой и добавляют 3,5 М раствор гидрофторида аммония (NH_4HF_2) до установления соотношения Т:Ж = 1:(6-7,5). Расход гидрофторида аммония в пересчете на фтор составляет 70-80 % от массы сгущенной пульпы. Перед автоклавной обработкой уровень pH пульпы составляет 5-5,5, в процессе выщелачивания pH поднимается до 7,5-9,0 мольное отношение фтора к бериллию составляет 10:15.

Пульпу переливают в автоклав (объемом 0,10 л) и выщелачивают в течение 2-5 часов при температуре 130-180 °С. После автоклавного выщелачивания производят разделение твердой и жидкой фаз. В маточный раствор после фильтрации добавляют отходы производства металлического бериллия. Доукрепленный по бериллию раствор направляют на упаривание для получения кристаллов ТФБА. Промывные и маточные растворы после фильтрации кристаллов ТФБА направляют на приготовление исходной пульпы для автоклавного выщелачивания.

Нерастворимый остаток, полученный в результате фильтрации основного раствора после автоклавного вскрытия и противоточной отмывки, направляют на извлечение фторида водорода методом пирогидролиза. Обесфторенный кек используют для получения различных материалов, пригодных для изготовления строительных смесей. Таким способом получают материал с остаточным содержанием бериллия 0,01-0,03 %. По данным биохимических исследований бериллий в обесфторенном кеке находится в биологически неактивной форме [67].

Также в британских и американских литературных источниках описан способ переработки бериллового концентрата газообразными продуктами разложения гидрофторида аммония с получением фторида бериллия, как конечного продукта переработки. Измельченный до состояния муки берилловый концентрат помещают в проточный аппарат, куда подают

газообразные продукты разложения гидрофторида аммония при 500 °С. При фторировании образуется фторсилан – SiF_4 , который вместе с не прореагировавшими фтористыми газами направляется на водное улавливание. Из раствора улавливания, повышая pH, осаждают кремнезем. После отделения смеси кремневых кислот фильтрат (раствор фторида аммония) упаривают. Полученный фторид аммония плавят до кристаллизации гидрофторида аммония, который снова используют для фторирования концентрата.

Фторированный продукт выщелачивают в воде, при этом бериллий переходит в раствор, а примеси, оставшиеся в виде Al_2O_3 , AlF_3 и Fe_2O_3 остаются в нерастворимом остатке [68, 69].

Преимущества фторидных способов переработки бериллийсодержащих материалов:

- В отличие от гидроксида натрия, фториды аммония и плавиковая кислота селективно выщелачивают бериллий и кремний. Следовательно, снижаются затраты на очистку бериллийсодержащих растворов от примесей.
- Возможность регенерации вскрывающего агента – гидрофторида аммония, в результате технологического передела.
- Прямое получение фторсодержащих бериллиевых продуктов, используемых для получения металлического бериллия (ТФБА, фторид бериллия), минуя стадии сульфатизации и получения гидроксида бериллия.

Недостатки представленных способов переработки бериллийсодержащего сырья:

- Для переработки рудного бериллиевого сырья с помощью раствора гидрофторида аммония необходимо использовать стадии механоактивации.
- Для эффективной переработки рудного бериллиевого сырья с помощью раствора гидрофторида аммония необходимо применение аппаратов, работающих под избыточным давлением – автоклавов. Процесс

автоклавного выщелачивания является периодическим и более энергозатратным, чем при выщелачивании, проводимом при атмосферном давлении.

- В патентах, описывающих автоклавное выщелачивание рудных материалов гидрофторидом аммония, отсутствует описание действий по очистке бериллийсодержащих растворов от примесных элементов.
- Фторирование бериллиевых концентратов в парах фторида водорода при 500 °С требует особой подготовки сырья (монодисперсности), особой аппаратуры (аппаратов кипящего слоя) и особых конструкционных материалов (устойчивых при высоких температурах в газовой смеси фторида водорода и воды).

1.6 Обоснование цели и задач исследований

В Российской Федерации в настоящее время отсутствуют предприятия по переработке бериллиевого сырья, но в то же время на территории России сосредоточено большое количество запасов бериллия. Российское бериллиевое сырье, в большей своей части, представлено минералами фенакитом и берtrandитом. Включающей породой данных минералов в рудах РФ является флюорит (CaF_2). Переработка такого вида сырья на существующих предприятиях затруднительна вследствие применяемой сернокислотной технологией переработки.

Для разрушения кристаллической решетки упорных бериллиевых минералов (силикатов и алюмосиликатов) перед стадией сернокислотного выщелачивания необходимо вводить процедуры предварительной высокотемпературной (1700 °С) и химической (сплавления концентрата с флюсами – содой, известняком) активации. На предприятиях формируются расходы на закупку нерегенируемых флюсов и на избыточное количество серной кислоты, впоследствии необходимой, для нейтрализации образующегося щелочного плава.

Фтор-ион, находящийся во включающей породе – флюорите, после активации концентрата и сульфатизации переходит в водную фазу вместе с бериллием. На стадии выделения гидроксида бериллия фтор-ион препятствует полному выделению бериллия в твёрдую фазу, что приводит к увеличению потерь бериллия. Также при взаимодействии фторсодержащего сырья с серной кислотой образуется большое количество газа фторсилана, после улавливания которого образуется гексафторокремниевая кислота. Данный побочный продукт не имеет применения в технологической схеме сернокислотной переработки бериллиевых концентратов и является токсичным отходом производства, накапливаемым на предприятиях.

В связи с вышеизложенным, целью настоящей работы является разработка способа получения фторида и гидроксида бериллия из флюорит-фенакит-берtrandитового концентрата с применением гидрофторида аммония.

Для достижения цели необходимо решить следующие задачи:

1. Провести термодинамический расчет возможности взаимодействия компонентов бериллиевого концентрата с гидрофторидом аммония.
2. Экспериментально определить кинетические характеристики взаимодействия бериллиевого концентрата с гидрофторидом аммония.
3. Определить условия, обеспечивающие максимальный выход бериллия на стадиях гидрофторирования концентрата, очистки раствора бериллия, получения тетрафторобериллата аммония (ТФБА).
4. Исследовать процесс термической диссоциации тетрафторобериллата аммония и предложить механизм процесса.
5. Исследовать условия выделения гидроксида бериллия из фтористых солей бериллия, обеспечивающих максимальный выход $\text{Be}(\text{OH})_2$.
6. Разработать принципиальную схему фтороаммонийной переработки бериллиевого концентрата и выполнить технико-экономический расчет получения гидроксида бериллия для оценки эффективности предлагаемой технологии по сравнению с сернокислотной.

Глава 2. Оборудование, материалы, методы исследования, синтеза и расчетов

2.1 Реактивы и материалы

Характеристика используемых в исследовании реактивов и веществ:

- флюорит-фенакит-берtrandитовый концентрат (ФФБК) Ермаковского месторождения;
- гидрофторид аммония, технический, ТУ 2621-019-69886968-2012;
- аммиак водный, марки ч., ГОСТ 3760-79;
- диметилдитиокарбамат натрия (ДМДКН), ТУ 2491-294-00204168-2001;
- активированный уголь, марки АГ-3, ГОСТ Р 56357-2015;
- карбонат натрия, марки Б (первый сорт), ГОСТ 5100-85;
- вода дистиллированная, ГОСТ 6709-72;
- фильтровальная бумага «Синяя лента», ТУ 2642-001-68085491-2011;
- универсальная индикаторная бумага, ТУ 2642-054-23050963-2008.

Флюорит-фенакит-берtrandитовый концентрат (ФФБК) высшего сорта производился Первомайским Горно-обогатительным комбинатом из руд Ермаковского месторождения. Концентрат высшего сорта согласно отраслевому стандарту содержит 10 % по BeO (таблица 4) [12].

Таблица 4 – Минералогический состав концентрата в % масс.

Вещество	Be ₂ SiO ₄	Be ₄ [Si ₂ O ₇](OH) ₂	SiO ₂	CaF ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaCO ₃
w, %	10,9	11,8	24,7	20,4	15,4	1,9	14,9

По внешнему виду ФФБК представляет собой мелкодисперсный порошок серого цвета.

Гидрофторид аммония, технический, выпускается предприятием ООО «Химзавод фторсолей» (г. Пермь) согласно ТУ 2621-019-69886968-2012 и имеет следующие характеристики (таблица 5) [70].

Таблица 5 – Характеристики гидрофторида аммония

Показатели	Марки		
	А	Б	В
Массовая доля NH_4HF_2 , %, не менее	97,5	97,5	91,0
Остаток после прокаливания, %, не более	0,05	0,2	0,55
Массовая доля сульфатов (SO_4), %, не более	0,006	0,01	0,02
Массовая доля хлоридов (Cl), %, не более	0,006	0,01	0,02
Массовая доля железа (Fe), %, не более	0,01	0,1	-
Массовая доля влаги, %, не более	2,0	3,0	-

По внешнему виду гидрофторид аммония представляет собой бело-прозрачный кристаллический продукт.

Аммиак водный, марки ч., изготовленный по ГОСТ 3760-79 имеет следующие технические характеристики (таблица 6) [71].

Таблица 6 – Характеристики водного аммиака марки ч.

Наименование показателя	Норма
Массовая доля аммиака (NH_3), %, не менее	25
Массовая доля нелетучего остатка, %, не более	0,005
Массовая доля углекислых солей (CO_3), %, не более	0,003
Массовая доля общей серы (SO_4), %, не более	0,001
Массовая доля фосфатов (PO_4), %, не более	0,0005
Массовая доля хлоридов (Cl), %, не более	0,0002
Массовая доля железа (Fe), %, не более	0,00005
Массовая доля тяжелых металлов (Pb), %, не более	0,0001
Массовая доля суммы кальция и магния (Ca), %, не более	0,0004
Массовая доля веществ, восстанавливающих (KMnO_4), %, не более	0,0008

По внешнему виду аммиак водный представляет собой прозрачную жидкость, дымящую на открытом воздухе, с резким запахом.

Диметилдитиокарбамат натрия (ДМДКН), Карбамат МН, применяется как депрессор пиротина металло-никелевых руд, реагент бесцианной технологии флотации сульфидных руд, стоппер полимеризации синтетических каучуков и латексов, а также при производстве присадок для масел. В гидрометаллургической практике ДМДКН используется для

глубокой очистки веществ. Карбамат МН осаждает катионы тяжёлых металлов в виде диметилдитиокарбаматов Sn, Ga, Ni, Co, Cd, In, Pb, Sb, Mo, Cu, Bi, Te(VI), Ag, Se(VI), Tl(III), Pd(II), Hg, Au и Fe(II) и (III), комплексы которых, затем сорбируют. Изготовленный по ТУ 2491-294-00204168-2001 диметилдитиокарбамат натрия отвечает следующим техническим характеристикам (таблица 7) [72].

Таблица 7 – Характеристики диметилдитиокарбамата натрия

Наименование показателя	Норма
Внешний вид	Сыпучий кристаллический продукт или гранулы цилиндрической формы диаметром от 2 до 4 мм от серого до серо-голубого цвета.
Массовая доля диметилдитиокарбамата натрия, %	≥ 75
Наличие свободного сероуглерода	отсутствие
Массовая доля свободного диметиламина, %	$\leq 0,5$
Массовая доля свободной щелочи, %	$\leq 0,4$

Активированный уголь, марки АГ-3, изготавливают из каменноугольной или полукоксовой пыли, смолы и каменного угля с помощью грануляции и последующей парогазовой активацией. Активированный уголь АГ-3 по внешнему виду представляет собой гранулы от темно-серого до черного цвета. Материал предназначен для адсорбции веществ из газообразных и жидких сред, в том числе, для очистки питьевой воды. Изготовленный по ГОСТ Р 56357-2015 уголь АГ-3 обладает следующими техническими характеристиками (таблица 8) [73].

Таблица 8 – Характеристики активированного угля АГ-3

Наименование показателя	Норма
1	2
Фракционный состав, %, массовая доля остатка на сите с полотном:	
№ 36, не более	0,4
№ 28, не более	3,0

Окончание таблицы 8

1	2
№ 15, не менее	86,0
№ 10, не более	10,0
на поддоне, не более	0,6
Прочность гранул на истирание, %, не менее	75
Массовая доля влаги, %, не более	5,0
Суммарный объем пор по воде, см ³ /г, не менее	0,8
Динамическая активность по бензолу, мин, не менее	40

Карбонат натрия, марки Б (первый сорт), изготовленный по ГОСТ 5100-85, представляет собой порошок белого цвета и имеет следующие технические характеристики (таблица 9) [74].

Таблица 9 – Характеристики Na₂CO₃ марки Б (первого сорта)

Наименование показателя	Норма
Внешний вид	Порошок белого цвета
Массовая доля углекислого натрия (Na ₂ CO ₃), %, не менее	99,0
Массовая доля углекислого натрия (Na ₂ CO ₃) в пересчете на непрокаленный продукт, %, не менее	98,2
Массовая доля потери при прокаливании (при 270- 300) °С, %, не более	0,8
Массовая доля хлоридов в пересчете на NaCl, %, не более	0,5
Массовая доля железа в пересчете на Fe ₂ O ₃ , %, не более	0,003
Массовая доля веществ, нерастворимых в воде, %, не более	0,04
Массовая доля сульфатов в пересчете на Na ₄ SO ₄ , %, не более	0,05

Вода дистиллированная, используемая для проведения исследований, приготавливалась согласно ГОСТ 6709-72 и отвечала всем техническим требованиям (таблица 10) [75].

Таблица 10 – Характеристики дистиллированной воды

Наименование показателя	Норма
1	2
Массовая концентрация остатка после выпар., мг/дм ³ , не более	5
Массовая концентрация аммиака и аммонийных солей (NH ₄), мг/дм ³ , не более	0,02

Окончание таблицы 10

1	2
Массовая концентрация нитратов (NO_3), мг/дм ³ , не более	0,2
Массовая концентрация сульфатов (SO_4), мг/дм ³ , не более	0,5
Массовая концентрация хлоридов (Cl), мг/дм ³ , не более	0,02
Массовая концентрация алюминия (Al), мг/дм ³ , не более	0,05
Массовая концентрация железа (Fe), мг/дм ³ , не более	0,05
Массовая концентрация кальция (Ca), мг/дм ³ , не более	0,8
Массовая концентрация меди (Cu), мг/дм ³ , не более	0,02
Массовая концентрация свинца (Pb), мг/дм ³ , не более	0,05
Массовая концентрация цинка (Zn), мг/дм ³ , не более	0,2
Массовая концентрация веществ, восстанавливающих KMnO_4 , мг/дм ³ , не более	0,08
рН воды	5,4-6,6
Удельная электрическая проводимость при 20 °С, См/м, не более	$5 \cdot 10^{-4}$

Фильтровальная бумага «Синяя лента», фильтры обеззоленные, изготовленные согласно требованиям ТУ 2642-001-68085491-2011 представляют собой кружки, вырубленные из фильтровальной бумаги марок ФБ, ФМ и ФС по ГОСТ 12026-76 и имеют следующие технические характеристики (таблица 11) [76, 77].

Таблица 11 – Характеристики фильтров «Синяя лента»

Наименование показателя	Норма
Внешний вид	Фильтры должны быть чистыми, иметь ровный обрез, не быть рваными
Фильтрующая способность (сек., не более)	100
Задерживаемость осадка для бумаги. Фильтры должны задерживать осадок	Сернокислого бария
Нейтральность	Реакция рН – нейтральная
Зольность одного фильтра, (г. не более):	
Диаметр фильтра 5,5 мм	0,00016-0,00027
Диаметр фильтра 7,0 мм	0,00024-0,00037
Диаметр фильтра 9,0 мм	0,00042-0,00062
Диаметр фильтра 11,0 мм	0,00065-0,00090
Диаметр фильтра 12,5 мм	0,00080-0,00150
Диаметр фильтра 15,0 мм	0,00115-0,00210
Диаметр фильтра 18,0 мм	0,00164-0,00320

Универсальная индикаторная бумага, изготовленная по ТУ 2642-054-23050963-2008 пригодна для определения уровня pH сред в диапазоне от 0 до 12. Бумага изменяет цвет от малинового красного при pH, равного 0, до темно-синего, при pH, равного 12. Для получения показаний используется эталонная шкала, расположенная на упаковке. Цвет бумаги после погружения в жидкость сравнивается с эталонной шкалой на упаковке [78].

2.2 Приборы и методы анализа

В ходе экспериментальной работы были использованы современные методы аналитического исследования: инфракрасная спектроскопия, термогравиметрический анализ, дифференциальный термический анализ, атомно-эмиссионная спектроскопия и рентгенофазовый анализ.

Дифференциальный термический и термогравиметрический анализ применялся для установления механизма разложения тетрафторобериллата аммония. Исследования проводили на совмещенном ТГА/ДСК/ДТА анализаторе марки SDT Q600 с программной обработкой данных TA Instruments Universal V4.2E.

Термоанализатор Simultaneous DSC-TGA Q Series TM, или SDT Q600, представляет собой аналитический прибор, позволяющий одновременно проводить термогравиметрический (ТГ) анализ и дифференциальный сканирующий калориметрический (ДСК). Термоанализатор измеряет сопровождающие энергетические переходы и реакции в материалах, тепловой поток и изменение массы. Максимум рабочего диапазона температур – 1500 °С. Массив данных формируется специальным образом, позволяющим отличить эндотермические и экзотермические процессы, не сопровождающиеся изменением массы (аллотропные переходы, плавление и кристаллизацию), от процессов, сопровождающихся изменением массы (испарение, разложение образца). Параллельная реализация термогравиметрического и калориметрического анализов одного образца на

одном приборе обеспечивает высокую продуктивность анализа и позволяет снизить инструментальную погрешность и погрешность, совершаемую при пробоподготовке. Термоанализатор SDTQ600 состоит из трех основных деталей: сборок лучей образца и образца сравнения, обеспечивающих точное измерение теплового потока и массы; печи, контролирующей атмосферу и температуру образца. Параметры эксплуатации прибора представлены в таблице 12.

Таблица 12 – Параметры эксплуатации прибора

Чашки	
Типы	Платиновые, керамические (Al_2O_3)
Емкость	Платиновые: 40 мкл; 110 мкл Из оксида алюминия: 40 мкл; 90 мкл
Рабочие параметры	
Точность (ассигасу) измерения теплового потока (ДСК)	Превышающая + 2 % (по температурам плавления чистых металлов.)
Точность (Precision) измерения теплового потока (ДСК)	Превышающая ± 2 % (по температурам плавления чистых металлов.)
Точность (ассигасу) измерения температуры	+1 °C (по температурам плавления чистых металлов.)
Точность (Precision) измерения температуры	+0,5 °C (по температурам плавления чистых металлов.)
Чувствительность АТ (DTA)	0,001 °C (200 - 1300 °C)
Чувствительность определения массы	0,1 мкг
Точность измерения массы	± 1 %
Продувочные газы	
Печные продувочные газы	Гелий, азот, воздух, аргон
Скорость потока	20 - 1000 мл/мин, (Во время эксперимента скорость обычно равна 100 мл/мин) Регулируется расходомером (Mass Flow Controller), способным осуществлять переключение газов.
Вторичные продувочные газы	Кислород, воздух, угарный газ, углекислый газ, азот, гелий, аргон.
Скорость потока	10 - 100 мл/мин (Во время эксперимента скорость обычно равна 20 мл/мин)

При проведении исследований масса навески не превышала до 20 мг. Чувствительность весов – 0,1 мкг, шум не превышал 4 мкВт. Калориметрическая точность/воспроизводимость $\pm 2\%$ (по металлическим стандартам). Чувствительность ДТА составляла 0,001 °C. Термопары: Pt/Pt-Rh (тип R). Использовались платиновые тигли, объемом 40 мкл. Исследования проводили в атмосфере аргона и воздуха. Эксперименты проводили в интервале температур от 20 до 1000 °C. Скорость нагрева составляла 5 °C/мин.

Тепловые эффекты фазовых переходов вычисляли как площадь под измеренным пиком согласно ISO 11357-1 DIN 51007. Теплостойкости образцов измеряли методом дифференциальной сканирующей калориметрии согласно ASTM E 1269 [79-85].

Для **определения химического состава** исходных веществ, продуктов и полупродуктов переработки концентрата с помощью гидрофторида аммония использовался метод определения количественного состава вещества с помощью атомно-эмиссионного спектрометра iCAP 6300 Duo. Спектрометр iCAP 6300 Duo – это атомно-эмиссионный спектрометр с индуктивно-связанной плазмой, оборудованный устройством для обработки выходных сигналов спектрометра с возможностью коррекции фоновых сигналов и относительной погрешностью элементов не более 5 % и устройством для контроля скоростей потока аргона. Метод определения состава проб и количества вещества основан на измерении интенсивности излучения атомов определяемых элементов, возникающего при распылении в аргоновую плазму анализируемой пробы. Плазма индуктивно возбуждается радиочастотным электромагнитным полем. Излучаемый сигнал регистрируется и обрабатывается при помощи измерительно-вычислительного комплекса [86-88].

Вскрытие твердых проб и перевод в жидкую форму осуществлялось с помощью микроволновой системы подготовки проб MARS 6 фирмы SEM. Использование микроволновой системы позволяет сократить время подготовки пробы к анализу за счет использования автоклавных систем.

Использование автоклавов позволяет развивать большие давления (до 30-40 атм) и большие температуры (до 400 °C), исключая испарения и минимизировать потери летучих компонентов пробы.

Определение качественного состава продуктов и полупродуктов переработки проводилось **методом инфракрасной спектроскопии** с помощью Фурье-спектрометра NICOLET 6700 Thermo Electron Corporation. ИК-спектры снимали в диапазоне волновых чисел 50-4000 см⁻¹. Для измерений в области 4000-400 см⁻¹ образцы готовили прессованием смеси исследуемого образца и бромида калия в таблетки. Соотношение между образцом и KBr составляло 1:300 [89].

Интерпретация ИК-спектров проведена методом характеристических частот. Способ основан на том факте, что колебания функциональной группы не зависят от свойств и строения остальной части молекулы. Наблюдаемые смещения характеристических частот в реальных спектрах объясняются влиянием других частей молекулы. Данные ИК-спектроскопии позволяют судить о симметрии комплексного соединения по числу характеристических полос. Для многоатомных молекул, имеющих центр симметрии, нет колебаний относительно этого центра. По характеру ИК-спектров можно судить об изменении кратности связей [90].

Интерпретацию ИК-спектров, полученных в ходе проведения исследований, проводили с помощью баз данных по известным ИК-спектрам сложных комплексных фторсодержащих соединений [91].

Идентификацию кристаллических фаз, присутствующих в исходных веществах и продуктах переработки концентрата с помощью гидрофторида аммония, проводили с помощью **рентгенофазового анализа** на рентгеновском дифрактометре MiniFlex 600. Получаемые результаты сопоставляли с базой данных PCPDFWIN, программное обеспечение POWDER CELL 2.4 [92].

Метод основан на измерении интенсивности лучей, рассеянных под определенным углом в результате попадания на поверхность

поликристаллических материалов рентгеновского излучения. Качественный фазовый анализ проводят сравнением экспериментальных значений межплоскостных расстояний и относительных интенсивностей с эталонными рентгенограммами, так как каждое вещество имеет свою «картину» расположения линий на рентгенограмме. Качественный фазовый анализ позволяет разделять и идентифицировать отдельные фазы гетерогенной системы [93, 94].

Рентгеновский дифрактометр MiniFlex 600 оборудован генератором рентгеновского излучения с контуром охлаждения, устройством для обработки выходных сигналов спектрометра с возможностью коррекции фоновых сигналов и относительной погрешностью не более 5 %.

Уровень **рН растворов**, образующихся в ходе переработки бериллийсодержащих концентратов, измеряли с помощью рН-метра рН-410 с комбинированным рН электродом ЭСК-10306/4. Для измерения уровня рН во фторидных средах использовался рН электрод в пластиковом исполнении. Калибровка прибора и электрода, измерение рН растворов проводилась согласно стандартным методикам [95-97].

2.3 Методики проведения расчетов и исследований

2.3.1 Термодинамические расчеты

Для определения возможности протекания процесса гидрофторирования бериллиевого концентрата и теоретической температуры данного процесса необходимо рассчитать значения термодинамических функций.

Тепловой эффект реакций рассчитывают по уравнению:

$$\Delta H_T^0 = \Delta H_{298}^0 + \int_{298}^T \Delta C_p dT \quad (2.1)$$

Зависимость теплового эффекта реакции от температуры выражается уравнением:

$$\Delta H_T^0 = \Delta H_{298}^0 + \Delta a_0(T - 298) + \frac{1}{2} \Delta b_1(T^2 - 298^2) - \frac{\Delta c_{-2}}{T - 298} \quad (2.2)$$

Константу равновесия химической реакции определяют по следующему уравнению:

$$\ln K_p = -\Delta G_T^0 / RT \quad (2.3)$$

Расчет изменения свободной энергии Гиббса, связанного с изменением энтальпии и энтропии, проводят согласно уравнению:

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_T^0 - T\Delta S_T^0 \quad (2.4)$$

С учетом зависимости теплоемкости от температуры:

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_{298}^0 - T\Delta S_{298}^0 + \int_{298}^T \Delta C_p dT - T \int_{298}^T \frac{\Delta C_p}{T} dT \quad (2.5)$$

Преобразованная форма уравнения:

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_{298}^0 - T\Delta S_{298}^0 + T \int_{298}^T \frac{dT}{T^2} \int_{298}^T \Delta C_p dT \quad (2.6)$$

При использовании метода Темкина и Шварцмана после интегрирования с учетом $\Delta C_p = f(T)$ получаем:

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_{298}^0 - T\Delta S_{298}^0 + T(\Delta a_0 M_0 + \Delta b_1 M_1 + \Delta c_2 M_2 + \Delta c_{-2} M_{-2}) \quad (2.7)$$

где M_0 , M_1 , M_2 , M_{-2} – значения двойных интегралов уравнения при соответствующих коэффициентах уравнения [98-101]:

$$\Delta C_p = \Delta a_0 + \Delta b_1 T^1 + \Delta c_2 T^2 + \Delta c_{-2} T^{-2} \quad (2.8)$$

Значения подобных интегралов вычислены Темкиным и Шварцманом в широком интервале температур и сведены в таблицы, приведенные в справочниках по термодинамике и физической химии.

2.3.2 Исследование кинетики процесса

Термогравиметрический анализ проводился для реализации кинетических исследований. Анализ осуществлялся методом непрерывного взвешивания реагирующей смеси с автоматической регистрацией изменения массы (рисунок 9). Процесс гидрофторирования концентрата сопровождался уменьшением массы навески, обусловленным образованием газообразных H_2O , NH_3 и HF . Потеря массы свидетельствовала об увеличении степени превращения (α). Для корректировки адекватности проводимых исследований определяли скорость разложения гидрофторида при условиях эксперимента, соответствующие поправки внесены в конечные результаты.

