

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

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

Автореферат диссертации
на соискание ученой степени кандидата технических наук

Научный руководитель
доктор технических наук, профессор
Дьяченко Александр Николаевич

Томск 2019

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

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). Общее мировое потребление бериллия в 2018 году составило около 250 т в пересчете на металл. Стоимость металлического бериллия в зависимости от чистоты колеблется от 30 до 120 тыс. руб./кг. По причине высокой стоимости бериллий применяется в сферах, где его использование критично и применение материалов-заменителей принесет недопустимое снижение технико-эксплуатационных характеристик. В промышленности такими критическими сферами производство медно-бериллиевых сплавов, металлического бериллия и бериллиевой керамики.

На сегодняшний день 72 % мирового потребления бериллия приходится на медно-бериллиевые сплавы, 20 % на чистый металл, 8 % на бериллиевую керамику. Бериллий применяется в авиакосмической промышленности, для производства электроники, транспорта, телекоммуникационного оборудования, в энергетике, нефтяной и газовой промышленности, для производства медицинского оборудования, в оборонной и военной промышленности.

Бериллий выделяют из берилловых, берtrandитовых и берtrandит-фенакитовых концентратов. 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. В настоящий момент единственным эксплуатируемым мировой промышленностью способом переработки бериллиевых руд и концентратов является серноокислотная технология. Как правило, для переработки данным способом используют легко вскрываемые берtrandитовые туфы (США) или берилловые концентраты (Казахстан, Китай). В Российской Федерации нет предприятий полного бериллиевого цикла. В то же время на территории России находятся уникальные бериллиевые месторождения: Ермаковское, Малышевское, Завитинское. Наибольший экономический интерес представляет собой Ермаковское месторождение (среднее содержание ВеО в руде составляет 1,0 %). Мощность данного месторождения оценивается в 1 394 тыс. тонн по балансовой руде, которая представлена в основном флюорит-фенакит-берtrandитовыми метасоматитами.

Переработка флюорит-фенакит-берtrandитового концентрата (ФФБК) по серноокислотной схеме, затруднена несколькими факторами.

1. Для разрушения кристаллической решетки упорного фенакита перед стадией серноокислотного выщелачивания необходимо вводить процедуру предварительного высокотемпературного (1700 °С) сплавления концентрата с флюсами – содой, известняком.

2. Фтор-ион, находящийся в минерале флюорите, после сплавления и выщелачивания плава серной кислотой переходит в водную фазу, образуя с бериллием прочные комплексные фторсодержащие анионы (BeF_3^- , BeF_4^{2-}). На стадии осаждения $\text{Be}(\text{OH})_2$ данные анионы не разрушаются и препятствуют полному выделению бериллия в твёрдую фазу, что приводит к увеличению потерь. Увеличивается экологическая нагрузка на окружающую среду, так как сбросные пульпы после фильтрации $\text{Be}(\text{OH})_2$ направляются на шламохранилище.
3. При взаимодействии высокофтористого сырья с серной кислотой образуется большое количество газа фторсилана, после улавливания которого образуется гексафторокремниевая кислота, не имеющая дальнейшего пути реализации.

Также известны способы выщелачивания бериллия из берилловых концентратов при помощи фтористых солей: гексафторосиликата натрия (ГФСН) и растворов фторида аммония. Недостаток использования указанных реагентов заключается в больших удельных расходах фторирующих агентов, сложности аппаратного оформления и высокой коррозии аппаратуры при больших температурах и давлениях.

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 серноокислотной.

Научная новизна работы.

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 выше 554 °С.

Практическая значимость работы состоит в следующем:

1. Разработан способ получения гидроксида бериллия из флюорит-фенакит-бертрандитового 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 лабораторной и опытной апробацией разработанного способа, использованием современных химических и инструментальных методов анализа с применением сертифицированных методик и оборудования, соответствием теоретических расчетов результатам экспериментальных работ.

Апробация работы. Результаты диссертационной работы были представлены на нескольких международных и всероссийских симпозиумах и конференциях: XX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии – Екатеринбург, 2016; 1st International Academic Congress «Fundamental and Applied Studies in the Pacific and Atlantic Oceans Countries» – Japan, Tokyo, 2016; International symposium on inorganic fluorides chemistry and technology – Томск, 2014; Международная конференция «Ресурсосбережение и охрана окружающей среды при обогащении и переработке минерального сырья» (Плаксинские чтения – 2016) – Санкт-Петербург; Всероссийская научно-практическая конференция, приуроченная к 105-летию со дня рождения Б.В. Громова «Фторидные технологии в атомной промышленности. Громовские чтения» – Томск, 2014; Международная научная конференция «Полифункциональные химические материалы и технологии» – Томск, 2015; XI Всероссийская конференция «Химия фтора» (к 110-летию со дня рождения академика И.Л. Кнунянца) – Москва, 2016.

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 глав, выводов, списка цитируемой литературы (138 источников). Материал работы изложен на 142 страницах, включая 30 рисунков, 25 таблиц, 4 приложения.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы исследования, изложены цели диссертационной работы, показана научная новизна и практическая значимость, представлены основные положения, выносимые на защиту, указан личный вклад автора в исследования.

В первой главе представлен аналитический обзор работ, посвященных способам переработки бериллийсодержащих концентратов, произведенных из руд (берилловых, фенакитовых, берtrandитовых), а также способам переработки техногенных источников бериллия. По литературным данным выяснено, что наиболее распространенным способом переработки бериллийсодержащих материалов является сульфатизация активированных бериллиевых концентратов. Установлено, что, несмотря на свою отлаженность и распространенность, сернокислотная технология не является универсальной для переработки всего спектра бериллийсодержащих материалов.

На территории Российской Федерации сосредоточено около 50 % мировых запасов бериллиевой руды. Балансовые запасы бериллия учтены на 27 российских месторождениях. Основным минералом данных месторождений выступает флюорит, содержание которого в получаемых флотационных бериллиевых концентратах достигает 40 %. Переработка таких концентратов по традиционной сернокислотной схеме затруднена тем, что для вскрытия минералов необходимо применять энергоемкие стадии предварительной термической и химической активации. Кроме того, появляется необходимость в улавливании и утилизации большого количества фтористых газов. Фтор-ион, поступающий в производственный раствор, связывает бериллий в прочные комплексные соединения, препятствуя его выделению в гидроксид бериллия – основной продукт бериллиевой промышленности.

Существующие способы применения фтористых солей (гексафторсиликата натрия и раствора фторида аммония) не имеют промышленной реализации по причинам больших удельных расходов фторирующих агентов, сложности аппаратного оформления и высокой коррозии аппаратуры при больших температурах и давлениях. Кроме того, работы по извлечению бериллия в виде фтористых соединений основаны на переработке берилловых концентратов.

Сделано предположение о перспективности использования стадии гидрофторирования ФФБК в расплаве гидрофторида аммония, позволяющей разрушать алюмосиликатную матрицу бериллиевых материалов при невысоких температурах и отличающегося большей селективностью по отношению к бериллию.

Вторая глава диссертации посвящена описанию методов исследования и характеристикам исследуемых материалов. В работе использовались следующие экспериментальные методы: термогравиметрический анализ, дифференциальный термический анализ,

инфракрасная спектроскопия, атомно-эмиссионная спектроскопия и рентгенофазовый анализ.

Дифференциальный термический и термогравиметрический анализ применялся для установления механизма разложения тетрафторобериллата аммония. Анализ проводился в Научно-аналитическом центре ТПУ на совмещенном ТГА/ДСК/ДТА анализаторе марки SDT Q600 с программной обработкой данных TA Instruments Universal V4.2E.

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. Вскрытие твердых проб и перевод в жидкую форму осуществлялось с помощью микроволновой системы подготовки проб MARS 6.

Определение структурного состава продуктов и полупродуктов переработки проводилось методом инфракрасной спектроскопии с помощью Фурье-спектрометра NICOLET 6700 Thermo Electron Corporation.

Идентификация кристаллических фаз, присутствующих в исходных веществах и продуктах переработки концентрата с помощью гидрофторида аммония, проводилась с помощью рентгенофазового анализа на рентгеновском дифрактометре MiniFlex 600.

pH растворов, образующихся в ходе переработки бериллийсодержащих концентратов, измеряли с помощью pH-метра pH-410 с комбинированным pH электродом ЭСК-10306/4 в пластиковом корпусе.