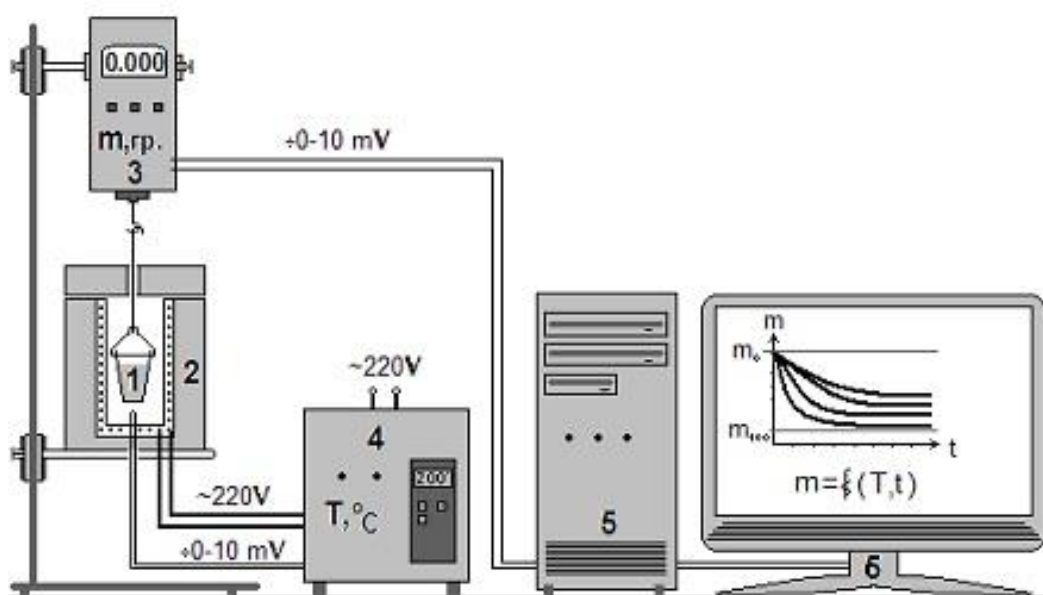


Рисунок 9 – Установка для проведения кинетических исследований:

1 – платиновый тигель с навеской; 2 – печь; 3 – весы; 4 – микропроцессорный программный регулятор; 5 – блок обработки сигнала весов; 6 – монитор.

Скорость химической реакции (v) выражается следующим уравнением [102]:

$$v = \frac{dC}{dt}, \quad (2.8)$$

где C – концентрация образующегося вещества, моль/л; t – время, с.

В гетерогенной кинетике, при взаимодействии твердой и жидкой фазы с образованием твердых и газообразных продуктов, технически невозможно постоянно регистрировать изменение концентрации во времени, поэтому вместо концентрации вводится понятие степень превращения (α) [103]. Степень превращения определяется как отношение разности массы исходной навески (m_0) и регистрируемой в момент времени массы ($m_{\text{ост.}}$) к первоначальной массе навески (m_0):

$$\alpha = \frac{m_0 - m_{\text{ост.}}}{m_0} \quad (2.9)$$

Если продукты реакции распределяются между твердой и газообразной фазой, то в качестве степени превращения принимают отношение регистрируемой в момент времени массы ($m_{\text{ост.}}$) к теоретически возможной (исходя из уравнения реакции и расхода веществ):

$$\alpha = \frac{m_{\text{ост.}}}{m_{\text{теор.}}} \quad (2.10)$$

После преобразования уравнение (2.8) имеет следующий вид:

$$v dt = d\alpha, \quad (2.11)$$

В исследовательской практике вместо v используют $k(T)$ – константа скорости реакции при определенной температуре. В зависимости от механизма химического процесса и лимитирующей стадии реакции зависимость скорости химической реакции от степени превращения может являться как линейной функцией, так и степенной [104]:

$$k dt = (d\alpha + A)^n, \quad (2.12)$$

где k – скорость химической реакции;

t – время;

α – степень превращения;

A – константа;

n – показатель степени (может быть целым и дробным числом).

Закон зависимости константы скорости конкретной химической реакции от степени реагирования определяют экспериментальным путем. Для

описания кинетики твердофазной реакции используется формула «сокращающейся сферы» (Грея – Веддингтона):

$$1 - (1 - \alpha)^{1/3} = k \cdot t \quad (2.13)$$

Уравнение (2.13) описывает модель сжимающейся (сокращающейся) сферы, т.е. может быть применена при описании процессов растворения или горения, когда условно сферическая частица реагирующего вещества, теряя массу в ходе протекания реакции, уменьшается в размере. При взаимодействии расплава гидрофторида аммония с алюмосиликатами происходит переход продуктов реакции в жидкую фазу, что сопровождается уменьшением размера частиц алюмосиликата. Как правило, уравнение сокращающейся сферы описывает процессы, протекающие в кинетической области реагирования.

Широкое применения нашло уравнение Яндера:

$$\left(1 - (1 - \alpha)^{1/3}\right)^2 = k \cdot t \quad (2.14)$$

Уравнение (2.14) описывает модель, при котором продуктом реакции является твердое вещество, нарастающее на поверхности частицы. Процесс гетерогенной реакции описывается уравнением Яндера в том случае, когда толщина слоя твёрдого продукта, образовавшегося на частице значительно меньше радиуса не прореагировавшего ядра [103, 104]. В случае если частица покрывается толстым слоем продуктов реакции, то кинетика процесса описывается уравнением Кранка–Гистлинга–Броунштейна. Данная модель описывает процессы, лимитирующей стадией которых является диффузия реагента сквозь слой твердого продукта реакции к поверхности реагирования:

$$1 - \frac{2}{3}\alpha - (1 - \alpha)^{2/3} = k \cdot t \quad (2.15)$$

После определения характера закона зависимости константы скорости химической реакции от степени превращения находят истинную константу скорости и кажущуюся энергию активации процесса, используя уравнение Аррениуса:

$$k_t = k_0 \cdot e^{-\frac{E_A}{RT}} \quad (2.20)$$

где: k_0 – истинная константа скорости;

k_t – температурная константа скорости;

E_A – энергия активации.

В логарифмических координатах экспоненциальную зависимость можно изобразить прямой линией:

$$\ln k_t = \ln k_0 - E_A/(RT) \quad (2.21)$$

Глава 3. Исследование процесса фтороаммонийной переработки бериллиевого концентрата

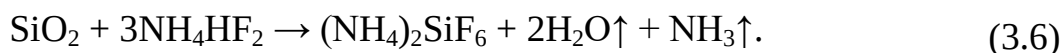
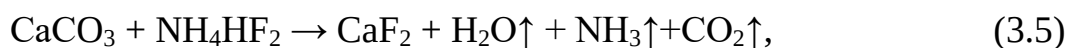
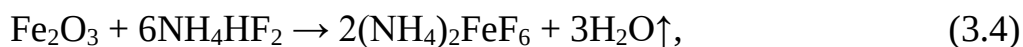
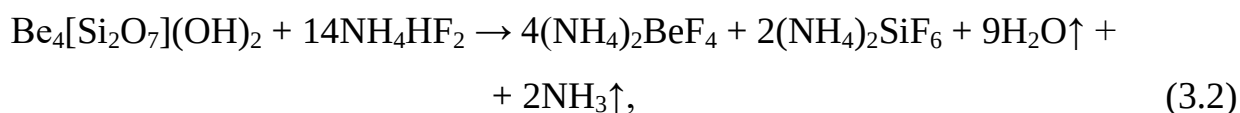
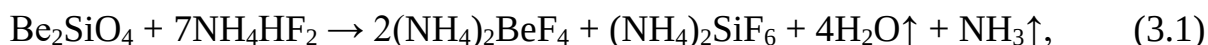
3.1 Расчет значений термодинамических функции процесса гидрофторирования бериллиевого концентрата

Первый этап исследований посвящен изучению процесса гидрофторирования бериллиевого флюорит-фенакит-берtrandитового концентрата (ФФБК) в расплаве NH_4HF_2 без предварительной химической и термической активации концентрата. В качестве объекта исследований был использован концентрат, произведенный методом флотационного обогащения из руд Ермаковского месторождения. Минералогический состав концентрата представлен в таблице 13.

Таблица 13 – Минералогический состав концентрата в % масс.

Вещество	Be_2SiO_4	$\text{Be}_4[\text{Si}_2\text{O}_7](\text{OH})_2$	SiO_2	CaF_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaCO_3
w, %	10,9	11,8	24,7	20,4	15,4	1,9	14,9

Основной вмещающей породой исследуемого концентрата является флюорит (CaF_2). Флюорит при гидрофторировании не реагирует с NH_4HF_2 . Бериллий в данном концентрате представлен двумя минералами: фенакитом ($\text{Be}_2(\text{SiO}_4)_2$) и берtrandитом ($\text{Be}_4[\text{Si}_2\text{O}_7](\text{OH})_2$). В основе процесса гидрофторирования флюорит-фенакит-берtrandитового концентрата (ФФБК) в расплаве NH_4HF_2 лежат реакции [105-110]:



Для определения возможности протекания представленных реакций был проведен расчет термодинамических функций процесса гидрофторирования бериллиевого концентрата.

В таблице 14 приведены исходные значения термодинамических функций для веществ, участвующих в реакциях (3.1-3.6) веществ [111-116].

Таблица 14 – Значения термодинамических функций исходных веществ

Вещество	ΔH_f^0 , КДж/моль	ΔS_f^0 , Дж/(моль·К)	C_p^0 , Дж/(моль·К)	$C_p = f(T)$		
				a	$b \cdot 10^3$	$c \cdot 10^{-5}$
Be_2SiO_4	-2148,902	64,224	95,562	112,549	54,978	-29,33
NH_4HF_2	-799,144	115,520	106,692	-208,162	1183,001	-33,52
$(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$	-1990,328	250,203	210,873	-391,079	2257,053	-62,85
$(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$	-2689,893	280,244	228,111	38,156	906,123	-71,23
H_2O (ж)	-285,829	70,082	75,299	-	-	-
H_2O (г)	-241,840	188,74	33,56	30,000	10,710	-0,33
NH_3	-46,190	192,50	35,65	29,800	25,48	1,67
$\text{Be}_4[\text{Si}_2\text{O}_7](\text{OH})_2$	-4551,938	173,927	239,44	250,845	230,419	-71,23
Al_2O_3	-1675,692	50,919	79,035	114,560	12,89	34,31
$(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$	-3059,759	282,375	270,912	-661,297	3475,937	-92,18
Fe_2O_3	-822,156	87,445	103,763	97,74	72,13	12,89
$(\text{NH}_4)_3\text{FeF}_6$	-2390,737	302,919	263,925	11,863	1193,565	-92,18
CaCO_3	-1206,832	91,713	83,470	104,500	21,920	25,940
CaF_2	-1220,891	68,450	67,027	59,830	30,460	-1,96
CO_2	-393,513	213,676	37,112	44,140	9,040	8,530
SiO_2	-910,940	41,84	44,434	46,490	34,310	11,300
HF	-270,704	173,677	29,137	27,700	2,930	0,000

Результаты расчета термодинамических функций для процесса гидрофторирования бериллиевого концентрата в расплаве гидрофторида аммония приведены в таблице 15.

Согласно термодинамическим расчетам, проведенным с использованием метода Темкина-Шварцмана, все компоненты взаимодействуют с NH_4HF_2 уже при комнатной температуре. В результате гидрофторирования бериллийсодержащих минералов образуется тетрафторобериллат аммония, гексафторосиликат аммония, вода и аммиак.

Таблица 15 – Значения термодинамических функций

$\text{Be}_2\text{SiO}_4 + 7\text{NH}_4\text{HF}_2 \rightarrow 2(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4 + (\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6 + 4\text{H}_2\text{O}\uparrow + \text{NH}_3\uparrow$							
Т, К	298	348	423	498	573	648	723
ΔH_f , кДж/моль	-75,558	-78,957	59,261	14,880	-1127,1	-982,49	-809,29
ΔS_f , Дж/(моль·К)	274,76	264,46	637,35	541,21	-1459,7	-1223,0	-970,48
ΔG_f , кДж/моль	-157,44	-170,99	-210,34	-254,64	-290,69	-189,98	-107,64
K_p	$3,9 \cdot 10^{27}$	$4,6 \cdot 10^{25}$	$9,4 \cdot 10^{25}$	$5,1 \cdot 10^{26}$	$3,2 \cdot 10^{26}$	$2,1 \cdot 10^{15}$	$6,0 \cdot 10^7$
$\text{Be}_4[\text{Si}_2\text{O}_7](\text{OH})_2 + 14\text{NH}_4\text{HF}_2 \rightarrow 4(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4 + 2(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6 + 9\text{H}_2\text{O}\uparrow + 2\text{NH}_3\uparrow$							
Т, К	298	348	423	498	573	648	723
ΔH_f , кДж/моль	-265,95	-272,87	41,881	-50,988	-2255,9	-1971,6	-1630,7
ΔS_f , Дж/(моль·К)	574,12	553,17	1401,8	1200,6	-2808,6	-2343,3	-1846,3
ΔG_f , кДж/моль	-437,04	-465,37	-551,09	-648,90	-646,55	-453,13	-295,84
K_p	$4,0 \cdot 10^{76}$	$7,1 \cdot 10^{69}$	$1,1 \cdot 10^{68}$	$1,2 \cdot 10^{68}$	$8,7 \cdot 10^{58}$	$3,4 \cdot 10^{36}$	$2,4 \cdot 10^{21}$
$\text{Al}_2\text{O}_3 + 6\text{NH}_4\text{HF}_2 \rightarrow 2(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6 + 3\text{H}_2\text{O}\uparrow$							
Т, К	298	348	423	498	573	648	723
ΔH_f , кДж/моль	-506,45	-506,28	-390,63	-401,71	-1305,4	-1129,6	-916,55
ΔS_f , Дж/(моль·К)	30,957	31,498	341,95	317,86	-1414,3	-1126,6	-815,95
ΔG_f , кДж/моль	-515,67	-517,24	-535,27	-560,01	-495,03	-399,60	-326,62
K_p	$2,4 \cdot 10^{90}$	$4,3 \cdot 10^{77}$	$1,3 \cdot 10^{66}$	$5,5 \cdot 10^{58}$	$1,3 \cdot 10^{45}$	$1,6 \cdot 10^{32}$	$4,0 \cdot 10^{23}$
$\text{Fe}_2\text{O}_3 + 6\text{NH}_4\text{HF}_2 \rightarrow 2(\text{NH}_4)_3\text{FeF}_6 + 3\text{H}_2\text{O}\uparrow$							
Т, К	298	348	423	498	573	648	723
ΔH_f , кДж/моль	-21,941	-29,330	53,774	-15,540	-1003,3	-937,39	-860,19
ΔS_f , Дж/(моль·К)	35,519	13,073	239,91	89,842	-1799,0	-1691,1	-1578,5
ΔG_f , кДж/моль	-32,526	-33,880	-47,706	-60,281	27,503	158,41	281,04
K_p	$5,0 \cdot 10^5$	$1,2 \cdot 10^5$	$7,8 \cdot 10^5$	$2,1 \cdot 10^6$	$3,1 \cdot 10^{-3}$	$1,7 \cdot 10^{-13}$	$5,0 \cdot 10^{-21}$
$\text{CaCO}_3 + \text{NH}_4\text{HF}_2 \rightarrow \text{CaF}_2 + \text{H}_2\text{O}\uparrow + \text{NH}_3\uparrow + \text{CO}_2\uparrow$							
Т, К	298	348	423	498	573	648	723
ΔH_f , кДж/моль	59,553	56,017	84,549	65,054	-109,28	-109,80	-110,27
ΔS_f , Дж/(моль·К)	337,48	326,61	404,26	362,02	29,106	28,253	27,557
ΔG_f , кДж/моль	-41,015	-57,643	-86,454	-115,23	-125,95	-128,10	-130,20
K_p	$1,5 \cdot 10^7$	$4,5 \cdot 10^8$	$4,7 \cdot 10^{10}$	$1,2 \cdot 10^{12}$	$3,0 \cdot 10^{11}$	$2,1 \cdot 10^{10}$	$2,6 \cdot 10^9$
$\text{SiO}_2 + 3\text{NH}_4\text{HF}_2 \rightarrow (\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6 + 2\text{H}_2\text{O}\uparrow + \text{NH}_3\uparrow$							
Т, К	298	348	423	498	573	648	723
ΔH_f , кДж/моль	0,631	-3,316	56,438	17,863	-481,21	-454,76	-424,04
ΔS_f , Дж/(моль·К)	224,51	212,52	374,92	291,40	-662,69	-619,39	-574,58
ΔG_f , кДж/моль	-66,272	-77,272	-102,15	-127,25	-101,49	-53,402	-8,620
K_p	$4,1 \cdot 10^{11}$	$4,0 \cdot 10^{11}$	$4,1 \cdot 10^{12}$	$2,2 \cdot 10^{13}$	$1,8 \cdot 10^9$	$2,0 \cdot 10^4$	$4,2 \cdot 10^0$

Термодинамические функции реакций гидрофторирования компонентов флюорит-фенакит-берtrandитового концентрата имеют два отклонения от прямолинейности, обусловленных фазовым переходом воды при температуре выше 100 °С (373 К) и разложением гидрофторида аммония при температуре выше 240 °С (513 К).

Реакции протекают необратимо. Оптимальный температурный диапазон – 200-225 °С. В совокупности процесс гидрофторирования концентрата является экзотермическим. Суммарный тепловой эффект процесса составляет 336,1 кДж/кг при 200 °С (таблица 16).

Таблица 16 – Тепловые эффекты реакций гидрофторирования компонентов концентрата при 200 °С

Компонент	Be_2SiO_4	$\text{Be}_4[\text{Si}_2\text{O}_7](\text{OH})_2$	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaCO_3	SiO_2
Q_p , кДж/моль	-31,4	16,6	397,9	-10,5	-72,2	-32,3

Процесс гидрофторирования компонентов концентрата является самопроизвольным (рисунок 10 и 11).

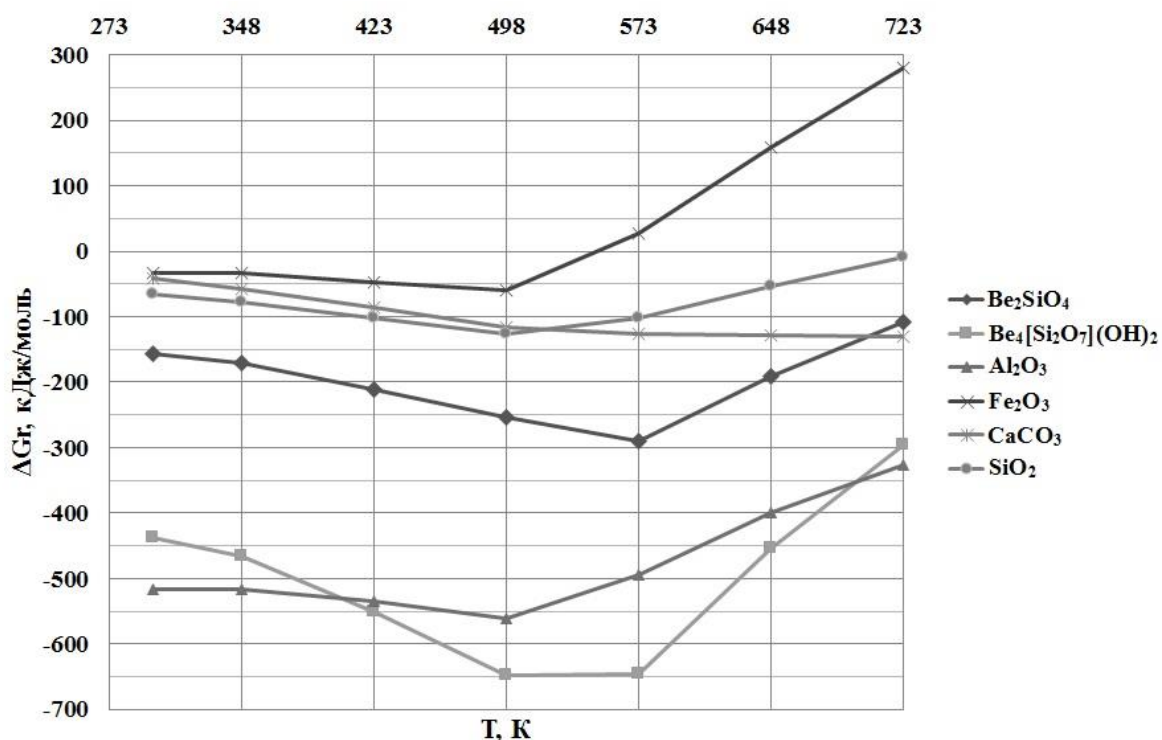


Рисунок 10 – Зависимость энергии Гиббса от температуры

Таким образом, согласно термодинамическому расчету, вскрытие бериллиевой составляющей концентрата в расплаве гидрофторида аммония протекает напрямую без предварительных термических или химических активаций. На практике при применении NH_4HF_2 для переработки бериллиевого сырья возможно снизить энергетические затраты за счет удаления стадий высокотемпературной активации концентрата.

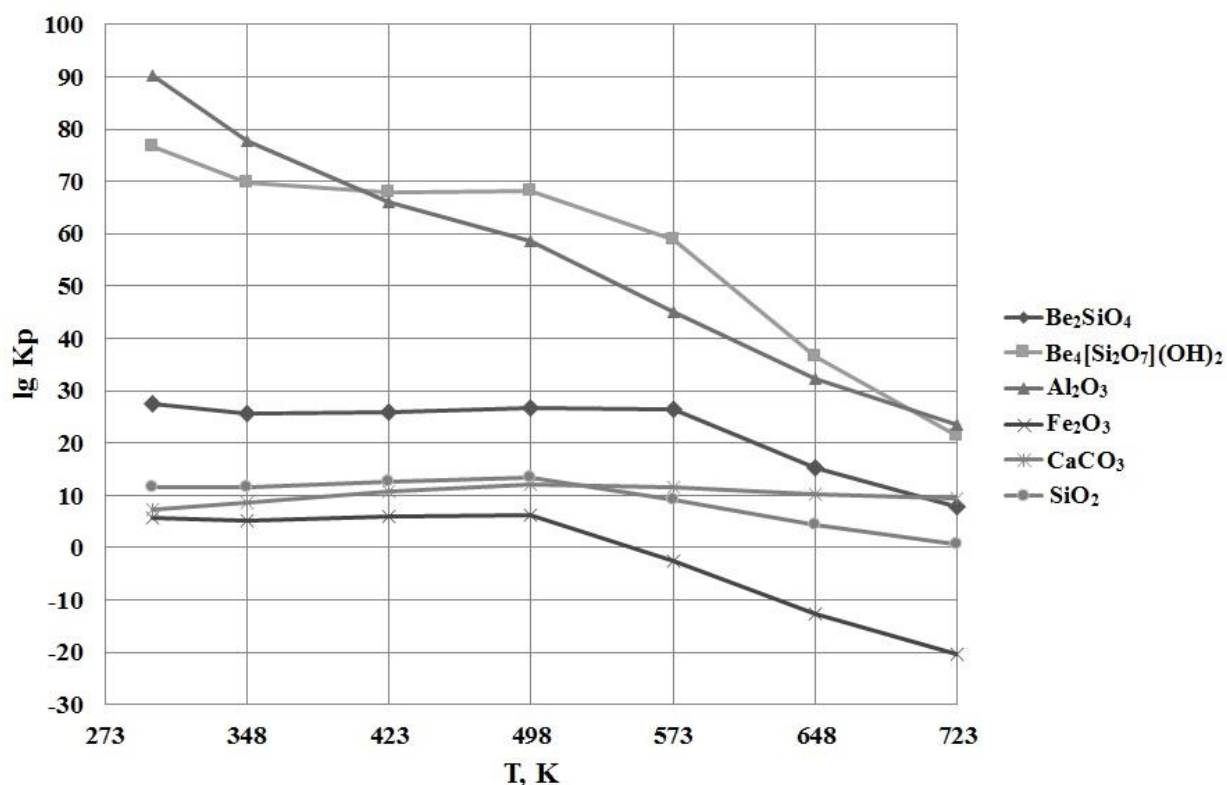


Рисунок 11 – Зависимость константы равновесия от температуры

3.2 Исследование кинетики процесса гидрофторирования бериллиевого концентрата

При проведении исследований по выщелачиванию бериллия из концентрата с использованием стехиометрических количеств реагентов в температурном диапазоне 160-240 °С степень фторирования бериллия не превышала 85 %. При этом не наблюдалось явной зависимости степени

реагирования от температуры. Лимитирующей стадией процесса является диффузия фторирующего агента сквозь слой продукта реакции. Использование избыточного над стехиометрически необходимым количества гидротторида аммония позволило повысить степень фторирования бериллия. Наилучший результат (степень фторирования, равная 99 %) зафиксирован при использовании 25 %-ного избытка NH_4HF_2 в температурном диапазоне 200-220 °С (рисунок 12).

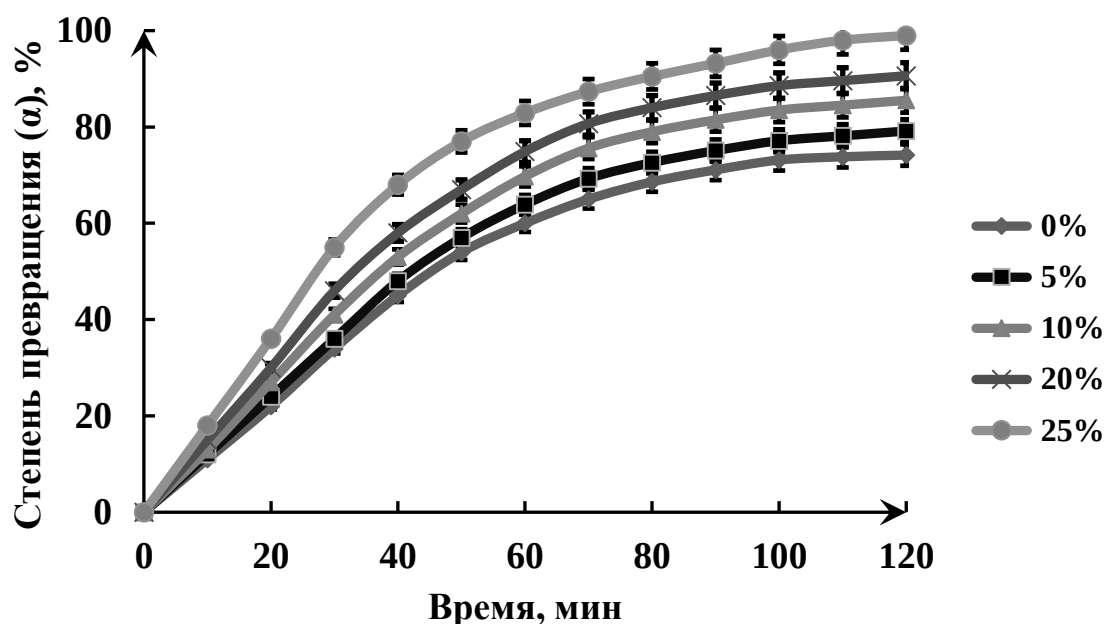


Рисунок 12 – Зависимость степени превращения от избытка фторирующего агента

Определение кинетических параметров гидрофторирования бериллиевой составляющей концентрата в расплаве гидротторида аммония проводилось при следующих условиях: исследуемый температурный диапазон – 160-240 °С, избыток NH_4HF_2 относительно стехиометрически необходимого количества – 25 %, время процесса – 120 минут (рисунок 13). Доверительная вероятность полученных измерений составляет 0,95.

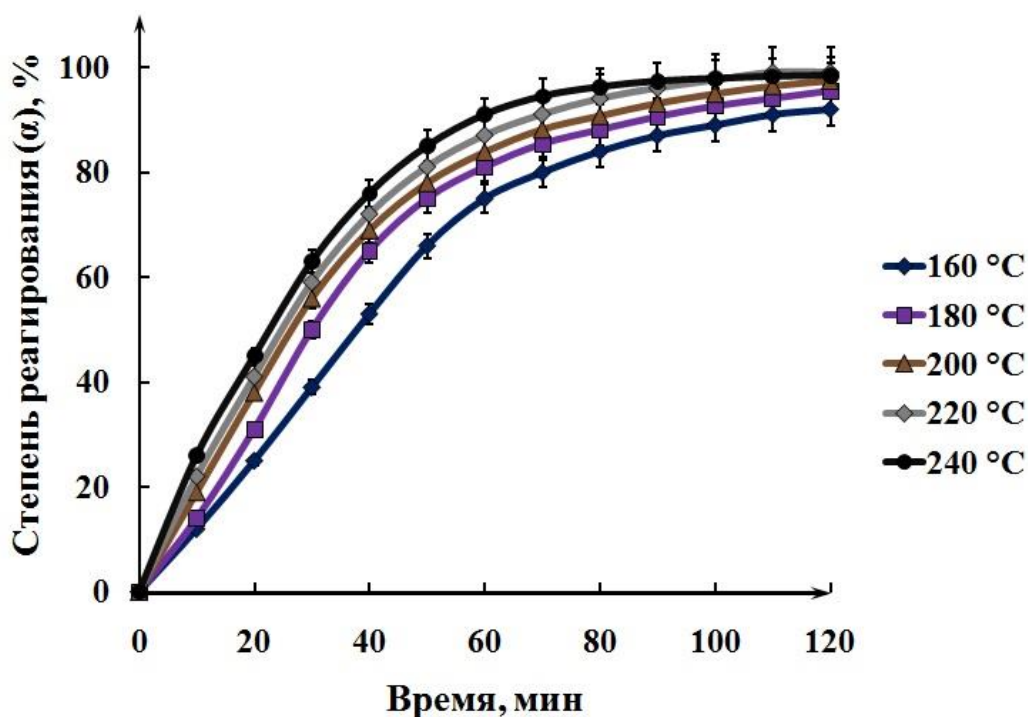


Рисунок 13 – Зависимость степени превращения бериллиевой составляющей от времени при различных температурах

Из рисунка видно, что в первые 60 минут процесс протекает интенсивно без изменения угла наклона кинетических кривых. Изменение угла наклона свидетельствует о переходе процесса в диффузионную область реагирования вследствие нарастания слоя образующихся твердых продуктов на поверхности частиц концентрата.

Для определения констант скорости химического взаимодействия при различных температурах была проведена линеаризация зависимостей, изображенных выше, с помощью уравнений сокращающейся сферы, Яндера, Кранка-Гинстлинга-Броунштейна и Проута-Томпкинса [103, 104]. Наиболее точно кинетические кривые линеаризуется в координатах уравнения Яндера. Данное уравнение описывает кинетику реакций твердофазного синтеза равновеликих сферических зерен при параболическом законе роста слоя продукта. Результат линеаризации приведен на рисунке 14.

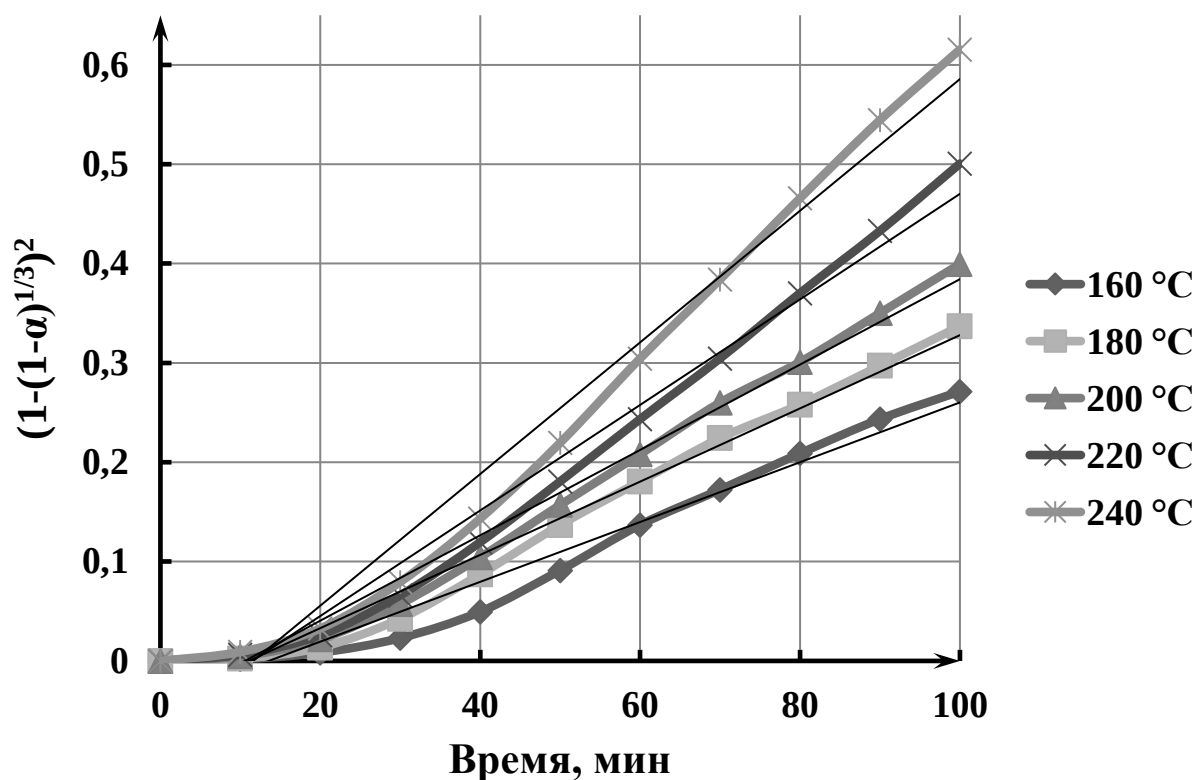


Рисунок 14 – Линейризация кинетических кривых по уравнению Яндера

Тангенсы углов наклона прямых, соответствующие температурным константам скорости:

Для 160 °C: $\text{tg}\varphi = 4,522 \cdot 10^{-5}$;

Для 180 °C: $\text{tg}\varphi = 5,617 \cdot 10^{-5}$;

Для 200 °C: $\text{tg}\varphi = 6,659 \cdot 10^{-5}$;

Для 220 °C: $\text{tg}\varphi = 8,345 \cdot 10^{-5}$;

Для 240 °C: $\text{tg}\varphi = 10,259 \cdot 10^{-5}$.

По полученным температурным константам скорости построен график в координатах уравнения Аррениуса (3.7), данные записаны в таблице 17:

$$\ln k_T = \ln k_0 - (E/R)1/T \quad (3.7)$$

Таблица 17 – Значения координат уравнения Аррениуса

t, °C	T, К	1/T · 10 ³	k _T · 10 ⁵	ln k _T
160	433	2,309	4,522	-10,004
180	453	2,208	5,617	-9,787
200	473	2,114	6,659	-9,617
220	493	2,028	8,345	-9,391
240	513	1,949	10,259	-9,185

По полученным значениям построен график в координатах уравнения Аррениуса, представленный на рисунке 15.

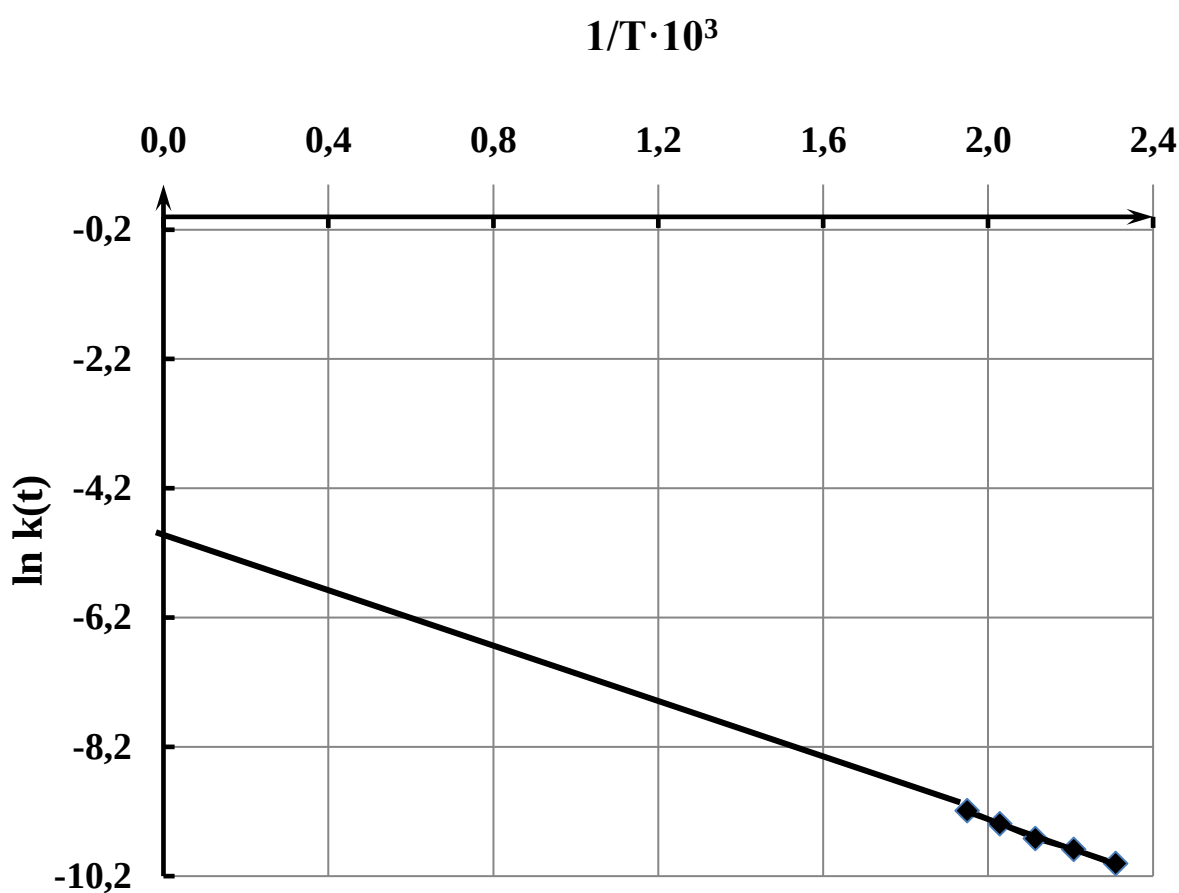


Рисунок 15 – Зависимость скорости химической реакции от температуры в координатах уравнения Аррениуса

Из графика следует, что $\ln k_0 = -4,813$, тогда $k_0 = 8,124 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$. Энергия активации находится по тангенсу угла наклона прямой линии:

$$\text{tg} \varphi = E/R = 2274,829 \text{ моль/К};$$

$$E_a = 2274,829 \cdot R = 18912,932 \text{ Дж/моль} = 18,913 \text{ кДж/моль}$$

Рассчитанные значения энергии активации и константы скорости подставляют в исходное уравнение. В результате получают зависимость степени реагирования от времени для исследуемого процесса:

$$\alpha = 1 - \left(1 - \sqrt{8,124 \cdot 10^{-3} \cdot \exp\left(\frac{18913 \pm 945}{RT}\right) \cdot t} \right)^3 \quad (3.8)$$

Вычислить степень реагирования исходной смеси при любых условиях возможно, подставляя в полученное уравнение (3.8) желаемые температуру и время.

Значение кажущейся энергии активации составило 19 кДж/моль. Процесс лимитирует диффузия фторирующего агента к поверхности реагирования сквозь растущий слой продуктов реакции. Для интенсификации процесса необходимо обеспечить постоянное обновление реакционной поверхности путем перемешивания реакционной смеси.

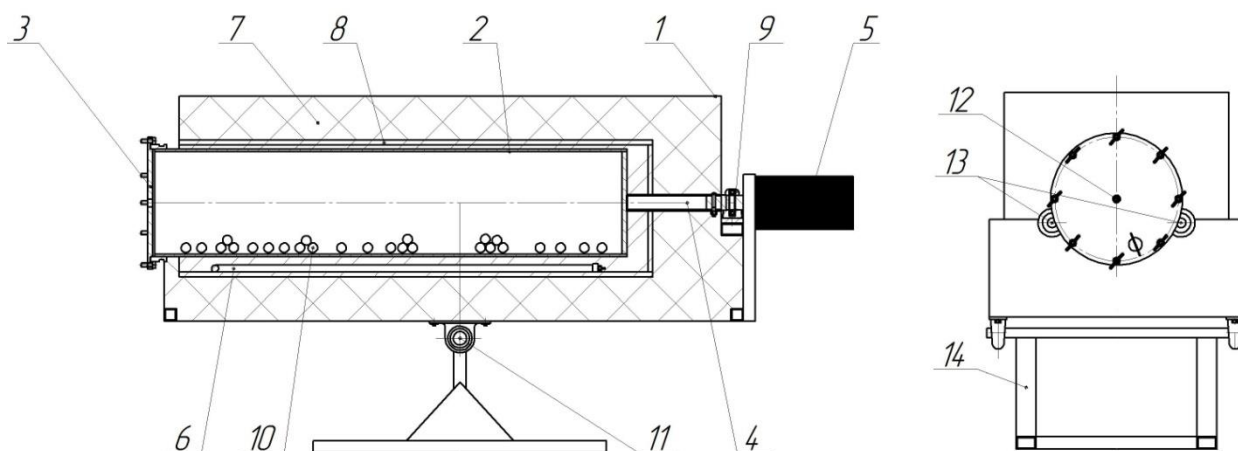


Рисунок 16 – Барабанная вращающаяся печь фторирования

1 – корпус печи; 2 – реторта; 3 – крышка; 4 – вал; 5 – шаговый двигатель; 6 – электрические нагреватели; 7 – теплоизоляция; 8 – асбестоцементный каркас; 9 – задняя опора; 10 – мелящие тела; 11 – опора печи; 12 – патрубок отвода газов; 13 – передние опоры реторты; 14 – опорная рама печи

Процесс гидрофторирования бериллиевого концентрата провели в динамических условиях с использованием специально изготовленной лабораторной барабанной вращающейся печи (рисунок 16). Габаритные

размеры печи – 1495×530×730 мм, объем реторты – 30 л, частота вращения реторты – 60 об/мин.

На лабораторной установке был проведен ряд исследований по определению температурного режима, количества выщелачивающего реагента и времени реагирования, необходимого для наиболее полного выщелачивания бериллия (таблицы 18 и 19).

Таблица 18 – Определение степени реагирования бериллия при стехиометрическом соотношении реагентов

Температура, °С	Время, мин	Степень реагирования Be, %
160	60	91,4
	90	92,2
	120	93,5
180	60	97,3
	90	97,5
	120	97,3
200	60	96,7
	90	96,0
	120	95,8

Таблица 19 – Определение степени реагирования бериллия при 190 °С в зависимости от избытка NH_4HF_2

Избыток NH_4HF_2 , %	Время, мин	Степень реагирования Be, %
10	60	99,4
	90	99,2
	120	99,0
20	60	99,4
	90	99,6
	120	99,6
30	60	99,4
	90	99,6
	120	99,8

Использование барабанной печи с мелящими телами для осуществления процесса гидрофторирования концентрата позволило добиться

99 %-ного реагирования бериллиевой составляющей при следующих условиях: температурный режим – 190-200 °С; время процесса – 60 мин; избыточное количество NH_4HF_2 относительно стехиометрически необходимого – 10 %.

Использование постоянного перемешивания и истирания за счет вращения печи и движения мелящих тел позволило интенсифицировать процесс – сократить время для полного протекания гидрофторирования бериллиевой составляющей и уменьшить избыток фторирующего реагента.

3.3 Исследование процесса очистки раствора тетрафторобериллата аммония от примесей

Для изучения влияния макроколичеств кремния на поведение бериллия во фторидных растворах при повышенных рН, а также установление распределения бериллия и кремния по фазам при лабораторной апробации описанной фтороаммонийной технологии на модельных смесях.

Приготовленная модельная смесь, состоящая из BeO (Ч, для люминофоров ТУ 2582-51) и SiO_2 (ЧДА, ГОСТ 9428-73), объединялась с гидрофторидом аммония (технический ТУ 2621-019-69886968-2012), взятого с 50 %-ым избытком относительно стехиометрического количества. Шихту помещали в шахтную лабораторную печь, где протекал процесс фторирования модельной смеси в течение 1 часа при температуре 210 °С. Образовавшийся спек измельчали и растворяли в 200 мл воды. Спек растворялся полностью. Уровень рН раствора был равен 3,0. Полное растворение фторированного продукта свидетельствует о значении степени фторирования приблизительно равном 100 %.

Осаждение вели раствором аммиака при комнатной температуре, значение рН постепенно повышали до выпадения белого осадка. Пульпа отстаивалась на каждой единице рН в течение 1 часа. Выпадение осадка наблюдалось при переходе уровня рН с 7 до 8. Образовавшуюся пульпу

фильтровали и осветленный раствор доводили до $\text{pH} = 9$, осадка больше не образовывалось. Осадок после фильтрации распульповывался в 100 мл воды, образованный на фильтре кек промывался еще 100 мл воды. Отмытый осадок снимали вместе с фильтром и переносили в платиновую чашу. Просушивали осадок при $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течении 2 часов, затем прокаливали при $700\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Кристаллизацию $(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$ из фильтрата проводили до получения гелеобразной массы. Далее аморфные кристаллы сушили без нагрева под вытяжкой в течение 3 часов. Термическое разложение $(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$ проводили при $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ в платиновой чаше.

Элементный анализ твёрдых и жидких образцов осуществляли при помощи атомно-эмиссионного спектрометра с индуктивной связанной плазмой iCAP 6300 Duo. Для растворения твёрдых образцов использовалась микроволновая система MARS 6. В качестве внутреннего стандарта использовался раствор скандия, концентрацией 100 ppm. Для калибровки метода использовались государственные стандартные образцы (ГСО): для кремния – ГСО 8934-2008, для бериллия – ГСО 7759-2000. При пробоподготовке использовались соляная (ОСЧ ГОСТ 14261-77), азотная (ЧДА ГОСТ 4461-77) и плавиковая (ОСЧ ТУ 2612-007-56853252-2010) кислоты. Анализ проводился по следующим линиям: для бериллия – 234,8; 249,4; 265,0 нм; для кремния – 198,8; 251,6; 288,1 нм.

В результате осадительной очистки фторидных бериллиевых растворов от макроколичеств кремния вместе с гелеобразным осадком поликремниевых кислот увлекается более 21 % бериллия (рисунок 17).

Но при отмывке получаемого кека обычной дистиллированной водой, в раствор удастся вернуть 18,5 % бериллия, что говорит об отсутствии масштабного гидролиза BeF_4^{2-} - иона при pH равном 9 и соотношении свободного фторид-иона к бериллию равному $\text{Be:F} = 1:6$. Фторбериллат ион в основном количестве втягивается в гелеобразный осадок вместе с влагой; в результате щелочного гидролиза оседает 2,7 % бериллия.

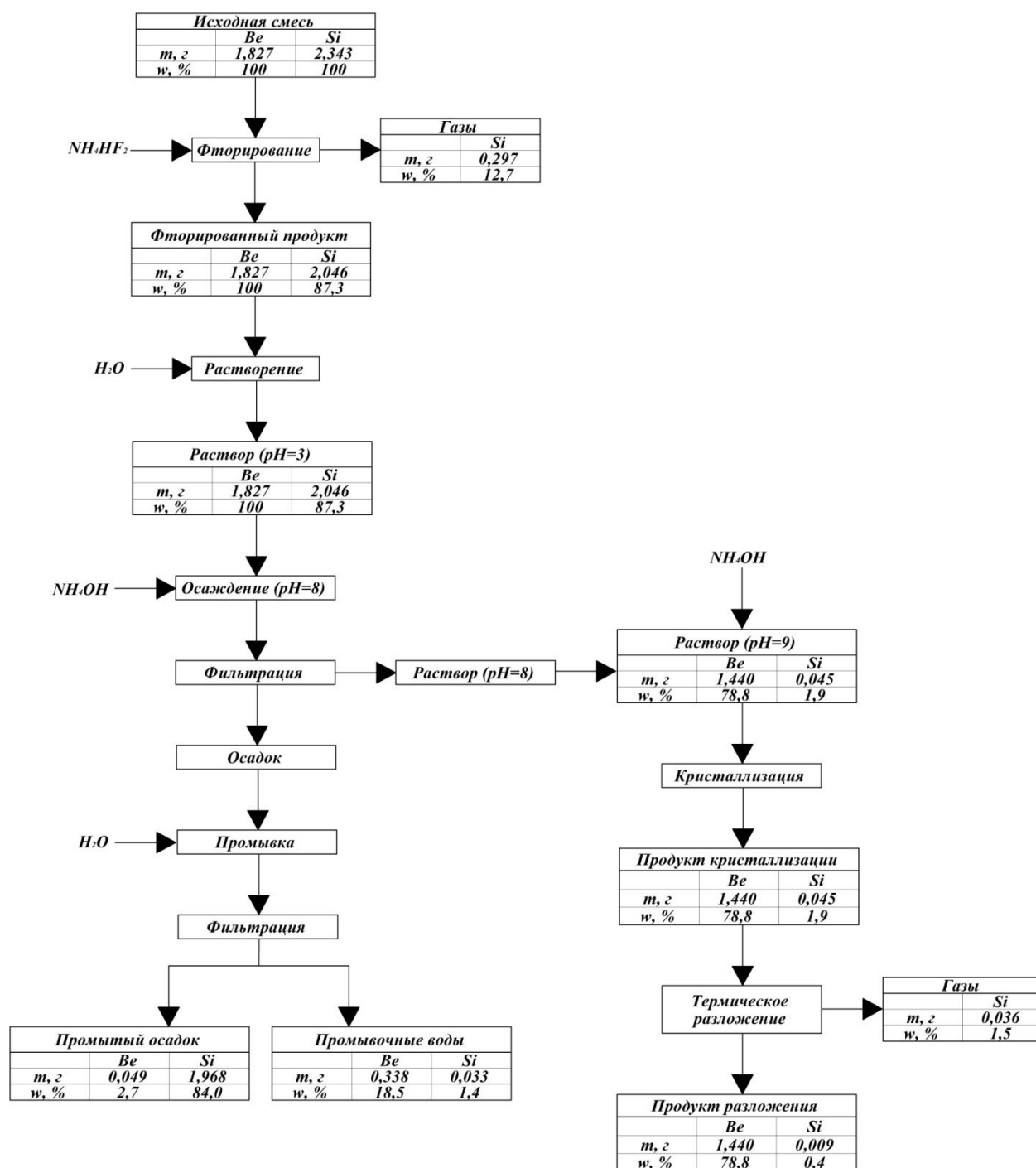


Рисунок 17 – Распределение бериллия и кремния по фазам

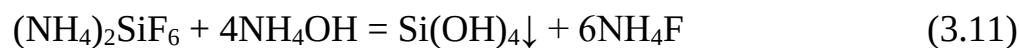
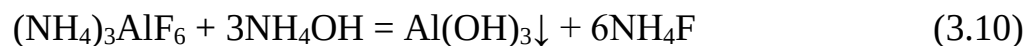
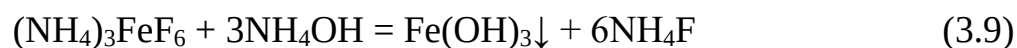
В осветленном растворе при уровне pH = 9, остается около 2 % кремния. Неполное удаление кремния, также как и весьма высокий pH гидролиза кремния (pH = 7), связано с большим избытком фторид-иона, находящегося в растворе. Часть кремния можно удалить в виде $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ на стадии термического разложения $(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$ (рисунок 17).

Таким образом, соосаждения бериллия и кремния в результате апробирования стадии очистки бериллийсодержащих растворов на модельных смесях не зафиксировано. Около 18,5 % бериллия увлекается с осадком поликремниевых кислот в составе сорбированной кеком влаги. При очистке гидролизует и выпадает в осадок в виде $\text{Be}(\text{OH})_2$ 2,7 % бериллия.

Дальнейшие исследования проводились с использованием продукта, полученного при гидрофторировании бериллиевого концентрата при условиях, описанных в пункте 3.2.

После проведения фторирования бериллиевого концентрата для получения товарной продукции необходимо отделить бериллиевую составляющую от примесей кремния, железа, алюминия, кальция, магния и др. Для этого фторированный концентрат растворяют в воде. Растворимость тетрафторобериллата аммония $((\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4)$ при 25 °C составляет 323 г/л воды [21], гексафторосиликата аммония $((\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6)$ – 210 г/л [117], гексафтороалюмината аммония $((\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6)$ – 10,4 г/л [118], гексафтороферрата (III) аммония – 4,3 г/л [119], фторид кальция условно нерастворим (0,016 г/л) [117]. В водную фазу помимо тетрафторобериллата аммония полностью переходит $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$. Количество воды, приливаемое для растворения фторированного концентрата, рассчитывалось из массового соотношения Т:Ж = 1:4, где Т – твердая фаза (фторированный концентрат), Ж – вода для растворения. Концентрация гидрофторида аммония в получаемом растворе равна 81,2 г/л.

Для удаления примесей, переходящих в водную фазу, было предложено ввести стадию осаждения. Осаждение примесей происходит вследствие гидролиза комплексных фторсодержащих анионов при повышенных уровнях pH при добавлении сильного основания, в исследуемом случае 25 %-го водного раствора аммиака. При этом гидролиза аниона фторбериллата при добавлении раствора аммиака не происходит ($K_y = 2,27 \cdot 10^{15}$) [21]. Процесс осаждения примесей можно представить следующими реакциями [120, 121]:



При повышении pH до 9,0 и увеличении концентрации фторида аммония в растворе свыше 100 г/л происходит дополнительная очистка раствора путем высаливания (резкого снижения растворимости) фторсодержащих комплексов алюминия и железа и фторидов кальция и магния [117, 122].

Для оценки эффективности удаления примесей из бериллийсодержащего раствора была проведена серия экспериментов по определению изменения концентраций бериллия и примесей в растворе в зависимости от изменения pH в интервале от 5,0 до 11,0. Очистку осаждением растворов, полученных согласно способу, описанному выше, проводили при 25 °С и постоянном перемешивании. Раствор аммиака добавляли порционно до достижения очередной единицы уровня pH. Образующуюся пульпу перемешивали в течение 10 мин и фильтровали.

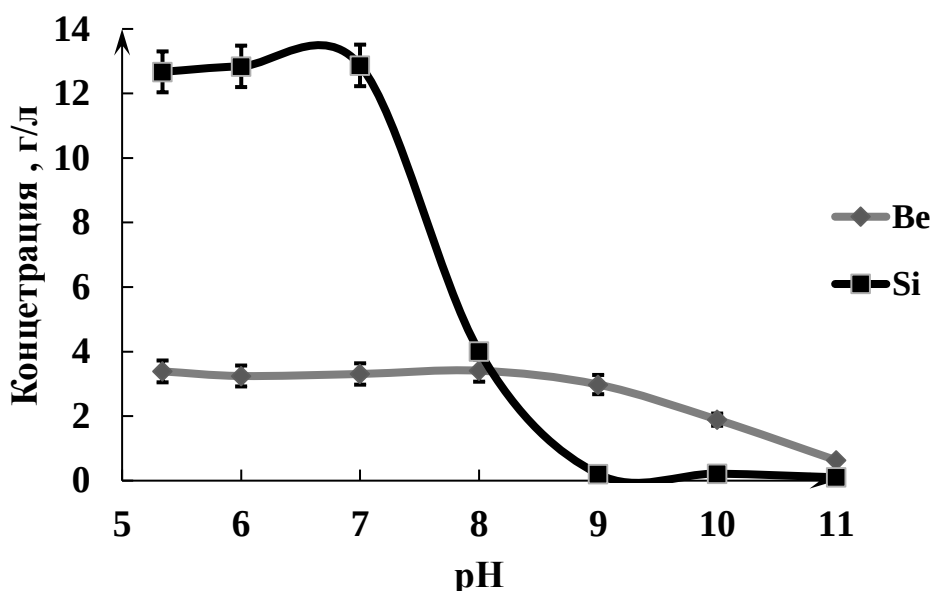


Рисунок 18 – Изменение концентрации Be и Si в растворе в зависимости от изменения pH

До достижения уровня pH раствора, равного 8,0, выпадения осадка не наблюдалось (рисунок 18 и 19) [123].