В третьей главе приведены результаты исследований процесса гидрофторирования бериллиевого флюоритсодержащего концентрата 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 1. Бериллий в данном концентрате представлен двумя минералами: фенакитом (Be_2SiO_4) и берtrandитом ($\text{Be}_4[\text{Si}_2\text{O}_7](\text{OH})_2$).

Таблица 1 – 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

Ввиду отсутствия сведений о стандартных значениях термодинамических функций для реакций, приведенных в таблице 2, был проведен термодинамический расчет гидрофторирования компонентов концентрата в расплаве NH_4HF_2 . Согласно расчетам, проведенным с использованием метода Темкина-Шварцмана, все компоненты концентрата взаимодействуют с гидрофторидом аммония уже при комнатной температуре (таблица 2).

Таблица 2 – Значения термодинамических функций для реакций взаимодействия компонентов концентрата с гидрофторидом аммония

$\text{Be}_2\text{SiO}_4 + 7\text{NH}_4\text{HF}_2 \rightarrow 2(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4 + (\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6 + 4\text{H}_2\text{O}\uparrow + \text{NH}_3\uparrow$							
T, K	298	348	423	498	573	648	723
ΔG_r , кДж/моль	-157,44	-170,99	-210,34	-254,64	-290,69	-189,98	-107,64
K_p	$3,9 \cdot 10^{27}$	$4,6 \cdot 10^{25}$	$9,4 \cdot 10^{25}$	$5,1 \cdot 10^{26}$	$3,2 \cdot 10^{26}$	$2,1 \cdot 10^{15}$	$6,0 \cdot 10^7$
$\text{Be}_4[\text{Si}_2\text{O}_7](\text{OH})_2 + 14\text{NH}_4\text{HF}_2 \rightarrow 4(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4 + 2(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6 + 9\text{H}_2\text{O}\uparrow + 2\text{NH}_3\uparrow$							
T, K	298	348	423	498	573	648	723
ΔG_r , кДж/моль	-437,04	-465,37	-551,09	-648,90	-646,55	-453,13	-295,84
K_p	$4,0 \cdot 10^{76}$	$7,1 \cdot 10^{69}$	$1,1 \cdot 10^{68}$	$1,2 \cdot 10^{68}$	$8,7 \cdot 10^{58}$	$3,4 \cdot 10^{36}$	$2,4 \cdot 10^{21}$
$\text{Al}_2\text{O}_3 + 6\text{NH}_4\text{HF}_2 \rightarrow 2(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6 + 3\text{H}_2\text{O}\uparrow$							
T, K	298	348	423	498	573	648	723
ΔG_r , кДж/моль	-515,67	-517,24	-535,27	-560,01	-495,03	-399,60	-326,62
K_p	$2,4 \cdot 10^{90}$	$4,3 \cdot 10^{77}$	$1,3 \cdot 10^{66}$	$5,5 \cdot 10^{58}$	$1,3 \cdot 10^{45}$	$1,6 \cdot 10^{32}$	$4,0 \cdot 10^{23}$
$\text{Fe}_2\text{O}_3 + 6\text{NH}_4\text{HF}_2 \rightarrow 2(\text{NH}_4)_3\text{FeF}_6 + 3\text{H}_2\text{O}\uparrow$							
T, K	298	348	423	498	573	648	723
ΔG_r , кДж/моль	-32,526	-33,880	-47,706	-60,281	27,503	158,41	281,04
K_p	$5,0 \cdot 10^5$	$1,2 \cdot 10^5$	$7,8 \cdot 10^5$	$2,1 \cdot 10^6$	$3,1 \cdot 10^{-3}$	$1,7 \cdot 10^{-13}$	$5,0 \cdot 10^{-21}$
$\text{CaCO}_3 + \text{NH}_4\text{HF}_2 \rightarrow \text{CaF}_2 + \text{H}_2\text{O}\uparrow + \text{NH}_3\uparrow + \text{CO}_2\uparrow$							
T, K	298	348	423	498	573	648	723
ΔG_r , кДж/моль	-41,015	-57,643	-86,454	-115,23	-125,95	-128,10	-130,20
K_p	$1,5 \cdot 10^7$	$4,5 \cdot 10^8$	$4,7 \cdot 10^{10}$	$1,2 \cdot 10^{12}$	$3,0 \cdot 10^{11}$	$2,1 \cdot 10^{10}$	$2,6 \cdot 10^9$
$\text{SiO}_2 + 3\text{NH}_4\text{HF}_2 \rightarrow (\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6 + 2\text{H}_2\text{O}\uparrow + \text{NH}_3\uparrow$							
T, K	298	348	423	498	573	648	723
ΔG_r , кДж/моль	-66,272	-77,272	-102,15	-127,25	-101,49	-53,402	-8,620
K_p	$4,1 \cdot 10^{11}$	$4,0 \cdot 10^{11}$	$4,1 \cdot 10^{12}$	$2,2 \cdot 10^{13}$	$1,8 \cdot 10^9$	$2,0 \cdot 10^4$	$4,2 \cdot 10^0$