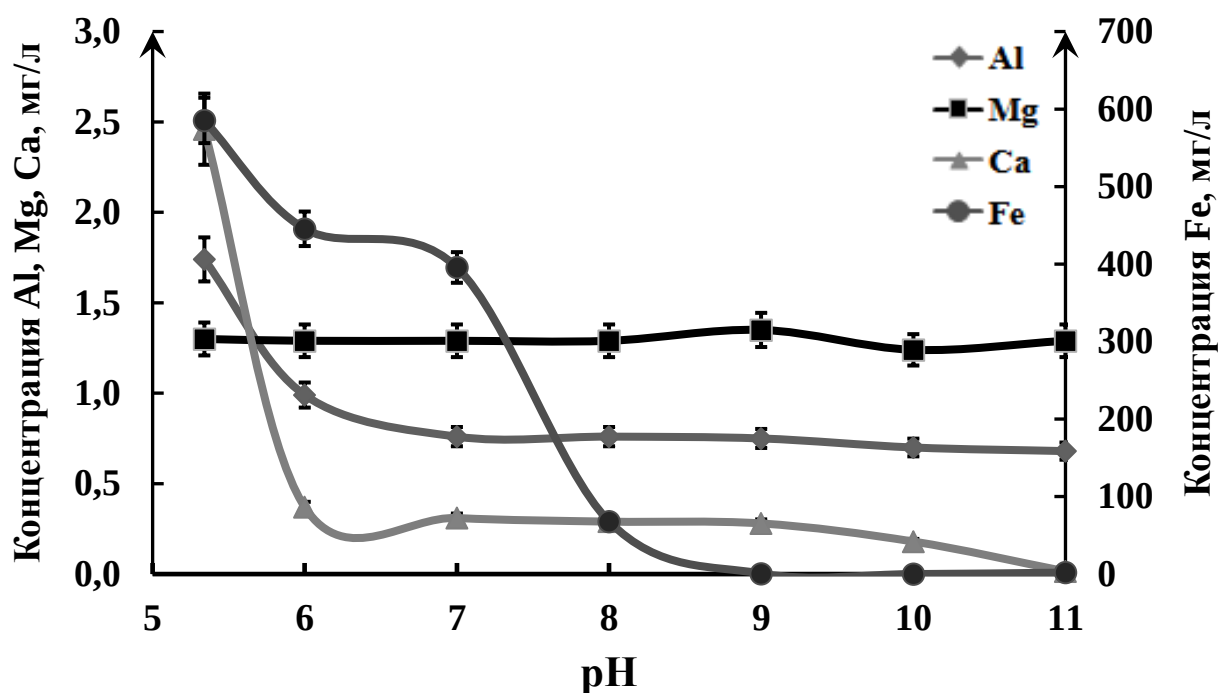


Рисунок 19 – Изменение концентрации примесей металлов в растворе в зависимости от изменения pH

Эффективное удаление примесей без осаждения бериллия протекает до установления pH = 9,0. При детальном рассмотрении диапазона pH = 8,0-9,0 определено, что раствор $(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$ при 25 °C с помощью $(\text{NH}_4)\text{OH}$ очищен на 97-98 % от кремния и железа – основных примесей (рисунок 20 и 21). Полной очистки от алюминия и магния не происходит. В интервале pH = 8,8-9,0 наблюдается удаление до 20 % бериллия из целевого раствора.

Для сокращения потерь бериллия и увеличения эффективности очистки бериллийсодержащих растворов было исследовано влияние на процесс осаждения:

- 1) введение промывки осадка гидрооксидов примесей;
- 2) увеличение температуры осаждения примесей.

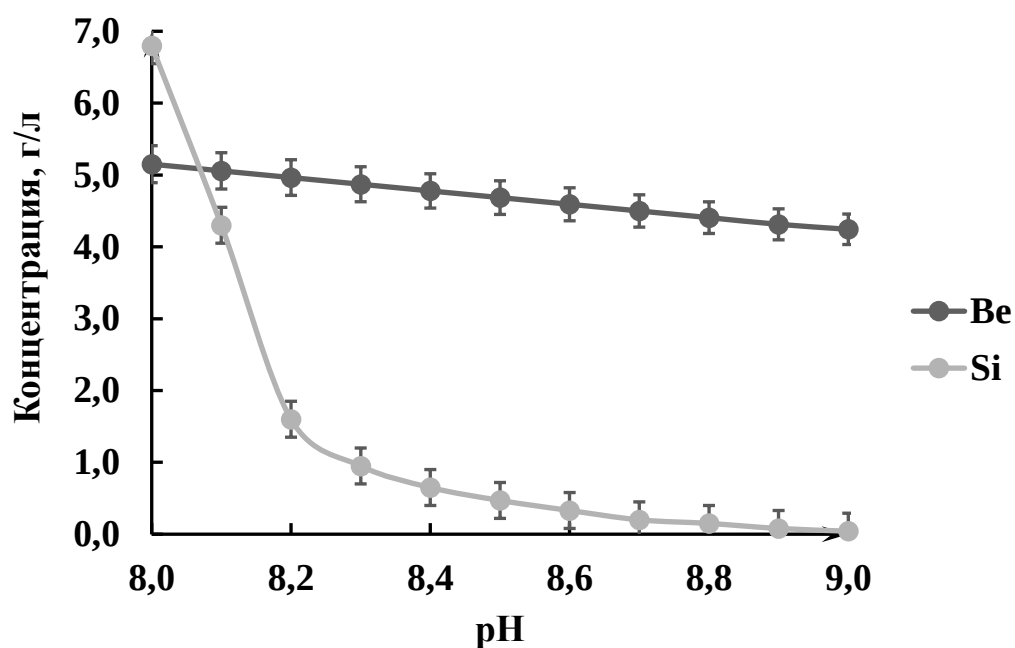


Рисунок 20 – Зависимость концентрации Be и Si в диапазоне pH = 8,0-9,0

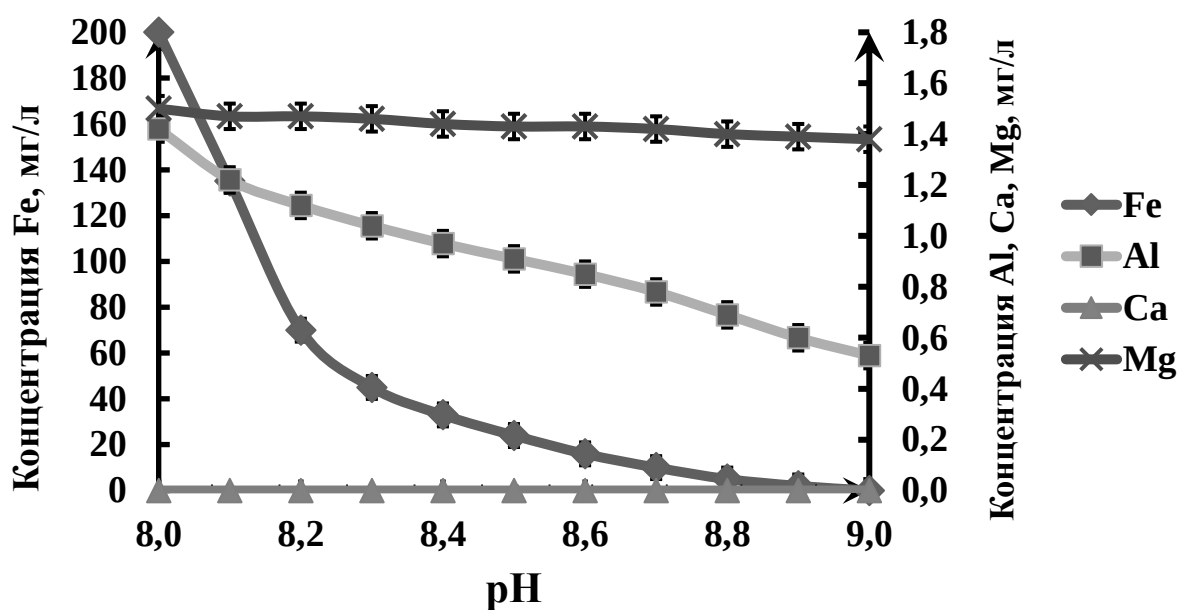


Рисунок 21 – Зависимость концентрации Fe, Al, Ca, Mg в диапазоне pH = 8,0-9,0

Процесс осаждения примесей (формирование кристаллической структуры) является эндотермическим, увеличение температуры в системе должно интенсифицировать формирование частиц осадка. Промывка образующихся осадков дистиллированной водой призвана удалить

сорбированный бериллий из объема аморфного осадка преимущественно смеси гидроксидов кремния [124]. При промывании осадка снижается концентрация аммиака и фторида аммония в объеме гидроксидов примесей, что повышает диссоциацию фторсодержащих солей бериллия и, соответственно, растворимость бериллийсодержащих соединений.

Осаждение при 25 °С. Начальный объем раствора составил 100 мл, при $T = 25\text{ °С}$ уровень $\text{pH} = 4,90$. Раствор имеет светло-бирюзовый окрас. Для полной нейтрализации ($\text{pH} = 7,00$) понадобилось 44,5 мл 25 %-ного водного раствора аммиака. Осадок не образовался, окраска раствора стала интенсивнее. Температура раствора поднялась до 42 °С . После снижения температуры до 25 °С , уровень pH раствора довели до 8,00, для этого понадобилось 19,5 мл раствора аммиака. Температура раствора поднялась до 36 °С , образовался белый гелеобразный плохо фильтруемый осадок.

Образовавшийся осадок распульповывали в 50 мл воды, затем снова фильтровали. После образования ровного зеркала жидкости осадка на поверхности осадка добавляли 50 мл дистиллированной воды. Отмытый осадок сушили при 200 °С , прокаливали при 900 °С . Масса прокаленного остатка составила 2,835 г. Объем промывочного раствора составил 124 мл.

К очищенному целевому раствору прилили 41,5 мл раствора аммиака до достижения $\text{pH} = 9,00$, при этом температура раствора снизилась до 18 °С , образовался белый гелеобразный осадок.

Образовавшийся осадок распульповывали в 50 мл воды, фильтровали. После образования ровного зеркала жидкости осадка на поверхности осадка добавляли 50 мл дистиллированной воды. Промытый осадок сушили при 200 °С , прокаливали при 900 °С . Масса прокаленного остатка составила 0,940 г.

Объем фильтрата после промывки (промывочного раствора) составил 117 мл. Объем очищенного раствора – 173 мл. Для установления состава промывочного и очищенного растворов была отобрана аликвота в количестве 1 мл из каждой фазы.

Осаждение при 40 °C. Начальный объем раствора составил 100 мл, при $T = 40\text{ °C}$ уровень $pH = 4,83$. Раствор имеет светло-бирюзовый окрас. Для полной нейтрализации ($pH = 7,00$) понадобилось 46,5 мл 25 %-ного раствора аммиака. Осадка при этом не образовалось, окраска раствора стала интенсивнее. Температура раствора поднялась до $59,4\text{ °C}$. После снижения температуры до 40 °C , уровень pH раствора довели до 8,00, для этого понадобилось 18,5 мл раствора аммиака. Температура раствора поднялась до $58,3\text{ °C}$, образовался белый гелеобразный плохо фильтруемый осадок. Промывку, сушку и прокалку осадка вели по методике, описанной выше. Масса прокаленного остатка составила 2,145 г. Объем фильтрата после промывки (промывочного раствора) составил 114 мл.

К очищенному целевому раствору прилили 45,0 мл раствора аммиака до достижения $pH = 9,00$, при этом температура раствора снизилась до 19 °C , образовался белый гелеобразный осадок. Пульпу нагревали до 40 °C и выдерживали до установления постоянного уровня $pH = 9,00$. Для корректировки pH добавили 30,0 мл раствора гидроксида аммония. Промывку, сушку и прокалку осадка вели по методике, описанной выше. Масса прокаленного остатка составила 1,080 г. Объем фильтрата после промывки (промывочного раствора) составил 110 мл. Объем очищенного раствора – 185 мл. Для установления состава промывочного и очищенного растворов была отобрана аликвота в количестве 1 мл из каждой фазы.

Осаждение при 65 °C. Начальный объем раствора составил 100 мл, при $T = 65\text{ °C}$ уровень $pH = 3,88$. Раствор имеет светло-бирюзовую окраску. Для полной нейтрализации ($pH = 7,00$) понадобилось 31,0 мл 25 %-ного раствора аммиака. Осадка при этом не образовалось, окраска раствора стала интенсивнее. Температура раствора поднялась до $69,7\text{ °C}$. После снижения температуры до 65 °C , уровень pH раствора довели до 8,00, для этого понадобилось 19,0 мл раствора аммиака. Температура раствора при этом снизилась до $61,1\text{ °C}$, образовался белый гелеобразный плохо фильтруемый осадок. Промывку, сушку и прокалку осадка вели по методике, описанной

выше. Масса прокаленного остатка составила 3,290 г. Объем фильтрата после промывки (промывочного раствора) составил 82 мл.

К очищенному целевому раствору прилили 50,0 мл раствора аммиака до достижения $\text{pH} = 9,00$, при этом температура раствора снизилась до $24\text{ }^{\circ}\text{C}$, образовался белый гелеобразный осадок. Пульпу нагревали до $65\text{ }^{\circ}\text{C}$ и выдерживали до установления постоянного уровня $\text{pH} = 9,00$. Для корректировки pH добавили 54,5 мл раствора гидроксида аммония. Промывку, сушку и прокалку осадка вели по методике, описанной выше. Масса прокаленного остатка составила 0,275 г. Объем фильтрата после промывки (промывочного раствора) составил 103 мл. Объем очищенного раствора – 203 мл. Для установления состава промывочного и очищенного растворов была отобрана аликвота в количестве 1 мл из каждой фазы.

Очищенному раствору, полученному при $65\text{ }^{\circ}\text{C}$, дали остыть и настояться в течение 12 часов, при этом выпал белый осадок. Осадок сушили при $200\text{ }^{\circ}\text{C}$, прокаливали при $900\text{ }^{\circ}\text{C}$. Масса прокаленного остатка составила 0,020 г.

В результате осаждения при $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ в конечном растворе удалось сохранить около 80 % бериллия от изначального количества, поступившего на очистку. В результате промывки осадка, полученного при $\text{pH} = 8,00$, в растворимую фазу удалось около 12 % бериллия от исходного количества. В осадок при $\text{pH} = 8,00$ перешло около 0,24 % бериллия от исходного количества. В результате промывки осадка, полученного при $\text{pH} = 9,00$, в растворимую фазу удалось перевести около 4 % бериллия от исходного количества. В осадок при $\text{pH} = 9,00$ перешло около 0,22 % бериллия от исходного количества (таблица 19). В результате осаждения степень очистки целевого раствора от железа составила 98 %, от алюминия – 64 %, от кальция – 100 %, от кремния – 97 % (рисунок 22).

Таблица 19 – Степени гидролиза элементов при pH = 9,00, %

25 °C				
Be	Fe	Al	Ca	Si
0,46	94,48	58,49	100,00	91,97
40 °C				
Be	Fe	Al	Ca	Si
0,74	89,59	31,63	100,00	85,45
65 °C				
Be	Fe	Al	Ca	Si
1,42	98,30	54,57	100,00	91,38

В результате осаждения при 40 °C в конечном растворе удалось сохранить около 75 % бериллия от изначального количества, поступившего на очистку. В результате промывки осадка, полученного при pH = 8,00, в растворимую фазу удалось около 18 % бериллия от исходного количества. В осадок при pH = 8,00 перешло около 0,32 % бериллия от исходного количества. В результате промывки осадка, полученного при pH = 9,00, в растворимую фазу удалось перевести около 6 % бериллия от исходного количества. В осадок при pH = 9,00 перешло около 0,42 % бериллия от исходного количества (таблица 19). В результате осаждения степень очистки целевого раствора от железа составила 99,6 %, от алюминия – 72 %, от кальция – 100 %, от кремния – 97 % (рисунок 22).

В результате осаждения при 65 °C в конечном растворе удалось сохранить около 72 % бериллия от изначального количества, поступившего на очистку. В результате промывки осадка, полученного при pH = 8,00, в растворимую фазу удалось около 25 % бериллия от исходного количества. В осадок при pH = 8,00 перешло около 1,31 % бериллия от исходного количества. В результате промывки осадка, полученного при pH = 9,00, в растворимую фазу удалось около 2 % бериллия от исходного количества. В осадок при pH = 9,00 перешло около 0,11 % бериллия от исходного количества (таблица 19). В результате осаждения степень очистки целевого раствора от железа составила 99,4 %, от алюминия – 81 %, от кальция – 100 %, от кремния – 96 % (рисунок 22).

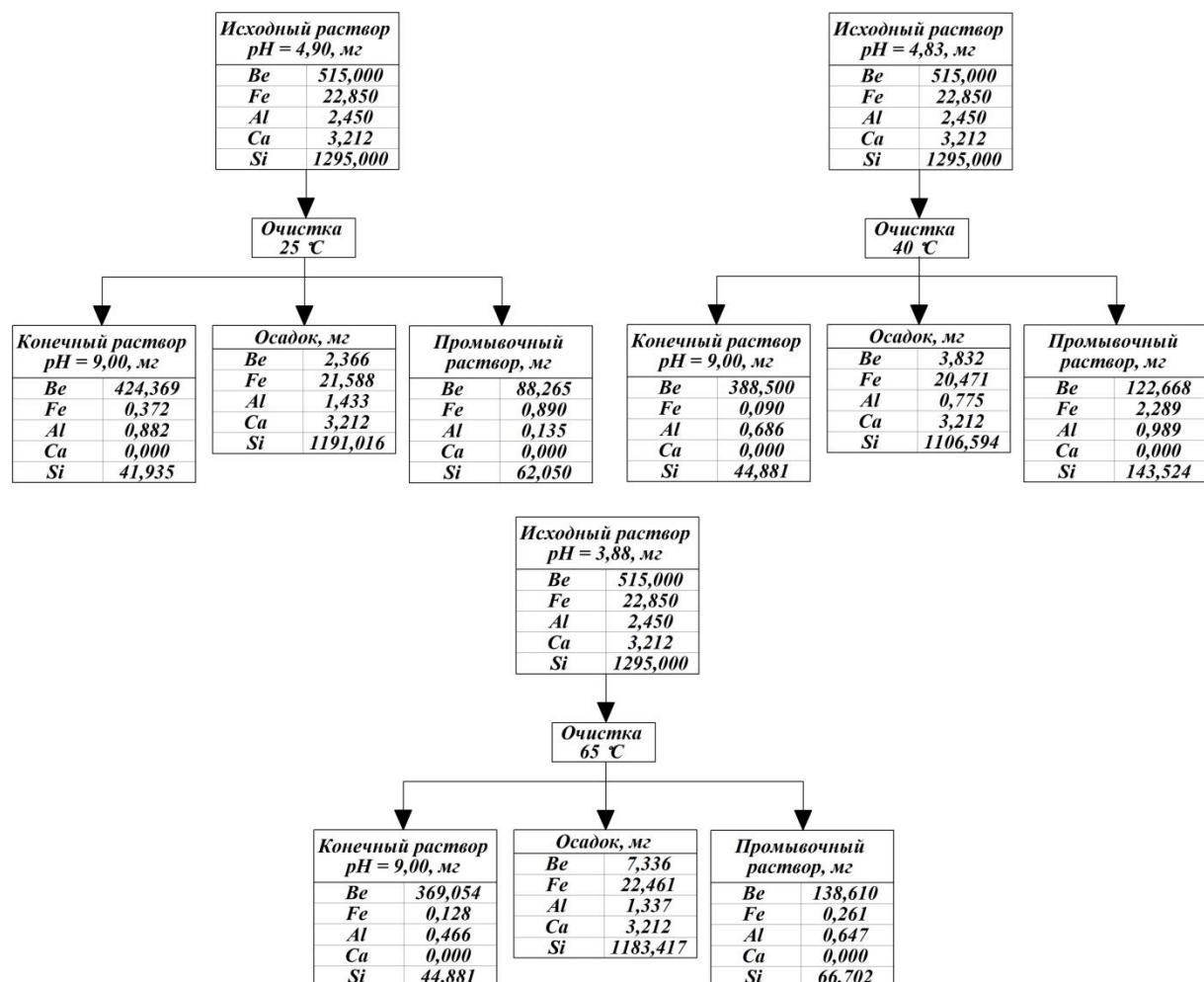


Рисунок 22 – Распределение элементов по фазам в результате осадительной очистки

Таким образом, повышение температуры осаждения до 65 °C увеличивает степень гидролиза бериллия от 0,5 % при 25 °C до 1,4 % при 65 °C. Значительное количество бериллия увлекается объемом образующегося осадка, не подвергаясь гидролизу, что установлено после распульповки и промывки образующихся осадков. При осуществлении промывки водой в количестве, взятом по отношению к осадку 2:1, в фазу раствора удалось вернуть до 24 % бериллия, изначально введенного на стадию очистки.

При масштабировании исследования и проведении переработки бериллиевого концентрата на опытной установке, состоящей из печи,

изображенной на рисунке 16, нутч-фильтров, соединительной и запорной арматуры, в производственный раствор попадают примеси – продукты коррозии аппаратуры, такие как титан, молибден, марганец, магний, медь, никель и хром. Зависимость степени осаждения каждой примеси от температуры индивидуальна. Наилучший результат по удалению при 25 °С показывает кремний, при 40 °С – железо, кальций, титан, молибден; при 65 °С – алюминий, марганец. В результате очистки при 25, 40, 65 °С удаления магния, меди, никеля и хрома не происходит.

3.4 Исследование процесса сорбции и перекристаллизации $(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$ для удаления примесей тяжелых металлов

Ввиду того, что фтороаммонийные среды являются чрезвычайно агрессивными, использование классических конструкционных материалов для проектирования аппаратурной схемы переработки бериллиевого сырья является невозможным. Использование стойких материалов таких, как сталь ЭИ 943 и НП 2 осложнено фактом загрязнения раствора тетрафторобериллата аммония никелем, хромом, титаном и другими специфическими примесями [125, 126]. Для организации производства металлического бериллия по фтороаммонийной схеме необходимо использовать фторопласт и другие органические полимеры при конструировании оборудования и коммуникаций. Данный аспект может негативно сказаться на себестоимости процесса.

Для установления возможности использования сплавов ЭИ 943 и НП 2 были проведены дополнительные исследования по удалению примесей тяжелых металлов при помощи осаждения аммиачной водой и диметилдитиокарбаматом натрия $((\text{CH}_3)_2\text{CNS}_2\text{Na})$.

Для исследований использовали 12 % раствор ДМДКН. В раствор тетрафторобериллата аммония, объемом 50 мл, при 40-45 °С и постоянном перемешивании добавляли 25 %-ный раствор гидроксида аммония до значения $\text{pH} = 8,5-9,0$ для осаждения примесей железа, алюминия, кремния.

Далее производили перемешивание в течение 30 мин и добавляли различное количество 12 %-ного раствора ДМДКН. Образующуюся пульпу фильтровали и промывали. В фильтрат добавляли активированный уголь марки АГ-3, в количестве 1 г/л, для сорбции комплексных солей примесей. Сорбцию проводили при постоянном перемешивании в течение 30 мин при 25 °С. После разделения фаз уголь промывали на фильтре теплой водой 45-50 °С, количество промывочной воды составляло 50 мл. Промывочную воду и раствор объединяли и анализировали содержание элементов. Схема эксперимента приведена на рисунке 23.

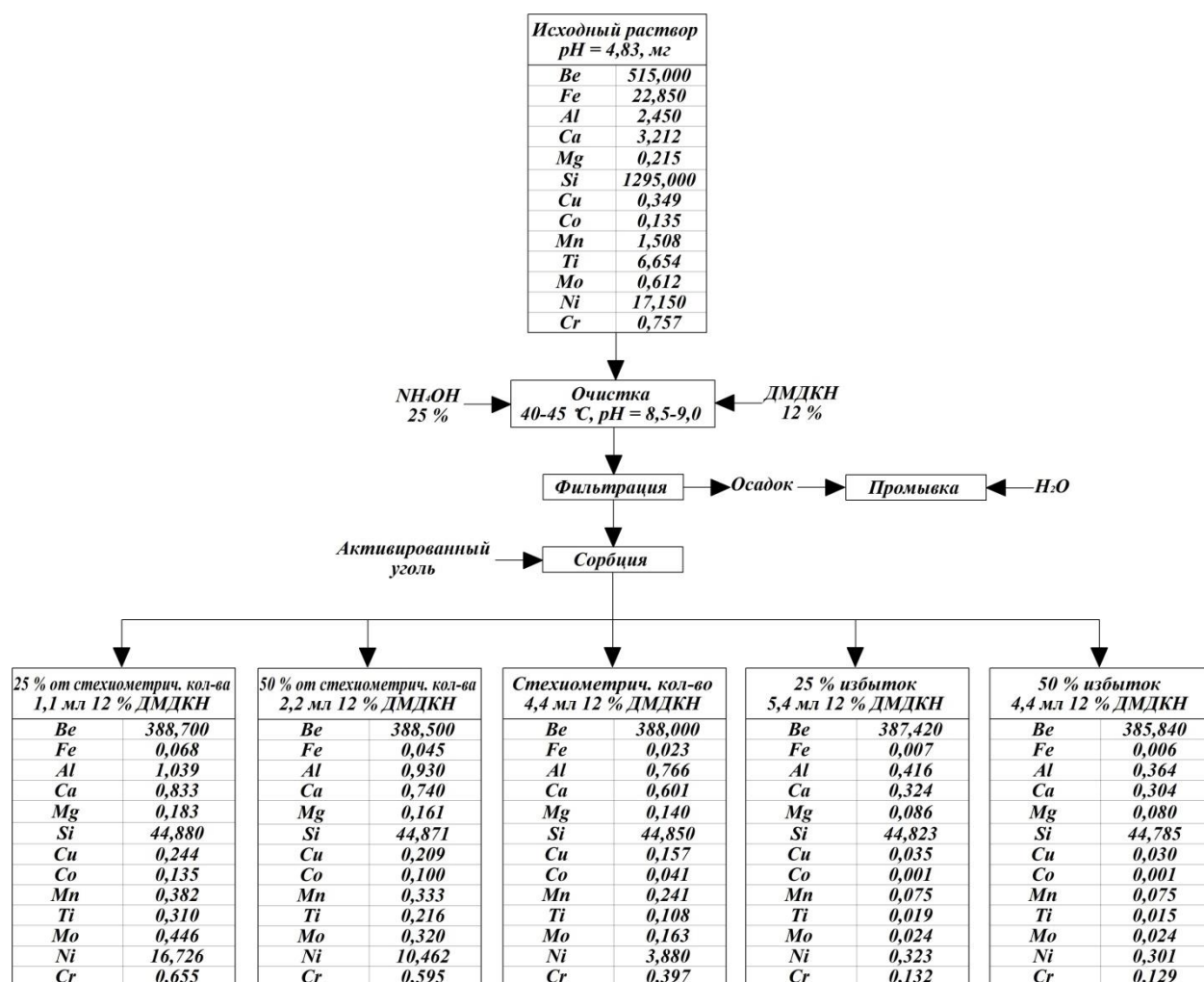


Рисунок 23 – Результаты экспериментов по использованию ДМДКН для очистки раствора тетрафторобериллата аммония

Установлено, что после осадительной очистки и сорбции с использованием 25 %-го избытка раствора ДМДКН из раствора было удалено 99,97 % железа, 83,0 % алюминия, 89,9 % кальция, 60 % магния, 96,5 % кремния, 90 % меди, 99,3 % кобальта, 95 % марганца, 99,7 % титана, 96 % молибдена, 98 % никеля и 82,6 % хрома. При использовании избытка раствора ДМДКН свыше 25 % повышения эффективности очистки не наблюдается, при этом снижается концентрация бериллия в растворе, что является не допустимым.

После упаривания очищенного раствора получены кристаллы тетрафторобериллата аммония с содержанием бериллия 7,04 % (таблица 20).

Таблица 20 – Состав кристаллов тетрафторбериллата аммония

Элемент	Al	Be	Ca	Si	Ni	Fe, Mg, Cu, Mn, Ti, Mo, Cr
Содержание, %	0,03	7,04	0,01	0,82	0,01	0,07

Для глубокой очистки раствора использовали способ перекристаллизации тетрафторобериллата аммония. Для осуществления доочистки в раствор перед кристаллизацией добавляли различное количество соды (Na_2CO_3). Использование соды необходимо для введения катионов натрия в систему и образования труднорастворимых натриевых комплексов тяжелых металлов – криолитов (алюминия, железа, хрома). Для удаления остаточного количества кальция и магния перед упариванием вводилось избыточное количество гидрофторида аммония до установления соотношения $\text{Be:F} = 1:5$.

В раствор тетрафторобериллата аммония (50 мл), полученного путем очистки при помощи аммиачной воды, 12 % ДМДКН, взятого с 25 % избытком, сорбцией на активированном угле вводили соду в количестве 0,03; 0,05; 0,08; 0,10 моль/моль бериллия. Упаривали раствор на 80 % и фильтровали. Образованные кристаллы растворяли в воде 50 мл, в которую вводили избыточное количество гидрофторида аммония до установления

соотношения $\text{Be:F} = 1:5$ образующийся мутный раствор фильтруют и вновь упаривают 80 % объема.

Образующиеся кристаллы тетрафторобериллата аммония имеют следующий химический состав (рисунок 24).

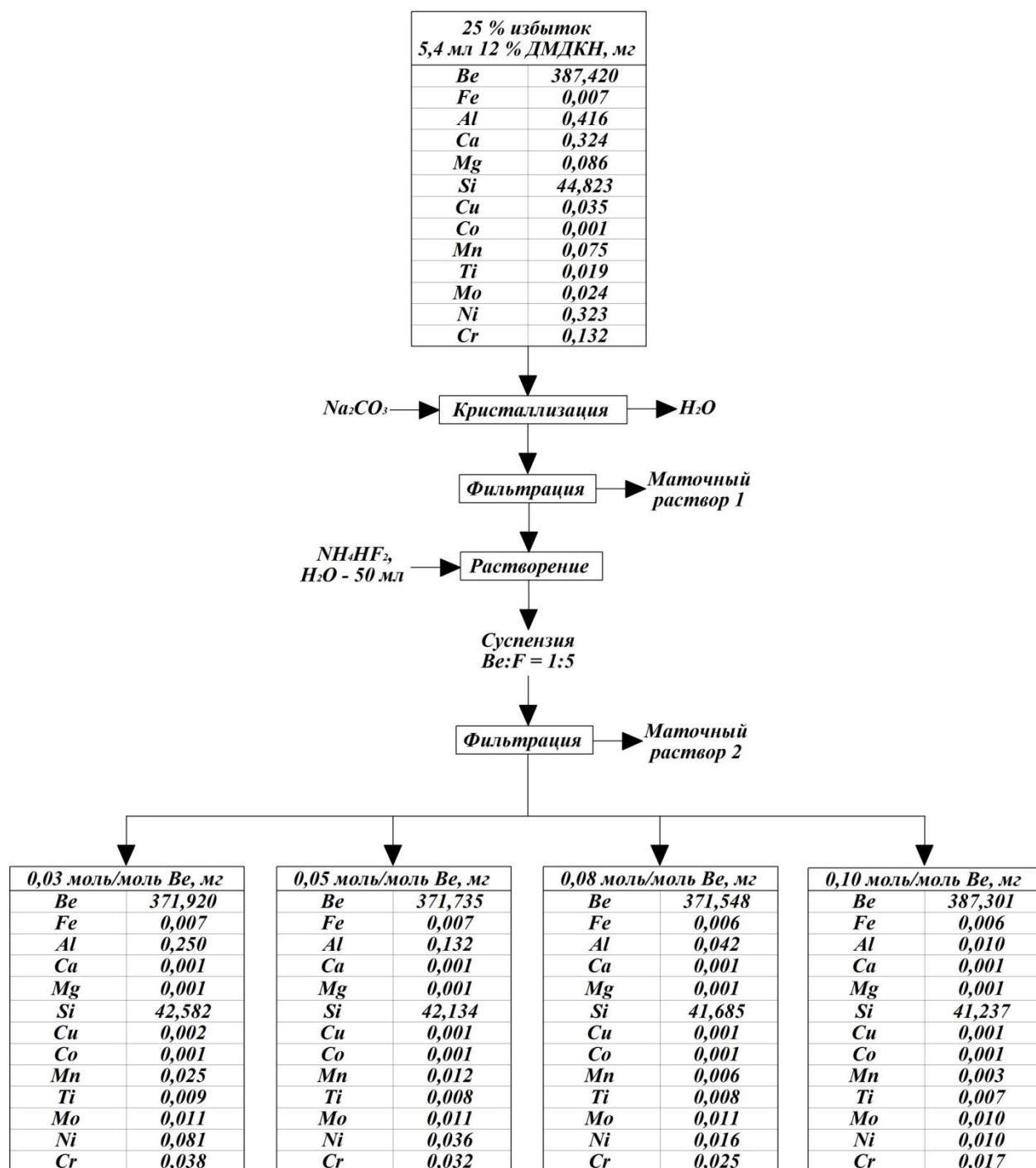


Рисунок 24 – Химический состав кристаллов, получаемых при различных количествах добавляемой соды

Наиболее полное удаление примесей происходит при добавлении 0,10 моль соды на моль бериллия в растворе. Полученные кристаллы тетрафторобериллата аммония содержат 7,68 % бериллия (таблица 21).

Таблица 21 – Состав кристаллов $(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$, очищенных перекристаллизацией

Элемент	Be	Si	Al, Ca, Fe, Mg, Cu, Mn, Ni, Ti, Mo, Cr
Содержание, %	7,68	0,15	0,10

3.5 Выводы к главе 3

1 По результатам термодинамического расчета процесс гидрофторирования компонентов концентрата является самопроизвольным. Реакции протекают необратимо. Оптимальный температурный диапазон – 200-225 °С. В совокупности процесс гидрофторирования концентрата является экзотермическим. Суммарный тепловой эффект процесса составляет 336,1 кДж/кг при 200 °С

2 При 200 °С и 25 %-ном избытке фторирующего агента удается добиться 99 %-ной степени реагирования бериллиевой составляющей в статическом режиме. Процесс гидрофторирования бериллиевого концентрата в температурном диапазоне 160-240 °С подчиняется закону, описываемому уравнением Яндера. Кажущаяся энергия активации процесса – 19 кДж/моль. Процесс лимитирует диффузия фторирующего агента сквозь слой образующегося твердого продукта к поверхности реагирования. Способ интенсификации процесса – постоянное перемешивание и размалывание образующихся спеков.

3 При проведении процесса фторирования в барабанной вращающейся печи обеспечивалось постоянное перемешивание и измельчение реагирующей массы. В динамических условиях были определены параметры технологического режима, обеспечивающие 99 %-ную степень реагирования

бериллиевой составляющей: температура процесса – до 180 °С, время – 120 мин, избыточное количество гидрофторида аммония – 10 % относительно стехиометрически необходимого.

4 Установлено, что соосаждения бериллия и кремния в результате осадительной очистки при $\text{pH} = 8,0\text{-}9,0$ не происходит. Около 18,5 % бериллия увлекается с осадком поликремниевых кислот в составе сорбированной кеком влаги. При очистке гидролизует и выпадает в осадок в виде $\text{Be}(\text{OH})_2$ 2,7 % бериллия.

4 В результате исследований было установлено, что наиболее полное удаление примесей при осаждении раствором аммиака удалось добиться при $\text{pH} = 9,0$. Зависимость степени осаждения каждой примеси от температуры индивидуальна. Наилучший результат по удалению при 25 °С показывает кремний, при 40 °С – железо, кальций, титан, молибден; при 65 °С – алюминий, марганец. В результате очистки при 25, 40, 65 °С удаления магния, меди, никеля и хрома не происходит.

5 При введении дополнительной очистки с использованием 25 %-го избытка раствора ДМДКН и дальнейшей сорбции примесей на активированном угле из раствора было удалено 99,97 % железа, 83,0 % алюминия, 89,9 % кальция, 60 % магния, 96,5 % кремния, 90 % меди, 99,3 % кобальта, 95 % марганца, 99,7 % титана, 96 % молибдена, 98 % никеля и 82,6 % хрома.

6 При введении стадии перекристаллизации тетрафторобериллата аммония с добавлением 0,10 моль соды на моль бериллия при соотношении $\text{Be}:\text{F} = 1:5$ была проведена глубокая очистка $(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$ от примесей. Очищенные кристаллы тетрафторобериллата аммония содержат, % масс.: Si – 0,15; Al, Ca, Fe, Mg, Cu, Mn, Ni, Ti, Mo, Cr – 0,10.

Глава 4. Исследование процесса получения гидроксида бериллия из тетрафторобериллата аммония

Согласно литературным данным осадить гидроксид бериллия с помощью раствора аммиака невозможно из раствора тетрафторобериллата аммония $((\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4)$. Осаждение $\text{Be}(\text{OH})_2$ при повышенных уровнях pH с помощью NH_4OH с выходом не менее 90 % становится возможным при снижении соотношения бериллия к фтору ($\text{Be:F} < 1:3$) в исходном растворе [21, 134-136]. Использование раствора аммиака в качестве осадителя продиктовано тем, что при реализации разработанной технологической схемы, образующиеся комплексные фторсодержащие соединения бериллия должны обладать большой растворимостью в воде. Кроме того, введение иных катионов помимо аммония приведет к невозможности регенерации легкоплавкого фторирующего агента – гидрофторида аммония.

Таким образом, для получения гидроксида бериллия из продукта фороаммонийной переработки бериллиевого концентрата необходимо предварительно провести разложение $(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$ до фторида бериллия (BeF_2) с целью удаления избыточного фторида аммония.

4.1 Исследование механизма разложения тетрафторобериллата аммония до фторида бериллия

Для установления механизма термической диссоциации $(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$ до BeF_2 был проведен термогравиметрический и дифференциально-термический анализа синтезированного тетрафторобериллата аммония. Исследования проводились в атмосфере инертного газа – аргона (рисунок 25).

При 262,3 °C происходит удаление 31,2 % массы навески. Эндоэффект при 276,4 °C свидетельствует о дальнейшем разложении комплексного соединения бериллия, процесс протекает до 291,9 °C, о чем свидетельствует резкий перегиб кривой изменения массы навески.

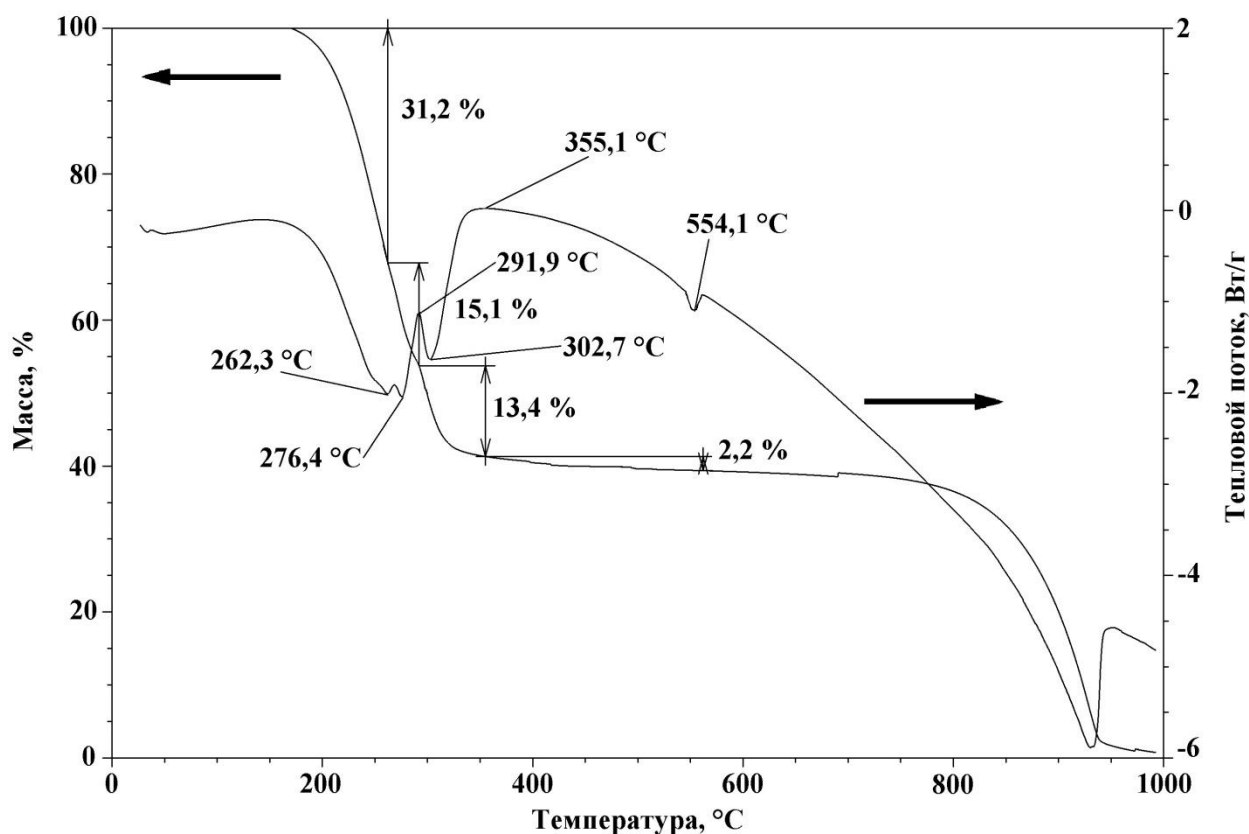


Рисунок 25 – Термограмма разложения $(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$ в атмосфере аргона

В температурном интервале 262,3-291,9 °C происходит удаление 15,1 % массы навески. Эндозффект при 302,7 °C соответствует третьей ступени разложения комплексного соединения бериллия. Процесс разложения заканчивается при 554 °C, о чем свидетельствует эндозффект и установление постоянного веса навески во времени. В диапазоне температур 785-790 °C инициируется процесс расплавления конечного продукта. Находясь в расплавленном состоянии в проточной системе, конечный продукт полностью испаряется по достижению 950 °C.

Для установления состава образующихся в ходе разложения веществ в критических точках кривой ДТА был проведен анализ продуктов методами инфракрасной (ИК) и рентгенофазовой спектроскопии (рентгенофазовый анализ – РФА). Из синтезированного $(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$ термическим разложением получили образцы, которые выдерживали при 260, 275, 300 и 550 °C, в каждом температурном режиме образец выдерживали в течение двух часов. Разложение тетрафторобериллата аммония проводили в токе аргона.

ИК-спектры снимали в диапазоне волновых чисел 600–4000 см^{-1} . Для заданной области 4000–600 см^{-1} образцы готовили прессованием таблеток, соотношение исследуемое вещество: KBr – 1:300. На ИК-спектре синтезированного тетрафторобериллата аммония в области волновых чисел 600 – 4000 см^{-1} присутствуют полосы, характерные для связи N-H (NH_4^+) – 3266, 1427 см^{-1} , для связи катиона аммония и фторид-иона – 1101 см^{-1} , отчетливы полосы для связи Be-F – 793, 552 см^{-1} (рисунок 26.1) [91].

Для установления более конкретной структуры продуктов образцы были испытаны методом рентгенофазовой спектроскопии. Условия анализа: мощность рентгеновского излучения – 40 кВ, 15 мА; детектор – SC-70; скорость сканирования – 2 град./мин; ширина шага – 0,02 град.; диапазон сканирования – от 15,0 до 80,0 градусов. Рентгенограмма синтезированного тетрафторобериллата аммония совпадает представлена на рисунке 27.А.

На ИК-спектре образцов, полученных при 260 и 275 °С, в области волновых чисел 600 – 4000 см^{-1} присутствуют полосы, характерные для связи N-H (NH_4^+) – 3251, 1440 см^{-1} , для связи катиона аммония и фторид-иона – 1101, 478 см^{-1} , отчетливы полосы для связи Be-F – 792, 638, 552, 436 см^{-1} (рисунок 26.2) [91]. Продукт термической диссоциации при 260 и 275 °С состоит из сложного фторсодержащего соединения бериллия.

Данные РФА показывают, что продукт термической диссоциации при 260 и 275 °С состоит из NH_4BeF_3 и $(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$ (рисунок 27.Б). Интенсивность полос трифторбериллата намного больше, чем тетрафторбериллата, что свидетельствует о неполном разложении $(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$.

На ИК-спектре образца, полученного при 300 °С в области волновых чисел 600 – 4000 см^{-1} присутствуют полосы, характерные для связи N-H (NH_4^+) – 3215, 1427 см^{-1} , для связи катиона аммония и фторид-иона – 1502, 1101, 478 см^{-1} , отчетливы полосы для связи Be-F – 922, 690, 437 см^{-1} (рисунок 26.3) [91]. Продукт термической диссоциации при 300 °С состоит из сложного фторсодержащего соединения бериллия.

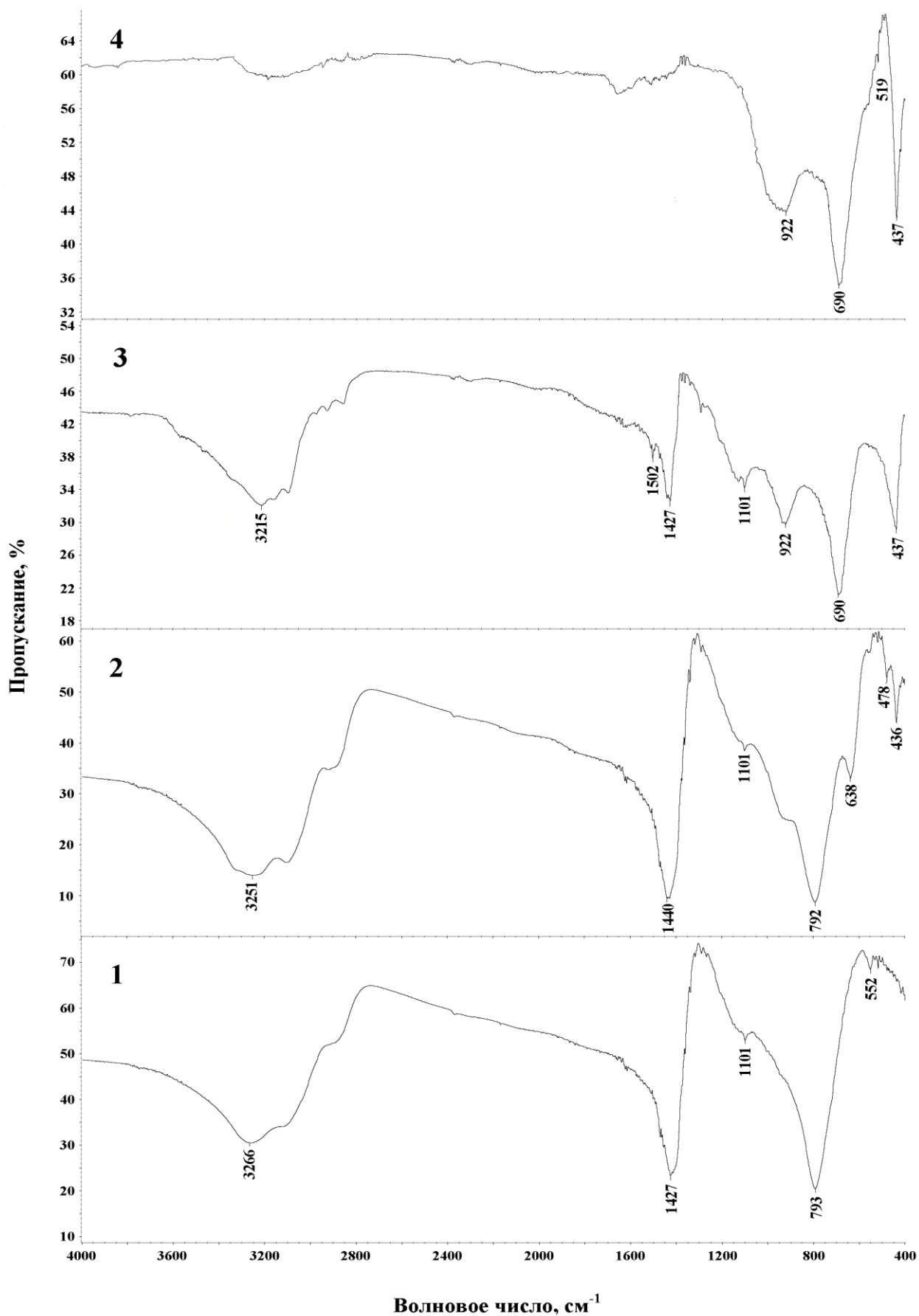


Рисунок 26 – ИК спектры образцов: 1 – исходного $(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$; 2 – образцов, выдержанных при 260 и 275 °C; 3 – образцов при 300 °C; 4 – при 550 °C

Данные РФА показывают, что продукт термической диссоциации при 300 °С состоит из $\text{NH}_4\text{Be}_2\text{F}_5$ (рисунок 27.В).

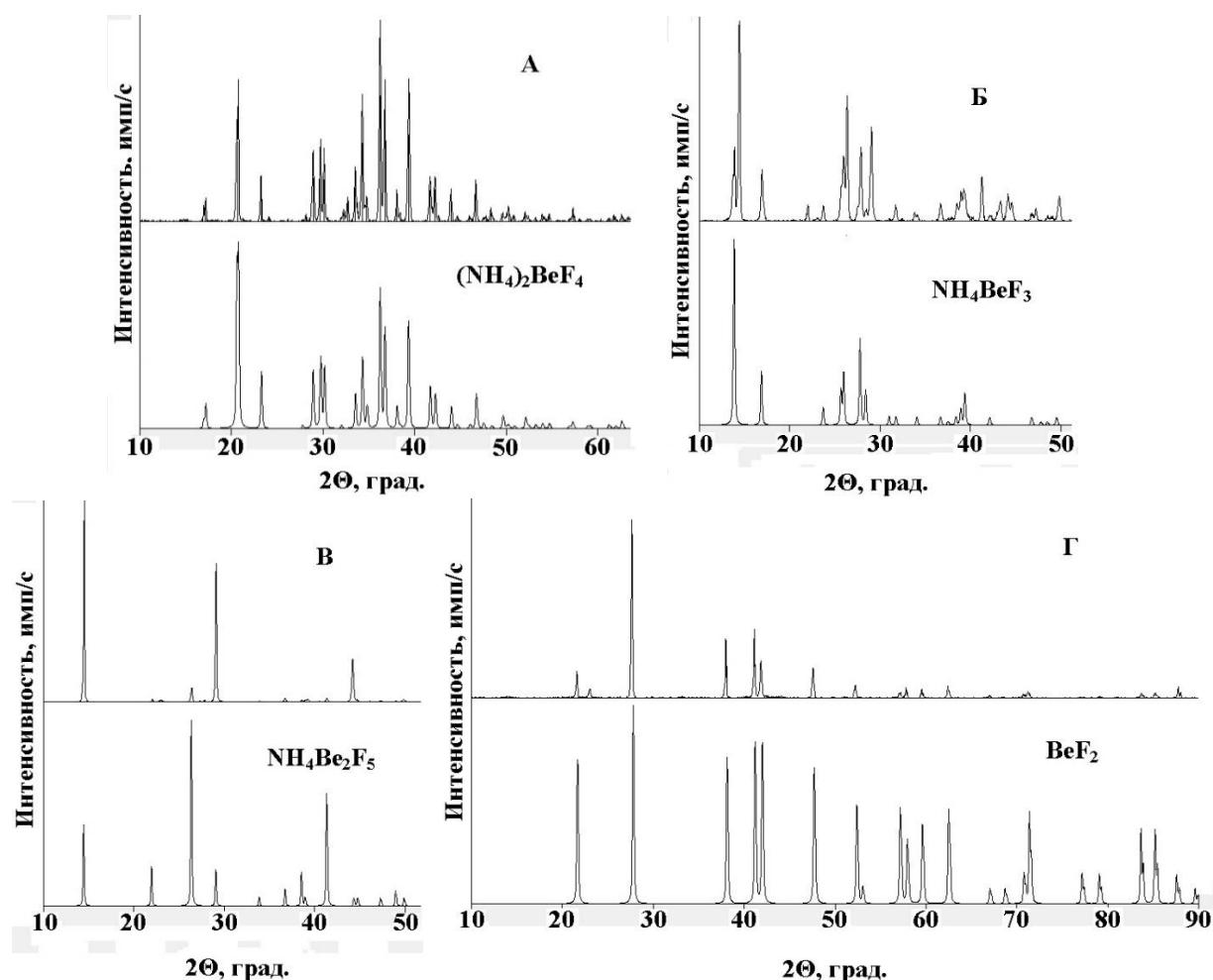


Рисунок 27 – Дифрактограммы образцов: 1 – исходного $(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$;
2 – образцов, выдержанных при 260 и 275 °С; 3 – образцов при 300 °С;
4 – при 550 °С

На ИК-спектре образца, полученного при 550 °С, в области волновых чисел 600 – 4000 см^{-1} присутствуют полосы, характерные для связи Be-F – 922, 690, 519, 437 см^{-1} (рисунок 26.4) [91]. Данные РФА показывают, что продукт термической диссоциации, полученный при 550 °С состоит из BeF_2 (рисунок 27.Г).

Таким образом, последовательность стадий термической диссоциации $(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$ можно представить следующим образом (таблица 22).

Таблица 22 – Механизм термической диссоциации $(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$

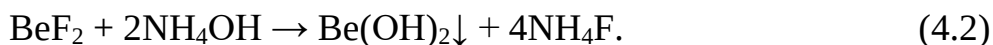
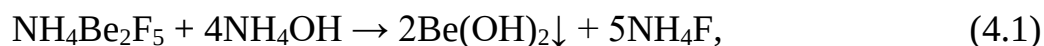
Температурный интервал, °C	Процесс
151-262 °C	$(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4 = \text{NH}_4\text{BeF}_3 + \text{NH}_4\text{F}$
262-292 °C	$2\text{NH}_4\text{BeF}_3 = \text{NH}_4\text{Be}_2\text{F}_5 + \text{NH}_4\text{F}$
292-355 °C	$\text{NH}_4\text{Be}_2\text{F}_5 = 2\text{BeF}_2 \cdot 0,1\text{NH}_4\text{F} + \text{NH}_4\text{F}$
355-554 °C	$2\text{BeF}_2 \cdot 0,1\text{NH}_4\text{F} = 2\text{BeF}_2 + 0,1 \text{NH}_4\text{F}$

При 262,3 °C происходит удаление 31,2 % массы навески, данный эндоэффект соответствует удалению NH_4F . При этом $(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$ переходит в трифторбериллат аммония. Эндоэффект при 276,4 °C свидетельствует о разложении NH_4BeF_3 до пентафтордибериллата аммония, процесс протекает до 291,9 °C, о чем свидетельствует резкий перегиб кривой изменения массы навески. В температурном интервале 262,3-291,9 °C происходит удаление 15,1 % массы навески. Эндоэффект при 302,7 °C соответствует процессу разложения $\text{NH}_4\text{Be}_2\text{F}_5$. Процесс разложения до фторида бериллия заканчивается при 554 °C, о чем свидетельствует эндоэффект и установление постоянного веса навески во времени. В диапазоне температур 785-790 °C инициируется процесс расплавления фторида бериллия, при этом резко увеличивается давление его паров. Находясь в расплавленном состоянии в проточной системе, BeF_2 полностью испаряется по достижению 950 °C.

4.2 Исследование процесса осаждения гидроксида бериллия из фторсодержащих бериллиевых растворов

Как было сказано выше, присутствует возможность выделения гидроксида бериллия из фторсодержащих бериллиевых соединений с помощью раствора аммиака при соотношения бериллия к фтору $\text{Be}:\text{F} < 1:3$. Целью данных исследований являлось установления возможности выделения гидроксида бериллия из растворов $\text{NH}_4\text{Be}_2\text{F}_5$ и BeF_2 с помощью концентрированного раствора аммиака.

В основе процесса осаждения лежат следующие химические реакции:



Полученные образцы пентафтордидибериллата аммония при 300 °С и фторида бериллия при 550 °С измельчали в ступке. Измельченный продукт растворяли в дистиллированной воде для установления концентрации 36 г/л по бериллию. Уровень pH полученного раствора был равен 5,0.

При нейтрализации продукционного раствора 25 %-ным раствором аммиака до уровня pH, равного 6,0, образовывался аморфный осадок, который всплывал над раствором в виде отдельных шарообразных образований. Осадок отфильтровывали с помощью фильтров «Синяя лента». При нейтрализации раствора до уровня pH, равного 7,00, также образовывался аморфный осадок, который всплывал над раствором в виде отдельных шарообразных образований. При дальнейшем добавлении аммиака до установления pH = 8,00 обильно осаждался аморфный осадок, фильтрацию которого проводили с помощью двойного фильтра для уменьшения проскока осадка. При установлении pH = 9,00 образовывался мелкодисперсный кристаллический осадок, который не всплывал над раствором. Фильтрацию проводили с помощью двойного фильтра. При установлении pH = 10,0 и 11,0 также образовывался мелкодисперсный осадок. По достижению каждой единицы шкалы pH пульпа отстаивалась в течение 60 мин.

Уровень pH исследуемого раствора затем был доведен до максимально возможного уровня согласно индикатору, при этом раствор мутнел. Раствор выдержали в течение 5 часов, при этом сформировался мелкодисперсный осадок, который был отфильтрован с помощью двойного фильтра «Синяя лента».

Были проведены эксперименты, при которых в раствор фторида бериллия перед осаждением вносили затравку из свежесозданного гидроксида бериллия в количестве. При этом происходило частичное растворение затравки при постоянном перемешивании. Изменения уровня pH суспензии не происходило.

Полученные осадки вместе с фильтрами помещались в корундовые тигли и сушились сначала при 400 °С, затем прокаливались при 900 °С. Результаты эксперимента по осаждению оксида бериллия из фторсодержащих бериллиевых растворов с помощью раствора аммиака представлены в таблице 23.

Таблица 23 – Выход оксида бериллия при различных значениях pH

Уровень pH	Выход BeO из раствора $\text{NH}_4\text{Be}_2\text{F}_5$, %	Выход BeO из раствора BeF_2 , %	Выход BeO из раствора BeF_2 с исп. затравки 1 г/л, %
6	1,4	9,6	10,8
7	4,2	9,8	11,8
8	21,4	50,8	54,0
9	10,0	7,5	10,6
10	7,5	2,8	2,3
11	14,4	8,1	2,2
Итого:	58,9	88,6	91,7

В результате исследований не удалось полностью выделить гидроксид бериллия из фторсодержащих растворов. Выход BeO составил при использовании раствора соединения $\text{NH}_4\text{Be}_2\text{F}_5$ – 58,80 %, при использовании BeF_2 – 88,53 %, при выделении из раствора BeF_2 с использованием затравки из $\text{Be}(\text{OH})_2$ в количестве 1 г/л – 91,56 %.

Увеличение степени выделения гидроксида бериллия связано с тем, что при повышении температуры разложения тетрафторобериллата аммония от 300 до 550 °С в конечном продукте снижается количество нестехиометрических соединений BeF_2 и NH_4F , имеющие большую константу устойчивости и меньшую склонность к гидролизу, чем чистый BeF_2 . Использование «затравки» из гидроксида бериллия при осаждении в количестве 1 г/л позволяет повысить извлечение $\text{Be}(\text{OH})_2$. Увеличение количества затравки, вводимой в раствор фторида бериллия, свыше указанного количества не привело к увеличению выхода гидроксида бериллия.

Невозможность полного осаждения $\text{Be}(\text{OH})_2\downarrow$ объясняется тем, что при добавлении раствора аммиака концентрация образующегося фторида аммония в растворе постепенно увеличивается. Фторид аммония взаимодействует с $\text{Be}(\text{OH})_2\downarrow$, возвращая его в растворимую форму до наступления химического равновесия. При увеличении температуры осаждения выше 20-25 °С интенсифицируется обратная реакция фторирования гидроксида бериллия. Выход $\text{Be}(\text{OH})_2$ резко снижается.

Для ликвидации потерь не осевшего бериллия вместе с раствором после фильтрации $\text{Be}(\text{OH})_2$ маточный раствор предлагается направлять на регенерации фторирующего агента. В результате регенерации бериллий в виде $(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$ вместе с NH_4HF_2 будет возвращен в начало процесса переработки концентрата, на стадию гидрофторирования.

Синтезированный осажденный гидроксид бериллия после сушки по наличию примесных металлов соответствует $\text{Be}(\text{OH})_2$ сорта Б (таблица 24).

Таблица 24 – Химический состав осажденного гидроксида бериллия

Элемент	Be	Fe	Al	Si	Ca	Cr	Mn	F
Содержание, %	18,0	0,54	0,15	0,14	0,14	0,04	0,01	1,00

4.3 Разработка принципиальной технологической схемы фтороаммонийного способа переработки бериллийсодержащего сырья

Фтороаммонийная переработка бериллийсодержащего сырья включает в себя следующие стадии: гидрофторирование концентрата в расплаве гидрофторида аммония, абсорбция фторсодержащих продукционных газов, водное выщелачивание бериллия из твердого бериллиевого продукта, разделение жидкой фазы и нерастворимого осадка, очистка раствора тетрафторобериллата от примесей и дополнительная перекристаллизация $(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$ (рисунок 28).

Бериллийсодержащее сырье

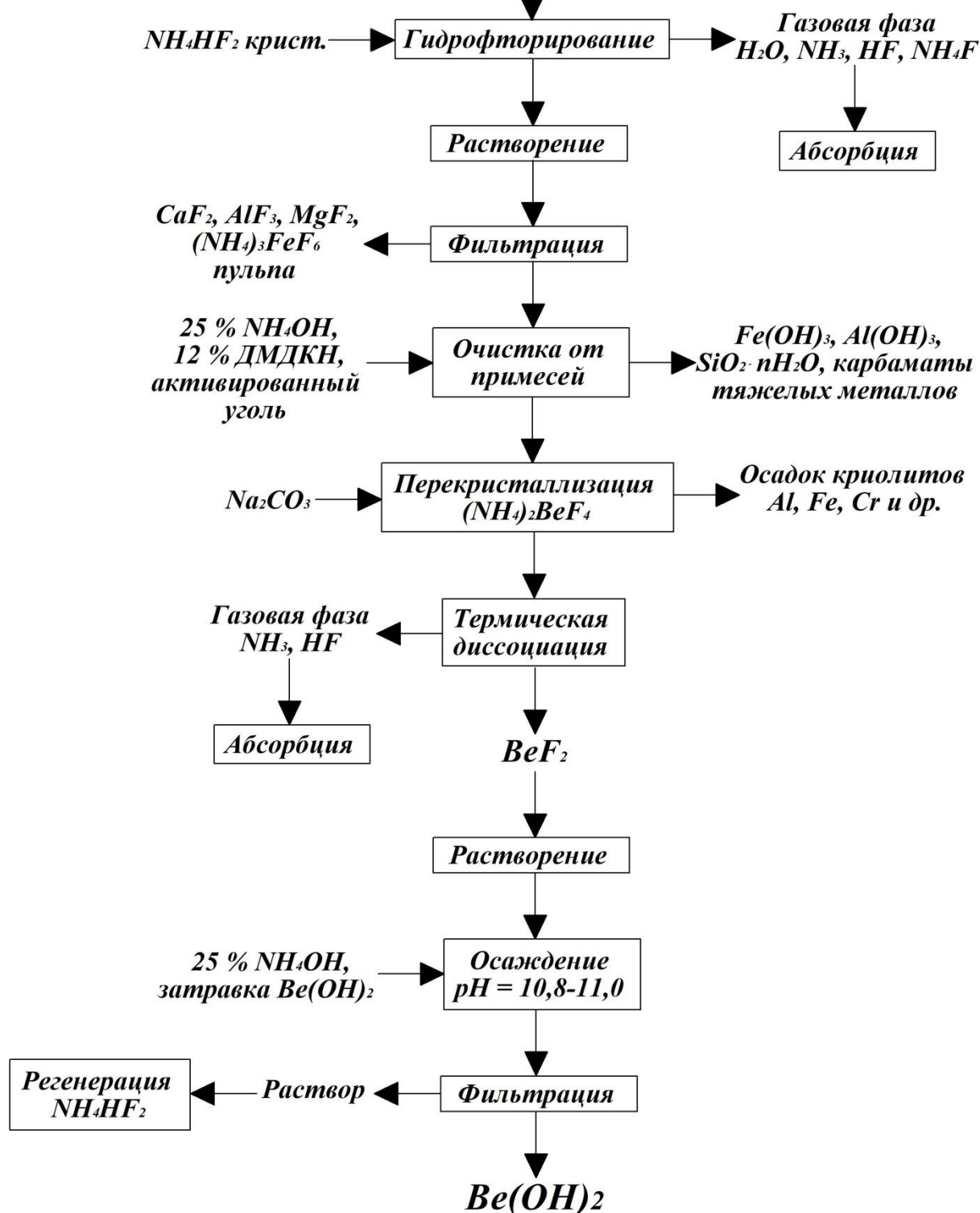


Рисунок 28 – Технологическая схема переработки бериллийсодержащего сырья

Аппаратурная схема переработки бериллийсодержащего сырья фтороаммонийным способом (рисунок 29) разработана с учетом опыта работы с фтористыми солями бериллия на основе стандартных аппаратов, используемых в химической промышленности [127-133].

Исходные вещества: бериллиевый концентрат и гидрофторид аммония в мольном соотношении 1:1,1 подаются соответственно в бункеры А-2 и А-1. Шнековыми дозаторами АШ-1 и АШ-2 реагенты подаются в смеситель А-3. Реакционная смесь шнеком А-3 подается в печь А-4. Реакция гидрофторирования протекает при 190-210 °С. Продукционные газы противотоком из печи А-4 поступают в пылеотбойную камеру А-5. Пыль улавливается, слипается и под действием силы тяжести скатывается в реакционную зону печи А-4. Газовый поток далее направляется в скруббер А-6, где происходит улавливания продукционных газов. Фторированный концентрат поступает в зумпф А-7, куда поступает вода. Образование однородной пульпы в зумпфе обеспечивается за счет циркуляции суспензии при помощи пульпонасоса, установленного в зумпфе. Однородная пульпа из зумпфа А-7 поступает на пресс-фильтр А-8. Нерастворимый осадок представляет собой смесь флюорита и фторидов примесных элементов. Продукционный раствор из А-8 поступает в аппарат А-9, куда подается 25 %-ный раствор аммиака до установления $\text{pH} = 9$. В аппарате А-9 при постоянном перемешивании и температуре 60-65 °С происходит образование осадка. Образовавшаяся пульпа поступает в аппарат А-10, куда добавляют 12 %-ный раствор ДМДКН с 25 %-ным избытком относительно стехиометрии и активированный уголь в количестве 1 г/л. Сорбцию в щелочной среде проводят при постоянном перемешивании. Пульпа из А-10 поступает на фильтр А-11. Нерастворимый осадок представляет собой смесь гидроксидов и карбаматов примесных элементов, сорбированных на угле. Раствор $(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$ после фильтрации поступает в аппарат А-12, куда подают соду в количестве 0,10 моль соды на моль бериллия.

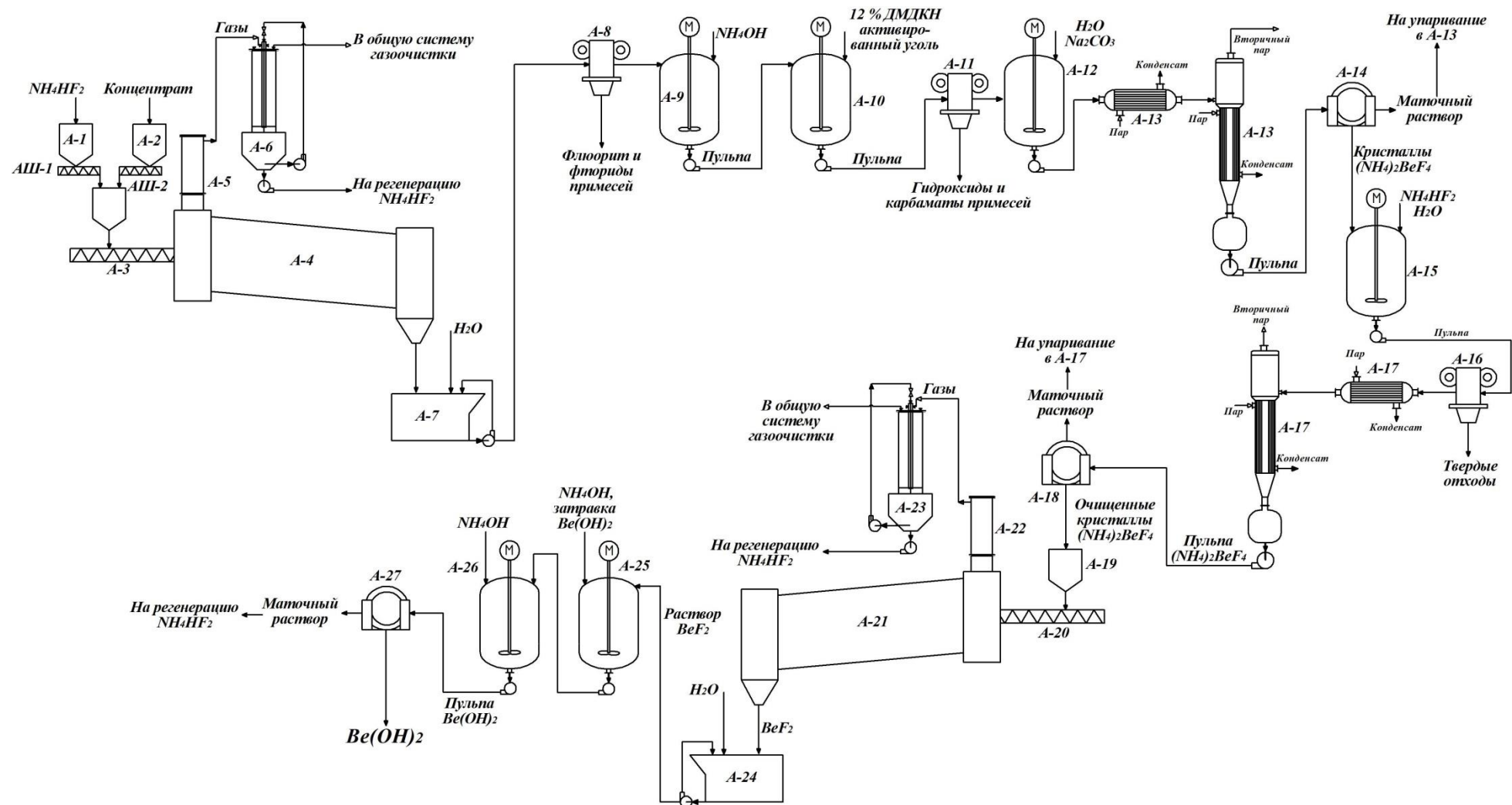


Рисунок 29 – Аппаратурная схема переработки высокофтористого бериллийсодержащего сырья по фтороаммонийному способу

Полученный раствор направляют в выпарной аппарат А-13, где происходит упаривание объема раствора на 80-85 %. Образовавшаяся суспензия направляется в центрифугу А-14, фугат направляют на упаривание в А-13, кристаллы $(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$ направляют в А-15, куда добавляют воду в количестве Т:Ж = 1:1 и NH_4HF_2 до установления соотношения $\text{Be:F} = 1:5$. Растворение кристаллов $(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$ в А-15 ведут при постоянном перемешивании. Образующуюся суспензию пропускают через фильтр А-16. Осадок представляет собой смесь криолитов металлов, которые направляют на утилизацию. Раствор направляют в выпарной аппарат А-17, где происходит упаривание 80-85 % объема раствора. Пульпу направляют на центрифугу А-18. Фугат возвращают на стадию упаривания в А-17. Кристаллический продукт, удаляемый из центрифуги А-18, является очищенным тетрафторобериллатом аммония.

Кристаллы $(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$ поступают в бункер А-19, откуда шнеком А-20 доставляются в барабанную вращающуюся печь А-21, в которой происходит процесс термического разложения тетрафторобериллата аммония при 800 °С. Фторсодержащие газообразные продукты реакции разложения $(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$ проходят через пылеотбойную камеру и попадают в скруббер, в котором происходит улавливание. Сорбирующий раствор скруббера далее направляют на стадию регенерации гидрофторида аммония.

Образующаяся густая подвижная масса фторида бериллия из печи А-21 поступает в зумпф А-24, заполненный водой. При резком остывании происходит растворение и частичный гидролиз фторида бериллия [21, 134]. Раствор фторида бериллия направляется в каскад агитаторов А-25-26, куда также подают 25 %-ный раствор аммиака до $\text{pH} = 11,5$ и затравку, в количестве 1 г/л. Образующуюся пульпу направляют на центрифугу А-27. Нерастворимый остаток, удаляемый с центрифуги, представляет собой готовый продукт – гидроксид бериллия $(\text{Be}(\text{OH})_2)$. Фугат, представляющий собой концентрированный раствор фторида аммония направляют на стадию регенерации гидрофторида аммония.

На основании проведенных расчетов, исследований и созданной технологической схемы был разработан Временный технологический регламент переработки высокофтористых бериллиевых концентратов.

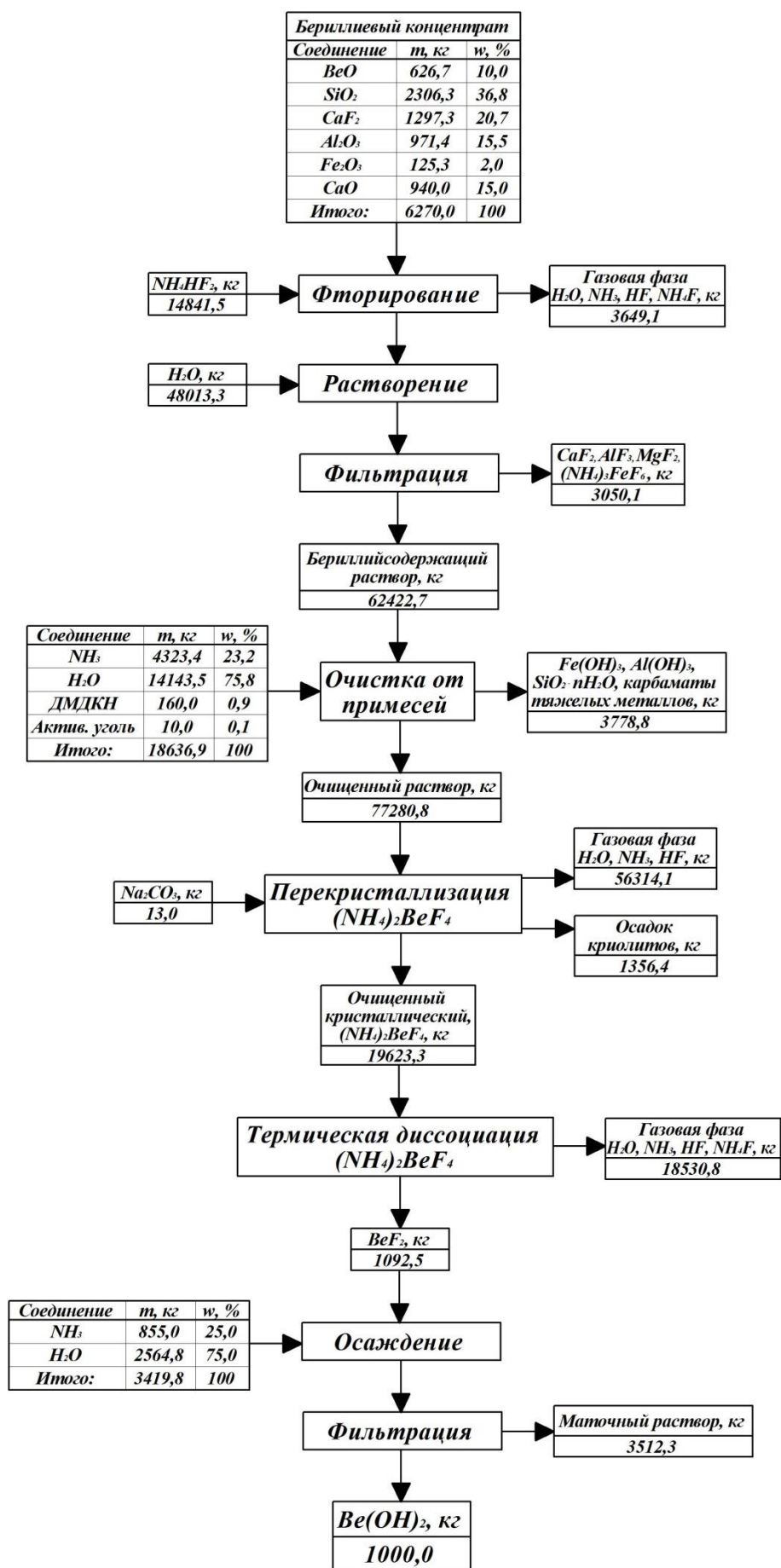
4.4 Технико-экономическое обоснование технологии переработки бериллийсодержащего сырья с помощью гидрофторида аммония

Технико-экономическое обоснование технологии заключается в расчете технологической себестоимости продукции и сравнении полученного значения с существующими промышленными аналогами. Соотношение затрат по различным статьям себестоимости продукции для различных химических производств изменяется в широких пределах. При этом основной вклад в себестоимость продукции химической отрасли вносят затраты на сырье и реагенты. Структура себестоимости продукции предприятия химической промышленности представлена в таблице 24 [137].

Таблица 24 – Структура себестоимости продукции предприятия химической промышленности

Статья расхода	Доля в себестоимости, %
Сырье, материалы и реагенты	63,6
Топливо и электроэнергия	9,7
Заработная плата и страховка	11,9
Амортизация оборудования	11,0
Прочие расходы	3,8
Всего	100,0

В отличие от полной себестоимости, при расчете технологической себестоимости учитывают лишь те затраты, которые изменяются при замене эксплуатируемого способа технологического передела предлагаемым вариантом [138].

Рисунок 30 – Материальный баланс получения 1 тонны Be(OH)₂ в час

Для оценки эффективности использования фтороаммонийного способа для переработки бериллийсодержащих концентратов была рассчитана технологическая себестоимость подобного передела.

Расчетная модель предполагает использование гидрофторида аммония для вскрытия бериллиевой составляющей концентрата, водного выщелачивания бериллия с дальнейшей переработкой фторсодержащих соединений бериллия до $\text{Be}(\text{OH})_2$, с учетом регенерации NH_4HF_2 , аммиака и воды.

Для определения расходных коэффициентов фтороаммонийной переработки бериллийсодержащего сырья был составлен материальный баланс (рисунок 30).

Для получения одной тонны $\text{Be}(\text{OH})_2$ по фтороаммонийной технологии необходимо 6,27 т бериллиевого концентрата, 14,84 т гидрофторида аммония, 20,71 т 25 %-ного раствора аммиака (5,18 т 100 %-ного аммиака). Затраты энергии на нагрев реагентов при производстве 1 тонны гидроксида бериллия по фтороаммонийной технологии составляют 62,2 МВт·час.

С учетом приведенных данных материального и теплового балансов расчет себестоимости гидроксида бериллия осуществлялся при условии регенерации гидрофторида аммония на 96 %, аммиака и воды на 100 %. Результаты расчета технологической себестоимости по предлагаемой технологии переработки бериллийсодержащих концентратов в сравнении с существующей сернокислотной технологией представлены в таблице 25.

Основными фактором, влияющим на себестоимость $\text{Be}(\text{OH})_2$, является стоимость исходного концентрата и реагентов, необходимых для переработки бериллийсодержащего сырья. При условии регенерации гидрофторида аммония и аммиака использование фтороаммонийной схемы позволяет снизить себестоимость гидроксида бериллия на 9 %.

Таблица 25 – Расчет технологической себестоимости $\text{Be}(\text{OH})_2$

Статьи расходов	Цена, \$/ед.	Сернокислотная технология		Фтороаммонийная технология	
		Расход на 1 т $\text{Be}(\text{OH})_2$	Стоимость на 1 т $\text{Be}(\text{OH})_2$, \$	Расход на 1 т $\text{Be}(\text{OH})_2$	Стоимость на 1 т $\text{Be}(\text{OH})_2$, \$
1. Энергетика:	-	14,70	1258,1	62,20	4227,0
- электрическая, МВт·час	100,0	11,10	1110,0	28,34	2834,0
- газовая, МВт·час	41,14	3,60	148,1	33,86	1393,0
2. Реагенты, т:	-	-	5292,5	-	815,25
- NH_4HF_2	800,0	-	-	0,59	472,0
- ДМДКН	2000	-	-	0,16	320,0
- Уголь АГ-З	2000	-	-	0,01	20,0
- Na_2CO_3	250,0	2,24	560,0	0,013	3,25
- H_2SO_4	250,0	6,91	1727,5	-	-
- NH_4OH	300,0	0,72	216,0	-	-
- NaOH	450,0	4,02	1809,0	-	-
-ЭДТА	2800	0,35	980,0		
3. Сырье, т	870,0	6,40	5568,0	6,27	5455,0
4. Оплата труда	-	-	2880,0	-	2880,0
5. Обслуживание оборудования	-	-	450,0	-	450,0
6. Накладные расходы	-	-	1315,5	-	1315,5
7. Административные расходы	-	-	576,0	-	576,0
Себестоимость			17 340,1		15 718,75
Снижение себестоимости, %					9,35

4.5 Выводы к главе 4

1 Для получения фторида бериллия из продукта фтороаммонийной переработки бериллиевого концентрата был изучен процесс термической диссоциации тетрафторобериллата аммония. Разложение $(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$ до фторида бериллия проходит через стадии разложения тетрафторобериллата аммония до трифторбериллата аммония – NH_4BeF_3 (262 °C), разложения NH_4BeF_3 до пентафтордибериллата аммония – $\text{NH}_4\text{Be}_2\text{F}_5$ (292 °C) и разложения $\text{NH}_4\text{Be}_2\text{F}_5$ до BeF_2 , которое полностью завершается при 554 °C.

2 В результате исследований по выделению гидроксида бериллия из фторсодержащих растворов было установлено, что полнота осаждения $\text{Be}(\text{OH})_2$ при воздействии 25 %-ным раствором аммиака зависит от температуры, соотношения бериллия к фтору и наличия затравки из свежесозажденного гидроксида бериллия; наилучший выход гидроксида бериллия (92 %) достигнут при 25 °C, при соотношении F:Be = 2, и наличии затравки из $\text{Be}(\text{OH})_2$ в количестве 1 г/л. Синтезированный осажденный гидроксид бериллия после сушки по наличию примесных металлов соответствует $\text{Be}(\text{OH})_2$ сорта Б.

3 Для предотвращения потерь бериллия маточный раствор после фильтрации $\text{Be}(\text{OH})_2$ предлагается направлять на стадию регенерации фторирующего агента. В результате регенерации бериллий в виде $(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$ вместе с NH_4HF_2 будет возвращен в начало процесса переработки концентрата, на стадию гидрофторирования.

4 По результатам исследования была создана принципиальная блок-схема технологии, разработана аппаратно-технологическая схема с использованием типовых аппаратов химической промышленности, разработан Временный технологический регламент переработки высокофтористых бериллиевых концентратов.

5 Рассчитана технологическая себестоимость переработки флюоритсодержащего бериллиевого концентрата (содержание BeO = 10 %) по

существующей сернокислотной и по предлагаемой фтороаммонийной схемам. Основной вклад в себестоимость производства гидроксида бериллия вносят затраты на реагенты, необходимые для выщелачивания бериллия и очистки бериллийсодержащего раствора. При эксплуатации фтороаммонийной схемы возможна регенерация выщелачивающего агента – гидрофторида аммония, и раствора аммиака. С учетом регенерации реагентов при использовании фтороаммонийной схемы технологическую себестоимость $\text{Be}(\text{OH})_2$ можно снизить на 9 % по сравнению с сернокислотным переделом.

Общие выводы

1. Результаты термодинамических расчётов доказано, что все компоненты концентрата взаимодействуют с NH_4HF_2 , процесс экзотермический. Оптимальный температурный диапазон гидрофторирования концентрата, обеспечивающий максимальную степень выщелачивания бериллия, – 200-225 °С. Суммарный тепловой эффект процесса составляет 336,1 кДж/кг концентрата при 200 °С.

2. На основании кинетических исследований определено значение кажущейся энергии активации процесса – 19 кДж/моль. Процесс лимитирует диффузия фторирующего агента к поверхности реагирования сквозь растущий слой продуктов реакции. Для интенсификации процесса необходимо обеспечить постоянное обновление реакционной поверхности путем перемешивания реакционной смеси.

3. Определены оптимальные условия переработки бериллиевого концентрата. Процесс фторирования концентрата целесообразно проводить в барабанной вращающейся печи при температуре – 190-200 °С; время процесса – 60 мин; избыточное количество NH_4HF_2 – 10 %. Степень вскрытия бериллиевой составляющей составляет 99 %. Очистку раствора $(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$ необходимо проводить в две стадии: 1-ая стадия – аммиачное осаждение 25 %-ным раствором аммиака при $\text{pH} = 9$ и температуре – 60 °С, 2-ая стадия – сорбция на активированном угле при $\text{pH} = 9$ в присутствии комплексообразователя ДМДКН. Количество комплексообразователя ДМДКН – 25 %-ный избыток относительно стехиометрически необходимого количества, количество активированного угля – 1 г/л. Для глубокой очистки кристаллов $(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$ необходима его перекристаллизация с добавлением Na_2CO_3 в количестве 0,1 моль соды на моль бериллия и NH_4HF_2 до установления соотношения $\text{Be:F} = 1:5$.

4. По результатам термогравиметрического и дифференциально термического анализов было установлено, что термическая диссоциация

$(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$ протекает в несколько стадий: в интервале 151-262 °С происходит разложение $(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$ до трифторбериллата аммония (NH_4BeF_3), в интервале 262-292 °С – до пентафтордибериллата аммония ($\text{NH}_4\text{Be}_2\text{F}_5$), в интервале 292-355 °С происходит образование нестехиометрического соединения $2\text{BeF}_2 \cdot 0,1\text{NH}_4\text{F}$, которое полностью разлагается до BeF_2 при 554 °С.

5. На основании экспериментальных данных определены оптимальные условия выделения $\text{Be}(\text{OH})_2$ из раствора BeF_2 . Процесс проводят 25 %-ным раствором аммиака при соотношении $\text{F}:\text{Be} = 2$, при 25°С в присутствии 1 г/л затравки $\text{Be}(\text{OH})_2$. Синтезированный осажденный гидроксид бериллия после сушки по наличию примесных металлов соответствует $\text{Be}(\text{OH})_2$ сорта Б

6. Разработана и апробирована в лабораторных условиях принципиальная схема фтороаммонийной переработки флюорит-фенакит-берtrandитового бериллиевого концентрата, разработано аппаратное оформление процесса, проведено технико-экономическое обоснование технологии. Разработан «Временный технологический регламент получения бериллия гидроокиси № К43-01.03-2016-ВТР». Фтороаммонийный способ впервые позволяет вовлечь в передел российские высокофтористые бериллиевые концентраты и получать гидроксид бериллия с технологической себестоимостью на 9 % ниже существующих аналогов (сернокислотной технологии).

Список использованной литературы

- 1 Jaskula, B.W. Mineral Commodity Summaries 2019. U.S. Geological Survey/ B.W. Jaskula – Reston, Virginia. – 2019. – P. 32-33.
- 2 ООО «Исследовательская группа «Инфомайн». Обзор рынка бериллия в России, СНГ и мире. – М., 2014. – С. 4-16.
- 3 Beryllium Science & Technology Association (BeST). Production Statistics [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://beryllium.eu/about-beryllium/facts-and-figures>. – Заглавие с экрана. – (Дата обращения: 03.04.2019).
- 4 European Commission. Report on critical raw materials for the EU. – 2014. – p. 28-36.
- 5 Beryllium Science & Technology Association (BeST). About beryllium [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://beryllium.eu/about-beryllium>. – Заглавие с экрана. – (Дата обращения 03.04.2019).
- 6 Beryllium Science & Technology Association (BeST). Uses, Benefits and Critical Applications [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://beryllium.eu/about-beryllium/critical-applications>. – Заглавие с экрана. – (Дата обращения: 03.04.2019).
- 7 Самойлов, В.И. Методы совместной переработки фенакита, берtrandита и берилла в гидрометаллургии бериллия/ В.И. Самойлов, А.Н. Борсук. – Усть-Каменогорск: «Медиа-Альянс», 2006. – С. 12-82.
- 8 Beryllium Science & Technology Association (BeST). Industry Profile [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://beryllium.eu/about-beryllium/industry-profile>. – Заглавие с экрана. – (Дата обращения 03.04.2019).
- 9 Отчет за 9 месяцев 2003 года Закрытого акционерного общества «Национальная атомная компания «Казатомпром». – Алматы, 2003. – С. 9-10.
- 10 Проспект выпуска облигаций АО «Ульбинский металлургический завод». – Усть-Каменогорск, 2005. – С. 24-25.

11 ФГУП «Базальт». Продукция [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://sarbazalt.ru/produktsiya>. – Заглавие с экрана. – (Дата обращения 03.04.2019).

12 Методические рекомендации по применению Классификации запасов месторождений и прогнозных ресурсов твердых полезных ископаемых. Бериллиевые руды. Утверждены распоряжением Министерства природных ресурсов Российской Федерации от 05.06.2007 г. № 37-р. – М.: 2007. – С. 5-10.

13 Корпорация «Металлы Восточной Сибири». Горнорудный сектор. Ермаковское месторождение [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://www.mbc-corp.com/activity/gorsector/ermak/index.wbp>. – Заглавие с экрана. – (Дата обращения 03.04.2019).

14 Химия и технология редких и рассеянных элементов, ч.I.: учебное пособие для вузов. Изд.2-е, перераб. и доп./ под ред. К.А.Большакова. – М.: «Высшая школа», 1976. – С. 192-221.

15 Самойлов, В.И. Технологические процессы комплексной переработки бериллийлитиевого минерального сырья: дис. ...д-ра тех. наук: 05.17.02/ Самойлов Валерий Иванович. – Екатеринбург, 2010. – С. 4-116.

16 Металлы и сплавы. Справочник./ под ред. Ю.П. Солнцева. — СПб.: «Профессионал», «Мир и Семья», 2003. — С.636-641.

17 Тузов, Ю.В. Бериллий – состояние, возможности и перспективы применения в термоядерной технике/ Ю.В. Тузов, Ю.Е. Маркушин, Е.С. Краснощеков// Вопросы атомной науки и техники. – 2011. – Вып. 2. – С. 21-27.

18 Дарвин, Дж. Бериллий/ Дж. Дарвин, Дж. Баддери. – М.: «Издательство иностранной литературы», 1962. – С. 269-285.

19 Фридляндер, И.Н. Бериллий – материал современной техники: справочник / И.Н. Фридляндер. – М.: Металлургия, 1992. – 126 с.

20 Справочник по редким металлам./ под ред. В.Е. Плющева. – М.: «Мир», 1965. – С. 47-79.

21 Силина, Г.Ф. Бериллий. Химическая технология и металлургия/ Г.Ф. Силина, Ю.И. Зарембо, Л.Э. Бертина. – М.: Атомиздат, 1960. – 120 с.

22 Уайт, Дж. Бериллий/ Дж. Уайт, Дж. Берк. – М.: «Издательство иностранной литературы», 1960. – 617 с.

23 ФГБУ «Всероссийский научно-исследовательский институт минерального сырья им. Н.М.Федоровского» (ФГБУ «ВИМС»). Полезные ископаемые. Месторождения редких, цветных металлов и нерудного сырья. [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://vims-geo.ru/3819-2/polezny-e-iskopaemy-e/sektor-redkih-tsvetny-h-metallov-i-nerudnogo-sy-r-ya/berilij>. – Заглавие с экрана. – (Дата обращения 03.04.2019).

24 Большая Российская энциклопедия. Спер-Маунтин. [Электронный ресурс]. Режим доступа: <https://bigenc.ru/geology/text/4247143>. – Заглавие с экрана. – (Дата обращения 03.04.2019).

25 Царева, Г.М. Состав и параметры кристаллизации топазовых риолитов формации Спюр-Маунтин (США) по данным изучения расплавных включений/ Г.В. Царева, В.В. Наумов, В.И. Коваленко, А.И. Цепин, А.Д. Баванский// Геохимия. – 1991. – № 10. – С. 1453-1462.

26 Куприянова, И.И. Бериллиевые месторождения России/ И.И. Куприянова, Е.П. Шпанов. – М.: ГЕОС, 2011. – 353 с.

27 Куприянова, И.И. Ермаковское флюорит-бериллиевое месторождение (Западное Забайкалье, Россия)/ И.И. Куприянова, Е.П. Шпанов, В.И. Гальченко. – М.: ВИМС, 2009. – 301 с.

28 Дамдинова, Л.Б. Особенности формирования разнотипной прожилковой бериллиевой минерализации на Ермаковском F–Be месторождении (Западное Забайкалье)/ Л.Б. Дамдинова, Ф.Г. Рейф// Геология и геофизика. – 2004. – Т. 45. – № 8. – С. 43–55.

29 Куприянова, И.И. Промышленное освоение сырьевой базы бериллия России и проблема сохранения минерального разнообразия/ И.И. Куприянова, Е.П. Шпанов// Разведка и охрана недр. – 2008. – № 8. – С. 26-30.

30 Лупашко, Т.Н. Спектроскопические свойства флюорита как критерий металлогенической типизации редкометалльных месторождений/ Т.Н. Лупашко, Т.Н. Шурига, В.И. Силаев, А.Н. Таращан, Н.Н. Багмут, А.М. Калиниченко// Щелочной магматизм Земли и его рудоносность: Материалы Междунар. (стран СНГ) совещ. — Киев, 2007. — С. 153–159.

31 Первомайский горно-обогатительный комбинат. Информация о месторождении [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://p-gok.com>. — Заглавие с экрана. — (Дата обращения 03.04.2019).

32 Геодинамика, магматизм и металлогения Востока России: в 2 кн. / под ред. А.И. Ханчука. — Владивосток: Дальнаука, 2006. — Кн. 2. — С. 597–603.

33 Мелентьев, Г.Б. Редкометалльный потенциал Кыргызстана: состояние и перспективы/ Г.Б. Мелентьев, А.Е. Воробьев, О.Ш. Шамшиев// Вестник РУДН, серия «Инженерные исследования». — 2015. — № 4. — С. 138–145.

34 Гуров, Е.П. О соотношении гентгельвина и фенакита в бериллиеносных метасоматитах/ Е.П. Гуров, Е.Я. Марченко // Геология рудных месторождений. — 1970. — т. 12. — №2. — С. 107–110.

35 Полькин, С. И. Обогащение руд и россыпей редких и благородных металлов: учебник для вузов/ С.И. Полькин. — М.: Недра, 1987. — С. 147–178.

36 Самойлик, В.Г. Специальные и комбинированные методы обогащения полезных ископаемых: учебное пособие/ В.Г. Самойлик — Донецк: Донецкий Национальный технический университет, 2015. — С. 8–17.

37 Чуянов, Г.Г. Технология обогащения полезных ископаемых/ Г.Г. Чуянов — Екатеринбург: Изд-во УГГУ, 2007. — С. 100–103.

38 Цыпин, Е.Ф. Обогащение изумрудоносных бериллиевых руд с использованием информационных методов/ Е.Ф. Цыпин, А.В. Колтунов, С.Г. Комлев, А.Г. Вегера// Известия высших учебных заведений. Горный журнал. — 2012. — № 5. — С. 106–111.

39 Актуальные вопросы получения и применения РЗМ и РМ – 2017: Сб. материалов международной научно-практической конференции 21-22 июня 2017 г. – М.: ОАО «Институт «ГИНЦВЕТМЕТ», 2017. – С. 282-285.

40 Пат. 2371255 Российская Федерация, МПК В03D 1/00, В03D 1/004. Способ флотации бериллийсодержащих руд [Текст]/ Шаталов В.В., Курков А.В., Пикалов М.Ф.; заявитель и патентообладатель: Открытое акционерное общество «Ведущий научно-исследовательский институт химической технологии» (ОАО «ВНИИХТ»). – № 2008111178/03; заявл. 26.03.2008; опубл. 27.10.2009, Бюл. № 30. – 4 с.

41 ASM Handbook. Beryllium and beryllium alloys/ К.А. Walsh. – Materials Park, Ohio: ASM International, 2010. – 299 p.

42 Зеликман, А. Н. Металлургия редких металлов : учеб. для вузов. – 2-е изд., перераб. и доп./ А.Н. Зеликман, Б.Г. Коршунов – М.: Металлургия, 1991. – С. 540-563.

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

44 А. с. № 45600 СССР. Способ получения окиси бериллия из берилловой руды с одновременным получением фторокси алюминия и фтористого натрия/ П.Ф. Кащеев// Бюл. – 1936. – 3 с.

45 А. с. № 51108 СССР. Способ переработки бериллиевой руды/ П.Ф. Кащеев// Бюл. – 1937. – 3 с.

46 Способ извлечения бериллия из бериллийсодержащих концентратов: заявка № 96122092/02 от 20.06.1998. Российская Федерация: З.А. Журкова, В.Е. Матясова, Н.Г. Матясов, В.И. Самойлов; заявитель: Всероссийский научно-исследовательский институт минерального сырья им. Н.М. Федоровского.

47 Пат. 2561402 Российская Федерация, МПК С01F 1/00. Шихта для получения сульфата бериллия из смеси бериллиевых концентратов [Текст]/ Зеленин В.И., Самойлов В.И., Оналбаева Ж.С.; заявитель и

патентообладатель: Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Уральский федеральный университет имени первого президента России Б.Н. Ельцина». – № 2013142052/05; заявл. 13.09.2013; опубл. 27.08.2015, Бюл. № 24. – 6 с.

48 Пат. 2351539 Российская Федерация, МПК C01F 3/00, C22B 3/08. Способ извлечения бериллия из бериллиевых концентратов [Текст]/ Коцарь М.Л., Доброскокина Т.А., Лазаренко В.В., Алекберов З.М., Борсук А.Н., Самойлов В.И., Куленова Н.А., Умарова Т.А.; заявитель и патентообладатель: Открытое акционерное общество «Ведущий научно-исследовательский институт химической технологии» (ОАО «ВНИИХТ»). – № 2007146213/15; заявл. 14.12.2007; опубл. 10.04.2009, Бюл. № 10. – 6 с.

49 Пат. 2351540 Российская Федерация, МПК C01F 3/00, C22B 3/08. Способ извлечения бериллия из бериллиевых концентратов [Текст]/ Коцарь М.Л., Доброскокина Т.А., Лазаренко В.В., Алекберов З.М., Борсук А.Н., Самойлов В.И., Куленова Н.А.; заявитель и патентообладатель: Открытое акционерное общество «Ведущий научно-исследовательский институт химической технологии» (ОАО «ВНИИХТ»). – № 2007146214/15; заявл. 14.12.2007; опубл. 10.04.2009, Бюл. № 10. – 6 с.

50 Пат. 2309121 Российская Федерация, МПК C01F 3/00, C01F 3/02. Способ переработки бериллиевых концентратов [Текст]/ Борсук А.Н., Задорин В.С., Кишлянова А.А., Самойлов В.И.; заявитель и патентообладатель: Акционерное общество «Ульбинский металлургический завод». – № 2006126912/15; заявл. 24.07.2006; опубл. 27.10.2007, Бюл. № 30. – 8 с.

51 Пат. 2324653 Российская Федерация, МПК C01F 3/00, C01F 3/02. Способ переработки берtrandит-фенакит-флюоритовых концентратов [Текст]/ Дьячков В.А., Леваневский И.О., Переседов А.В., Романов В.А., Самойлов В.И., Сосунов Ю.М.; заявитель и патентообладатель: Республиканское государственное казенное предприятие «Восточно-

Казахстанский государственный технический Университет им. Д. Серикбаева Министерства образования и науки Республики Казахстан». – № 2006129073/15; заявл. 10.08.2006; опубл. 20.05.2008, Бюл. № 14. – 8 с.

52 Пат. 2350562 Российская Федерация, МПК C01F 3/02. Способ извлечения бериллия из бериллийсодержащих концентратов [Текст]/ Зеленин В.И., Самойлов В.И., Куленова Н.А., Шерегеда З.В., Жаглов В.С., Карташов В.В., Денисова Э.И.; заявитель и патентообладатель: Государственное общеобразовательное учреждение высшего профессионального образования «Уральский государственный технический университет – УПИ им. первого президента России Б.Н. Ельцина». – № 2008104476/15; заявл. 05.02.2008; опубл. 27.03.2009, Бюл. № 9. – 8 с.

53 Пат. 2547366 Российская Федерация, МПК C22B 35/00, C22B 3/08. Способ переработки бериллиевых концентратов, содержащих флюорит [Текст]/ Аринов Б.Ж., Борсук А.Н., Франц Е.В., Шкарпетина И.Г.; заявитель и патентообладатель: Акционерное общество «Ульбинский металлургический завод». – № 2013140573/02; заявл. 02.09.2013; опубл. 10.04.2015, Бюл. № 10. – 6 с.

54 Пат. 2313489 Российская Федерация, МПК C01F 1/00, C01F 3/02. Способ извлечения бериллия из берилловых концентратов [Текст]/ Аксютенко В.С., Кочнев В.В., Ошлаков С.П., Самойлов В.И., Сырнев Б.С., Франц Е.В., Цораева С.Г., Шахворостов Ю.В.; заявитель и патентообладатель: Республиканское государственное казенное предприятие «Восточно-Казахстанский государственный технический Университет им. Д. Серикбаева Министерства образования и науки Республики Казахстан». – № 2006129072/15; заявл. 10.08.2006; опубл. 27.12.2007, Бюл. № 36. – 6 с.

55 Пат. 2546945 Российская Федерация, МПК C22B 35/00, C22B 3/08. Способ переработки смеси бериллиевых концентратов [Текст]/ Самойлов В.И., Зеленин В.И., Оналбаева Ж.С., Куленова Н.А., Борсук А.Н.; заявитель и патентообладатель: Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего профессионального образования

«Уральский федеральный университет имени первого президента России Б.Н. Ельцина». – № 2013153656/02; заявл. 03.12.2013; опубл. 10.04.2015, Бюл. № 10. – 7 с.

56 Пат. 2309122 Российская Федерация, МПК C01F 1/00, C01F 3/02. Способ переработки бериллийсодержащих концентратов [Текст]/ Борсук А.Н., Задорин В.С., Леваневский И.О., Самойлов В.И., Сосунов Ю.М., Шахворостов Ю.В.; заявитель и патентообладатель: Акционерное общество «Ульбинский металлургический завод». – № 2006126906/15; заявл. 24.07.2006; опубл. 27.10.2007, Бюл. № 30. – 8 с.

57 Пат. 2547060 Российская Федерация, МПК C22B 35/00, C22B 3/08. Способ совместной переработки бериллиевых концентратов [Текст]/ Самойлов В.И., Зеленин В.И., Оналбаева Ж.С., Куленова Н.А., Борсук А.Н.; заявитель и патентообладатель: Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Уральский федеральный университет имени первого президента России Б.Н. Ельцина». – № 2013155166/02; заявл. 11.12.2013; опубл. 10.04.2015, Бюл. № 10. – 8 с.

58 Пат. 2325326 Российская Федерация, МПК C01F 3/00, C01F 3/02. Способ переработки берtrandит-фенакит-флюоритовых концентратов [Текст]/ Винокурова Т.А., Задорин В.С., Самойлов В.И., Борсук А.Н., Мутанов Г.М., Рыбакова В.А., Кенжалиев Б.К., Синельников Е.С.; заявитель и патентообладатель: Республиканское государственное казенное предприятие «Восточно-Казахстанский государственный технический Университет им. Д. Серикбаева Министерства образования и науки Республики Казахстан». – № 2006139559/15; заявл. 07.11.2006; опубл. 27.05.2008, Бюл. № 15. – 9 с.

59 Пат. 2353582 Российская Федерация, МПК C01F 3/02. Способ получения гидроксида бериллия [Текст]/ Зеленин В.И., Самойлов В.И., Куленова Н.А., Агапов В.А., Винокурова Т.А., Карташов В.В., Денисова Э.И.; заявитель и патентообладатель: Государственное общеобразовательное

учреждение высшего профессионального образования «Уральский государственный технический университет – УПИ». – № 2008104447/15; заявл. 05.02.2008; опубл. 27.04.2009, Бюл. № 12. – 9 с.

60 Пат. 2354727 Российская Федерация, МПК C22B 35/00, C22B 3/08. Способ извлечения бериллия из минерального сырья [Текст]/ Зеленин В.И., Самойлов В.И., Куленова Н.А., Умарова Т.А., Утешева О.А., Карташов В.В., Денисова Э.И.; заявитель и патентообладатель: Государственное общеобразовательное учреждение высшего профессионального образования «Уральский государственный технический университет – УПИ». – № 2008104456/02; заявл. 05.02.2008; опубл. 10.05.2009, Бюл. № 13. – 6 с.

61 Пат. 2571763 Российская Федерация, МПК C01F 3/00, C22B 35/00, C22B 3/42, C22B 3/08. Способ извлечения бериллия методом ионного метода [Текст]/ Коцарь М.Л., Ананьев А.В., Матясова В.Е., Алекберов З.М., Быков А.Д., Борсук А.Н.; заявитель и патентообладатель: Открытое акционерное общество «Ведущий научно-исследовательский институт химической технологии». – № 2014126521/05; заявл. 30.06.2014; опубл. 20.12.2015, Бюл. № 35. – 13 с.

62 Бериллий. Наука и технология/ Пер. с англ. под ред. А.И. Тихинского и И.И. Папирова – М.: Металлургия, 1984. – С. 240–245.

63 Пат. 2264986 Российская Федерация, МПК C01F 3/02. Способ получения гидроксида бериллия [Текст]/ Федоров В.Д., Коцарь М.Л., Дегтярева Л.В., Сутягина Е.И., Доброскокина Т.А., Мельникова Л.М.; заявитель и патентообладатель: Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт химической технологии». – № 2004117184/15; заявл. 08.06.2004; опубл. 27.11.2005, Бюл. № 33. – 5 с.

64 Пат. 2598444 Российская Федерация, МПК C01F 3/02. Способ получения гидроксида бериллия из бериллийсодержащих концентратов [Текст]/ Коцарь М.Л., Ананьев А.В., Матясова В.Е., Николаевский В.Б.; заявитель и патентообладатель: Акционерное общество «Ведущий научно-

исследовательский институт химической технологии». – № 2015116332/05; заявл. 29.04.2015; опубл. 27.09.2016, Бюл. № 27. – 10 с.

65 Пат. 990996 Великобритания, МПК C01F. Selective fluorination and extraction of beryllium-containing ores [Текст]. – № 19252/61; заявл. 29.05.1961; опубл. 05.05.1965. – 7 с.

66 Пат. 2265576 Российская Федерация, МПК C01F 3/00. Способ получения фторбериллата аммония [Текст]/ Федоров В.Д., Коцарь М.Л., Дегтярева Л.В., Сутягина Е.И., Попов А.М.; заявитель и патентообладатель: ФГУП «Всероссийский научно-исследовательский институт химической технологии». – № 2004117183/15; заявл. 08.06.2004; опубл. 10.12.2005, Бюл. № 34. – 5 с.

67 Пат. 2310605 Российская Федерация, МПК C01F 3/00. Способ получения фторбериллата аммония [Текст]/ Шаталов В.В., Никонов В.И., Коцарь М.Л., Доброскокина Т.А., Лазаренко В.В., Попов А.М., Медведев А.С.; заявитель и патентообладатель: ФГУП «Всероссийский научно-исследовательский институт химической технологии». – № 2006112894/15; заявл. 19.04.2006; опубл. 20.11.2007, Бюл. № 32. – 8 с.

68 Пат. 385235 Великобритания. Process for the production of beryllium fluoride [Текст]. – № 19252/61; заявл. 13.08.1931; опубл. 22.12.1932. – 4 с.

69 Пат. 2399178 США. Process for the treatment of beryll [Текст]/ Maxime H. Furlaud. – № 577121; заявл. 09.02.1945; опубл. 30.04.1946 – 6 с.

70 Химзавод фторсолей. Продукты. Собственное производство. Фторсоли. Аммония бифторид (Аммоний фтористый кислый) «Технический». [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://www.ftorsoli.ru/product/305>. – Заглавие с экрана. – (Дата обращения 11.09.2017).

71 ГОСТ 3760-79 Реактивы. Аммиак водный. Технические условия. – М.: Стандартинформ, 2006. – 10 с.

72 Волжский оргсинтез. Продукция. Флотореагенты. [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://www.zos->

v.ru/production/flotation_reagents/id41.html. – Заглавие с экрана. – (Дата обращения 12.09.2017).

73 ГОСТ Р 56357-2015 Уголь активированный АГ-3. Технические условия. – М.: Стандартинформ, 2016. – 8 с.

74 ГОСТ 5100-85 Сода кальцинированная техническая. Технические условия. – М.: ИПК Издательство стандартов, 2002. – 27 с.

75 ГОСТ 6709-72 Вода дистиллированная. Технические условия. – М.: Стандартинформ, 2007. – 12 с.

76 ГОСТ 12026-76 Бумага фильтровальная лабораторная. Технические условия. – М.: Стандартинформ, 2006. – 7 с.

77 ООО «Лаб-сервис». Фильтры и фильтровальная бумага [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://www.lab-s.info/filtri-i-filtrovalnaya-bumaga/>. – Заглавие с экрана. – (Дата обращения 12.09.2017).

78 ООО «Экротхим». Каталог товаров. Химическая продукция. Индикаторная бумага [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://ecohim.ru/catalog/ximicheskaya-produkciya/indikatornaya-bumaga-universalnaya-ph-0-12>. – Заглавие с экрана. – (Дата обращения 12.09.2017).

79 Альтах, О.Л. Термический и термогравиметрический анализ стекла и стеклокристаллических материалов. Учебное пособие/ О.Л. Альтах, М.Н. Гулюкин, В.Ю. Орлова – М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 1996. – 44 с.

80 Уэнтндландт У. Термические методы анализа. Перевод с англ./ У. Уэнтндландт. – М.: Мир, 1978. – 528 с.

81 ASTM E1269-11 Standard Test Method for Determining Specific Heat Capacity by Differential Scanning Calorimetry. – ASTM International, West Conshohocken, PA, 2011. – 6 p.

82 ASTM E968-02(2014) Standard Practice for Heat Flow Calibration of Differential Scanning Calorimeters. – ASTM International, West Conshohocken, PA, 2014. – 5 p.

83 ASTM E793-06(2012) Standard Test Method for Enthalpies of Fusion and Crystallization by Differential Scanning Calorimetry. – ASTM International, West Conshohocken, PA, 2012. – 4 p.

84 Шестак, Я. Теория термического анализа: физико-химические свойства твердых неорганических веществ/ Я. Шестак. – М.: Мир, 1987. – 455 с.

85 Емелина, А.Л. Дифференциальная сканирующая калориметрия/ А.Л. Емелина – М.: МГУ, 2009. – 42 с.

86 Барсуков, В.И. Атомный спектральный анализ/ В.И. Барсуков. – М.: Машиностроение-1, 2005. – 132 с.

87 Родзевич, А.П. Методы анализа и контроля веществ. Учебное пособие/ А.П. Родзевич, Е.Г. Газенаур. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2013 – 312 с.

88 Ищенко, А.А. Спектральные методы анализа. Учебное пособие/ А.А. Ищенко. – М.: Московский государственный университет тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова, 2013. – 167 с.

89 Смит, А.Л. Прикладная ИК-спектроскопия. Пер. с англ./ А.Л. Смит. – М.: Мир, 1982. – 328 с.

90 Накамото, К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений: пер. с англ./ К. Накамото. – М.: Мир, 1991. – 535 с.

91 Зазубин, А.И. Металлургия бериллия (физико-химические исследования)/ А.И. Зазубин, А.М. Кунаев, Ю.Н. Евсеев, Б.А. Бочкарев. – Алма-Ата: Наука, 1980. – 212с.

92 Ковба, Л.М. Рентгенофазовый анализ/ Л.М. Ковба, В.К. Трунов. – М.: МГУ, 1976. – 232 с.

93 Дубинин, П.С. Компьютерный качественный и количественный рентгенофазовый анализ. Учебно-методическое пособие/ П.С. Дубинин, И.С. Якимов, О.Е. Пиксина. – Красноярск: Сибирский федеральный университет (СФУ), 2015. – 86 с.

- 94 Ищенко, А.А. Рентгенофазовый анализ/ А.А. Ищенко, Ю.М. Киселев. – М.: МИТХТ им. М. В. Ломоносова, 2008. – 52 с.
- 95 Бейтс, Р. Определение pH. Теория и практика. Изд. 2-е, испр. – Л.: «Химия», 1972 – 400 с.
- 96 Методика калибровки измерителей pH. – М.: ООО «Электрохимические измерения», 2006. – 6 с.
- 97 Камман, К. Работа с ионселективными электродами. Пер. с нем./ К. Камман. – М.: Мир, 1980. – 285 с.
- 98 Киреев, В.А. Методы практических расчетов в термодинамике химических реакций / В. А. Киреев. – М.: Химия. 1970. – 520 с.
- 99 Карапетьянц, М.Х. Химическая термодинамика/ М.Х. Карапетьянц. – М.: Химия, 1975. – 584с.
- 100 Прикладная химическая термодинамика: Модели и расчеты: Пер. с англ./ Под ред. Т. Барри. – М.: Мир, 1988. – 281 с.
- 101 Морачевский, А.Г. Термодинамические расчеты в металлургии. Справочник/ А.Г. Морачевский, И.Б. Сладков. – М.: Металлургия, 1985. – 137 с.
- 102 Денисов, Е. Т. Химическая кинетика: учебник / Е. Т. Денисов, О. М. Саркисов, Г. И. Лихтенштейн. – М.: Химия, 2000. – 568 с.
- 103 Дельмон, Б. Кинетика гетерогенных реакций/ Б. Дельмон. – М.: Мир. 1972. – 316 с.
- 104 Панченков, Г.М. Химическая кинетика и катализ: учебное пособие/ Г. М. Панченков, В. П. Лебедев. – М.: Химия, 1985. – 590 с.
- 105 Thorat, D.D. Extraction of beryllium from Indian beryl by ammonium hydrofluoride/ D.D. Thorat, B.M. Tripathi, D. Sathiyamoorthy // Hydrometallurgy. – 2011. – № 109. – P. 18-22.
- 106 Zaki, E.E. Extraction equilibrium of beryllium and aluminium and recovery of beryllium from Egyptian beryl solution using CYANEX 921/ E.E. Zaki, Z.H. Ismail, J.A. Daoud, H.F. Aly. // Hydrometallurgy. – 2005. – № 80. – P. 221-231.

107 Andreev, A.A. Fluorination of beryllium concentrates with ammonium fluorides/ A.A. Andreev, A.N. Dyachenko, R.I. Kraydenko. // Russian Journal of Applied Chemistry. – 2008. – V. 81. – № 2 – P. 178-182.

108 Rimkevich, V.S. Fluoride processing of non-bauxite ores/ V.S. Rimkevich A.A. Pushkin, A.A. Malovitskii, Yu.N. Dem'yanova, I.V. Girenko. // Russian Journal of Applied Chemistry. – 2009. – V. 82. – № 1. – P. 6-11.

109 Kovzalenko, V.A. A combination technology for high-silica raw material treatment by means of fluoride method/ V.A. Kovzalenko, N.M.-K. Sadykov, R.A. Abdulvalieyv, V.S. Rimkevich // Obogashchenie Rud. – 2015. – № 5. – P. 54-59.

110 Куриленко, Л.Н. О фторировании кремнийсодержащих минералов гидродифторидом аммония/ Л.Н. Куриленко, Н.М. Лапташ, Е.Б. Меркулов, В.Ю. Глущенко // Эл. журн. “Исследовано в России”. – 2002. – 130/021011. – С. 1465-1471.

111 Справочник химика. Том 2: Основные свойства неорганических и органических соединений / под ред. Б. П. Никольского. – М.: Госхимиздат, 1963. – 1162 с.

112 Барон, Н. М. Краткий справочник физико-химических величин / Н.М. Барон, Э.И. Квят и др. – Л.: Химия, 1974. – 200 с.

113 Термодинамические свойства неорганических веществ. Справочник / Под ред. А.П. Зефирова – М.: Атомиздат, 1965. – 460 с.

114 Термические константы веществ. Выпуск 4. Часть 1 / Под ред. В.П. Глушко – М.: «ВИНИТИ», 1970. – 510 с.

115 Термические константы веществ. Выпуск 4. Часть 2 / Под ред. В.П. Глушко – М.: «ВИНИТИ», 1971. – 432 с.

116 Краткий справочник физико-химических величин/ под ред. К.П. Мищенко и А.А. Равделя – Л.: Химия, 1974 г. – 200 стр.

117 Рысс, И.Г. Химия фтора и его неорганических соединений/ И.Г. Рысс. – М.: Госхимиздат, 1956. – С. 365-700.

118 Seidell A. Solubilities of inorganic and metal organic compounds/ A. Seidell. – New York: D. Van Nostrand Company, 1940.– P. 90.

119 Watanabe, T. A new acid and iron recovery process in stainless steel annealing and pickling line/ T. Watanabe, M. Hoshino, K. Uchino, Y. Nakazato // Kawasaki Steel Technical Report (Tokyo). – 1986. – № 14. – P. 72-82.

120 Рипан, Р. Неорганическая химия. Химия металлов/ Рипан, Р., Четяну И. – М.: Мир, 1972. – Т. 2. – С. 519-520.

121 Римкевич, В.С. Разработка гидрохимического метода обогащения зольных техногенных отходов предприятий теплоэнергетики/ В.С. Римкевич, А.А. Пушкин, И.В. Гиренко // Фундаментальные исследования. – 2015. – № 2 – С. 5156-5160.

122 Patent 3773905 United States, IPC C01C 1/16, 1/28, C01F 7/00. Method of preparing high-purity ammonium aluminum hexafluoride/ Ronald H. Arendt; assignor to General Electric Company. – № 103794; filled 04.11.1971; parented 20.11.1973. – 2 с.

123 Dyachenko, A.N. The Research of $(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$ Solution Purification Effectiveness/ A.N. Dyachenko, R.I. Kraydenko, L.N. Malyutin, I.V. Petlin // Procedia Engineering. — 2016. — Vol. 152 : Oil and Gas Engineering (OGE-2016) . — P. 51-58.

124 Новоселова, А.В. Аналитическая химия бериллия/ А.В. Новоселова, Л.Р. Бацанова – М.: Наука, 1966. – С. 146-147.

125 Пахомов, В.С. Коррозия металлов и сплавов. Справочник в двух книгах. Книга 2/ В.С. Пахомов – М.: Наука и технологии, 2013. – 544 с.

126 Туфанов, Д.Г. Коррозионная стойкость нержавеющей сталей, сплавов и чистых металлов/ Д.Г. Туфанов – М.: Metallurgy, 1990. – 320 с.

127 Клинов, И.Я. Химическое оборудование в коррозионностойком исполнении/ И.Я. Клинов. – М.: Машиностроение, 1970. – 591 с.

128 Сокол, И.Я. Структура и коррозия металлов и сплавов: Атлас. Справ. изд./ И.Я. Сокол, Е.А. Ульянин, Э.Г. Фельдгандлер и др. – М.: Metallurgy, 1989. – 400 с.

129 Коррозия и защита химической аппаратуры. Справочное руководство. Иодо-бромная промышленность. Производство фтористого водорода, солей и пергидроля/ под редакцией А.М. Сухотина. – Л.: Химия, 1969 – 272 с.

130 Александров, И.А. Ректификационные и абсорбционные аппараты/ И.А. Александров. – М.: Химия, 1971. – 296 с.

131 Дытнерский, Ю.И. Основные процессы и аппараты химической технологии. Пособие по проектированию/ Ю.И. Дытнерский, Г.С. Борисов, В.П. Рыков. – М.: Химия, 1991. – 496 с.

132 Касаткин, А.Г. Основные процессы и аппараты химической технологии. Учебник для вузов/ А.Г. Касаткин. – М.: ООО ТИД «Альянс», 2004. – 753 с.

133 Тимонин, А.С. Основы конструирования и расчета химико-технологического и природоохранного оборудования. Справочник. Том 2/ А.С. Тимонин. – Калуга: Издательство Н. Бочкаревой, 2002. – 1028 с.

134 Эверест, Д.А. Химия бериллия. Пер. с англ./ Д.А. Эверест – М.: Химия, 1968. – С. 49-61.

135 Schmidbauer, H. Recent contributions to the aqueous coordination chemistry of beryllium / H. Schmidbauer // Coordination Chemistry Reviews. — 2001. — Vol. 215. — P. 223-242.

136 Schmidt, M. Ligand Redistribution Equilibria in Aqueous Fluoroberyllate Solutions / M. Schmidt, H. Schmidbauer // Z. Naturforsch. — 1998. — Vol. 53. — P. 1294-1300.

137 Соколов, Р. С. Химическая технология: учебное пособие для студентов высших учебных заведений / Р. С. Соколов. – М.: Дрофа, 2007. – Т.1. – 368 с.

138 Ребрин, Ю. И. Основы экономики и управления производством / Ю. И. Ребрин. – Таганрог: Издательство ТРГУ, 2000. – 145 с.

Приложение А

Временный технологический регламент получения бериллия гидроокиси (титульный лист)

Министерство образования и науки Российской Федерации
федеральное государственное автономное
образовательное учреждение высшего образования
«Национальный исследовательский Томский политехнический университет»



УТВЕРЖДАЮ

Проректор по научной работе
и инновациям, д-р техн. наук
А.Н. Дьяченко

«28» 04 2016 г.

ВРЕМЕННЫЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ РЕГЛАМЕНТ ПОЛУЧЕНИЯ БЕРИЛЛИЯ ГИДРООКИСИ ($\text{Be}(\text{OH})_2$)

К43-01.03-2016-ВТР

РАЗРАБОТАНО

Ответственный разработчик

Заведующий кафедрой ХТРЭ

Р.И. Крайденко

Разработчики

Доцент кафедры ХТРЭ

А.С. Кантаев

Доцент кафедры ХТРЭ

Ф.А. Ворошилов

Ассистент кафедры ХТРЭ

И.В. Петлин

Ассистент кафедры ХТРЭ

Л.Н. Малютин

Дата введения в действие "28" 04 2016 г

Без ограничения срока действия

Томск 2016

Приложение Б

Лицензионный договор о предоставлении права использования секретов производства (ноу-хау)

ЛИЦЕНЗИОННЫЙ ДОГОВОР О ПРЕДОСТАВЛЕНИИ ПРАВА ИСПОЛЬЗОВАНИЯ СЕКРЕТОВ ПРОИЗВОДСТВА (НОУ-ХАУ) № 1500

г. Томск

« 03 » февраля 2016 г.

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», с местом нахождения по адресу: г. Томск, пр. Ленина 30, ОГРН: 1027000890168, ИНН: 7018007264, в лице ректора Чубика Петра Савельевича, действующего на основании устава (далее – «Лицензиар»), с одной стороны, и

Общество с ограниченной ответственностью «Научно-производственное объединение «Редкие металлы Сибири», с местом нахождения по адресу: г. Томск, ул. Высоцкого 28/2, ОГРН: 1097017020210, ИНН: 7017250876, в лице генерального директора Нечаева Юрия Юрьевича, действующего на основании устава, (далее – «Лицензиат»), с другой стороны, совместно именуемые «Стороны», а по отдельности «Сторона»,

принимая во внимание, что

Данный лицензионный договор заключается между Сторонами во исполнение решения Общего собрания участников Лицензиата № 16 от 29 января 2016 г. о внесении Лицензиаром права использования секрета производства (ноу-хау) «Фтороаммонийный способ переработки бериллийсодержащего сырья» (Протокол решения экспертной комиссии Физико-технического института Томского политехнического университета № 3 от 22.05.2015 г.) на условиях неисключительной лицензии в качестве вклада в имущество Лицензиата для увеличения его чистых активов. Стоимость указанного выше права определена Сторонами в размере 29 449 000 (Двадцать девять миллионов четыреста сорок девять тысяч) рублей.

заключили настоящий Договор о нижеследующем.

1. ПРЕДМЕТ ДОГОВОРА

- 1.1. Лицензиар предоставляет Лицензиату право использования секрета производства (ноу-хау) «Фтороаммонийный способ переработки бериллийсодержащего сырья» (Протокол решения экспертной комиссии Физико-технического института Томского политехнического университета № 3 от 22.05.2015 г.) (далее – «Секреты производства»).
- 1.2. Лицензиар предоставляет Лицензиату право использовать Секреты производства любым не противоречащим закону способом, в том числе для промышленного применения в рамках хозяйственной деятельности Лицензиата, при изготовлении изделий и реализации экономических и организационных решений.
- 1.3. Использование Лицензиатом Секретов производства по Договору возможно на территории Российской Федерации.
- 1.4. Положения настоящего Договора не ограничивают право Лицензиара предоставлять право использования Секретов производства по Договору другим лицам (простая (неисключительная) лицензия), а также самостоятельно использовать Секреты производства любыми не противоречащими Применимому законодательству способами.
- 1.5. Лицензиар по настоящему Договору предоставляет право использования Секретов производства Лицензиату на безвозмездной основе.
- 1.6. Исключительные права Лицензиара на Секреты производства действуют до тех пор, пока сохраняется конфиденциальность сведений, составляющих их содержание. С момента утраты конфиденциальности соответствующих сведений исключительные права на Секреты производства прекращаются у всех правообладателей.

1500
03.02.2016 1

- 1.7. Описание Секретов производства (ноу-хау) передается Лицензиаром Лицензиату в одном экземпляре на русском языке в течение 10 (Десяти) календарных дней со дня вступления в силу настоящего договора. При передаче Описания Секретов производства (ноу-хау) составляется акт сдачи-приемки за подписями уполномоченных представителей Сторон. Датой передачи Описания Секретов производства (ноу-хау) считается дата подписания акта сдачи-приемки.

2. Права и обязанности Сторон

2.1. Лицензиат вправе:

- (а) использовать Секреты производства в пределах тех прав и теми способами, которые предусмотрены настоящим Договором;
- (б) предоставлять право использования Секретов производства третьим лицам в залог для обеспечения обязательств Лицензиата.
- (в) с письменного согласия Лицензиара предоставлять право использования секретов производства третьим лицам (в том числе подрядчикам для выполнения работ по организации бериллиевого производства) на условиях сублицензионного договора в равном или меньшем объеме прав. В случае, если такие сублицензионные договоры предусматривают выплату вознаграждения, Лицензиат обязан выплатить Лицензиару 50% полученных по данным договорам доходов не позднее окончания финансового года, в котором получен доход. Ответственность перед Лицензиаром за действия сублицензиата несет Лицензиат.

2.2. Лицензиат обязан:

- (а) сохранять конфиденциальность Секретов производства до прекращения действия исключительных прав на данные Секреты производства;
- (б) своевременно сообщать Лицензиару обо всех случаях возможной или фактической подачи иска или претензии к Лицензиату, прямо или косвенно относящихся к Секретам производства по Договору;
- (в) своевременно сообщать Лицензиару обо всех случаях возможных или фактических нарушений прав Лицензиара в отношении Секретов производства по Договору.

2.3. Лицензиат не обязан предоставлять Лицензиару отчеты об использовании Секретов производства.

2.4. Лицензиар обязан:

- (а) предоставить Лицензиату право использования Секретов производства;
- (б) в течение срока действия настоящего Договора воздерживаться от каких-либо действий, способных затруднить осуществление Лицензиатом предоставленного ему права использования Секретов производства в установленных настоящим Договором пределах;
- (в) по просьбе Лицензиата оказывать ему содействие в использовании Секретов производства, при этом в случае необходимости Стороны будут определять объем работ и порядок их оплаты отдельным соглашением;
- (г) сохранять конфиденциальность Секретов производства в течение всего срока действия настоящего Договора.

3. ГАРАНТИИ СТОРОН

3.1. Лицензиар гарантирует, что:

- (а) он является законным правообладателем Секретов производства;
- (б) на момент заключения настоящего Договора исключительные права на Секреты производства не отчуждены, не заложены, не предоставлены по лицензионным договорам иным лицам;
- (в) на момент заключения настоящего Договора исключительные права Лицензиара на Секреты производства не оспорены.

4. ОБЕСПЕЧЕНИЕ КОНФИДЕНЦИАЛЬНОСТИ

- 4.1. Лицензиат и Лицензиар гарантируют сохранение конфиденциальности содержания настоящего Договора, Секретов производства. Стороны примут все необходимые меры для того, чтобы предотвратить разглашение настоящего Договора, Секретов производства.
- 4.2. Лицензиат передаст партнерам по кооперации, сублицензиатам только ту документацию или ее часть, которые необходимы для осуществления кооперации в целях производства на основе ноу-хау. При этом партнеры по кооперации, сублицензиаты будут обязаны соблюдать конфиденциальность полученной документации или ее части.
- 4.3. С конфиденциальной информацией будут ознакомлены только те лица из персонала предприятия Лицензиата, которые непосредственно связаны с освоением производства на основе ноу-хау.
- 4.4. Стороны несут ответственность за нарушение конфиденциальности физическими и юридическими лицами, правовые отношения с которыми уже прекращены.
- 4.5. Обязательства по сохранению конфиденциальности сохраняют свою силу и после истечения срока действия настоящего Договора или его досрочного расторжения в течение последующих 3х лет.

5. ОТВЕТСТВЕННОСТЬ СТОРОН

- 5.1. В случае неисполнения или ненадлежащего исполнения условий настоящего Договора Стороны несут ответственность в соответствии с законодательством Российской Федерации.
- 5.2. Сторона, разгласившая сведения, составляющие Секреты производства, обязана возместить другой Стороне убытки, причиненные нарушением исключительного права на Секреты производства.

6. ПРИМЕНИМОЕ ПРАВО И РАЗРЕШЕНИЕ СПОРОВ

- 6.1. Договор регулируется и подлежит толкованию в соответствии с правом Российской Федерации.
- 6.2. В случае возникновения споров, разногласий или требований, возникающих из настоящего Договора или в связи с ним, в том числе касающихся его заключения, исполнения, нарушения, прекращения, недействительности или толкования, Стороны примут все меры к их разрешению путем переговоров.

6.3. В случае невозможности разрешения указанных споров, разногласий или требований путем переговоров они должны разрешаться в судебном порядке.

7. ЗАКЛЮЧИТЕЛЬНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ

7.1. Настоящий договор заключен на срок до 31 декабря 2025 года. Договор вступает в силу с даты его подписания.

7.2. Все изменения и дополнения к Договору действительны при условии их подписания уполномоченными представителями обеих Сторон.

7.3. Договор составлен на русском языке в двух экземплярах, имеющих равную юридическую силу, один экземпляр Лицензиату, один - Лицензиару.

8. АДРЕСА И ПОДПИСИ СТОРОН

Лицензиар
ФГАОУВО НИ ТПУ
Адрес: Россия, 634050, г. Томск, проспект
Ленина, дом 30
УФК по Томской области (ФГАОУ ВО НИ
ТПУ л/сч 30656ПЦ45270)
ИНН 7018007264
Расчетный счет 40501810500002000002
Банк получателя: Отделение Томск
БИК 046902001
Кор.счет: нет
ОКАТО 69401363000
ОКТМО 69701000
КПП 701701001 - для платежей
КПП 701750001 - для оформления счетов-
фактур

Лицензиат
Общество с ограниченной ответственностью
«Научно-производственное объединение
«Редкие металлы Сибири»
634040, г. Томск, ул. Высоцкого 28/1
ИНН 7017250876, КПП 701701001
ОГРН 101097017020210,
Р/сч. 40702810200000114000 в ВТБ 24 (ПАО)
К/сч.301018101000000000716 в ГУ БАНКА
РОССИИ ПО ЦФО
БИК 044525716

Ректор ТПУ

Генеральный директор ООО "НПО "РМС"

«03» февраля 2016 г. 2016 г.

МП

МП

Ю.Ю. Нечаев

АКТ
сдачи-приемки
Описания секретов производства (НОУ-ХАУ) по
лицензионному договору № 1500 от «03» февраля 2016 года

г. Томск

«03» февраля 2016 г.

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», с местом нахождения по адресу: г. Томск, пр. Ленина 30, ОГРН: 1027000890168, ИНН: 7018007264, в лице ректора Чубика Петра Савельевича, действующего на основании устава (далее «Лицензиар») и Общество с ограниченной ответственностью «Научно-производственное объединение «Редкие металлы Сибири», с местом нахождения по адресу: г. Томск, ул. Высоцкого 28/2, ОГРН: 1097017020210, ИНН: 7017250876, в лице генерального директора Нечаева Юрия Юрьевича, действующего на основании устава (далее «Лицензиат»), составили настоящий акт о том, что на основании лицензионного договора № 1500 от «03» февраля 2016 года Лицензиар сдал, а Лицензиат принял:

Описание секретов производства (ноу-хау) «Фтороаммонийный способ переработки бериллийсодержащего сырья» (Протокол решения экспертной комиссии Физико-технического института Томского политехнического университета № 3 от 22.05.2015 г.). Описание секретов производства выполнено на русском языке, напечатано на бумаге в одном экземпляре.

Акт подписали:

Ректор ТПУ

Генеральный директор
ООО "НПО "РМС"«03» февраля
МП

Ю.Ю. Нечаев

февраля 2016 г.

Приложение В**Акт передачи технологии****А К Т****передачи технологии**

в рамках выполнения работ по государственному контракту
от 18.11.2013 г. № 13411.0924800.05.022

«Разработка промышленной технологии переработки руд редких металлов по программе БЕРЛИТ (бериллий, литий) для получения редких металлов высокой чистоты», Шифр «ЦОРМ»

г. Томск

«18» мая 2016 г.

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» (ТПУ), далее именуемое «Сторона 1», в лице проректора по научной работе и инновациям Дьяченко Александра Николаевича, действующего на основании доверенности № 63 от 14.03.2016 г., с одной стороны, и Общество с ограниченной ответственностью «Научно-производственное объединение «Редкие металлы Сибири», далее именуемое «Сторона 2», в лице генерального директора Нечаева Юрия Юрьевича, действующего на основании Устава общества, составили настоящий акт о том, что Сторона 1 передает Стороне 2 разработанную промышленную технологию переработки руд редких металлов по программе БЕРЛИТ (бериллий, литий) для получения редких металлов высокой чистоты. Для реализации и внедрения технологии Сторона 1 предоставила Стороне 2 следующую документацию:

- Секрет производства (Ноу-хау) «Шаровая мельница для производства порошков металлического бериллия» (Протокол № 8 от 22.06.2015 г.) – Лицензионный договор о предоставлении права использования секретов производства (Ноу-хау) № 1495 от 03.02.2016 г.
- Секрет производства (Ноу-хау) «Фтороаммонийная технология параллельного получения металлического бериллия и его оксида» (Протокол № 7 от 22.06.2015 г.) – Лицензионный договор о предоставлении права использования секретов производства (Ноу-хау) № 1496 от 03.02.2016 г.
- Секрет производства (Ноу-хау) «Доменный способ получения металлического бериллия» (Протокол № 6 от 22.06.2015 г.) – Лицензионный

договор о предоставлении права использования секретов производства (Ноу-хау) № 1497 от 03.02.2016 г.

- Секрет производства (Ноу-хау) «Способ получения оксида бериллия» (Протокол № 5 от 22.06.2015 г.) – Лицензионный договор о предоставлении права использования секретов производства (Ноу-хау) № 1498 от 03.02.2016 г.

- Секрет производства (Ноу-хау) «Электрическая доменная печь получения металлического бериллия» (Протокол № 4 от 22.06.2015 г.) – Лицензионный договор о предоставлении права использования секретов производства (Ноу-хау) № 1499 от 03.02.2016 г.

- Секрет производства (Ноу-хау) «Фтороаммонийный способ переработки бериллийсодержащего сырья» (Протокол № 3 от 22.05.2015 г.) – Лицензионный договор о предоставлении права использования секретов производства (Ноу-хау) № 1500 от 03.02.2016 г.

- Технологическая инструкция на изготовление опытной партии образцов металлического бериллия (02069303.0001ТИ) – ФЮРА.25000.05517.

- Технологическая инструкция на изготовление опытной партии образцов металлического лития (02069303.0002ТИ) – ФЮРА.25000.05518.

- Временный технологический регламент получения металлического бериллия (К43-01.03-2016-ВТР) – ФЮРА.04000.05519.

- Временный технологический регламент получения металлического лития (К43-01.04-2016-ВТР) – ФЮРА.04000.05520.

- Бериллий металлический. Технические условия – ТУ 1993-066-02069303-2016.

- Литий металлический. Технические условия – ТУ 1770-067-02069303-2016.

Признать утратившим силу акт передачи технологии в рамках выполнения работ по государственному контракту от 18.11.2013 г. № 13411.0924800.05.022 «Разработка промышленной технологии переработки руд редких металлов по программе БЕРЛИТ (бериллий, литий) для получения редких металлов высокой чистоты», Шифр «ЦОРМ» от 28 апреля 2016 года.

Акт вступает в силу с момента подписания Акта сдачи-приемки работ по государственному контракту от 18.11.2013 г. № 13411.0924800.05.022 «Разработка промышленной технологии переработки руд редких металлов по программе БЕРЛИТ (бериллий, литий) для получения редких металлов высокой чистоты», Шифр «ЦОРМ» Министерством промышленности и торговли Российской Федерации.

Проректор по научной работе и инновациям федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет»

«____» _____ 2016 г. А.Н. Дьяченко

М.П.



Генеральный директор Общества с ограниченной ответственностью «Научно-производственное объединение «Редкие металлы Сибири»

Ю.Ю. Нечаев

2016 г.



Приложение Г
Патенты (титульные листы)

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



ПАТЕНТ

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2599478

СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО БЕРИЛЛИЯ

Патентообладатель(ли): *Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования "Национальный исследовательский Томский политехнический университет" (RU)*

Автор(ы): *см. на обороте*

Заявка № 2015110364

Приоритет изобретения 23 марта 2015 г.

Зарегистрировано в Государственном реестре изобретений Российской Федерации 15 сентября 2016 г.

Срок действия патента истекает 23 марта 2035 г.

Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности

 Г.П. Ивлиев



РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



ПАТЕНТ

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2613267

СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО БЕРИЛЛИЯ

Патентообладатель: *федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования "Национальный исследовательский Томский политехнический университет" (RU)*

Авторы: *Дьяченко Александр Николаевич (RU), Крайденко Роман Иванович (RU), Малютин Лев Николаевич (RU), Петлин Илья Владимирович (RU)*

Заявка № 2015148179

Приоритет изобретения 09 ноября 2015 г.

Дата государственной регистрации в

Государственном реестре изобретений

Российской Федерации 15 марта 2017 г.

Срок действия исключительного права

на изобретение истекает 09 ноября 2035 г.

Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности

Г.П. Ивлиев Г.П. Ивлиев



РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



ПАТЕНТ

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2624749

СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ОКСИДА БЕРИЛЛИЯ И
МЕТАЛЛИЧЕСКОГО БЕРИЛЛИЯ

Патентообладатель: *федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования "Национальный исследовательский Томский политехнический университет" (RU)*

Авторы: *Дьяченко Александр Николаевич (RU), Крайденко Роман Иванович (RU), Малютин Лев Николаевич (RU), Нечаев Юрий Юрьевич (RU), Петлин Илья Владимирович (RU)*

Заявка № 2015151403

Приоритет изобретения 01 декабря 2015 г.

Дата государственной регистрации в

Государственном реестре изобретений

Российской Федерации 06 июля 2017 г.

Срок действия исключительного права

на изобретение истекает 01 декабря 2035 г.



Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности

Г.П. Ивлиев