В результате гидрофторирования бериллийсодержащих минералов образуется тетрафторобериллат аммония, гексафторосиликат аммония, вода и аммиак. Флюорит при гидрофторировании не реагирует с NH_4HF_2 .

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

Процесс гидрофторирования компонентов концентрата является самопроизвольным. Реакции протекают необратимо. Оптимальный температурный диапазон – 200-225 °C.

В совокупности процесс гидрофторирования концентрата является экзотермическим. Суммарный тепловой эффект процесса составляет 336,1 кДж/кг при 200 °С (таблица 3).

Таблица 3 – 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

Для реализации кинетических исследований гидрофторирования бериллиевого концентрата проводился термогравиметрический анализ. Анализ осуществлялся методом непрерывного взвешивания реагирующей смеси с автоматической регистрацией массы. 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.

При проведении исследований по выщелачиванию бериллия из концентрата с использованием стехиометрического количества реагента в температурном диапазоне 160-240 °С степень фторирования бериллия не превышала 85 %. При этом не наблюдалось явной зависимости степени реагирования от температуры.

Использование избыточного над стехиометрически необходимым количества гидрофторида 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 1).

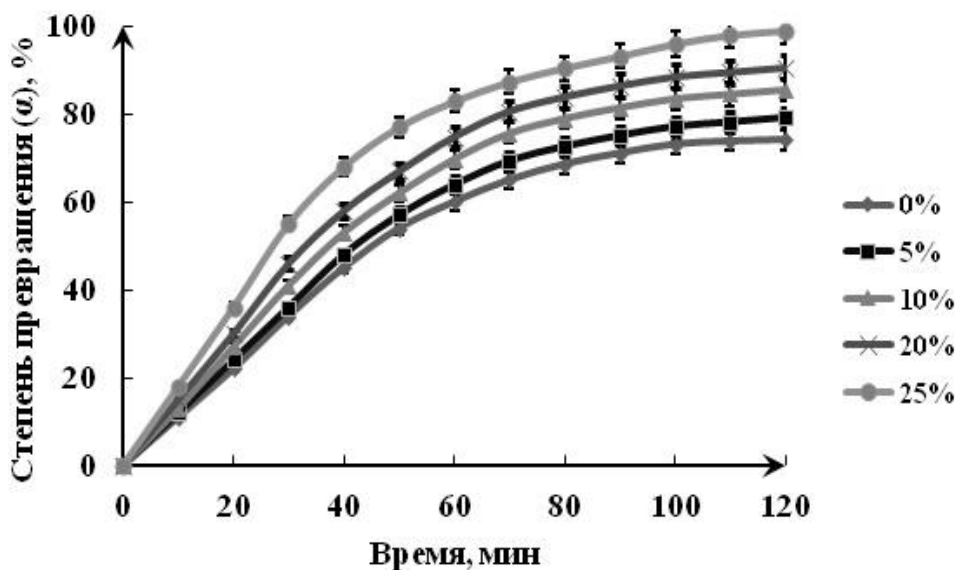


Рисунок 1 – Зависимость степени превращения от избытка NH_4HF_2 при 200 °С

Определение кинетических параметров гидрофторирования бериллиевой составляющей концентрата в расплаве гидрофторида аммония проводили при следующих условиях: исследуемый температурный диапазон – 160-240 °С, избыток NH_4HF_2 относительно стехиометрически необходимого количества – 25 %, время процесса – 120 минут (рисунок 2).

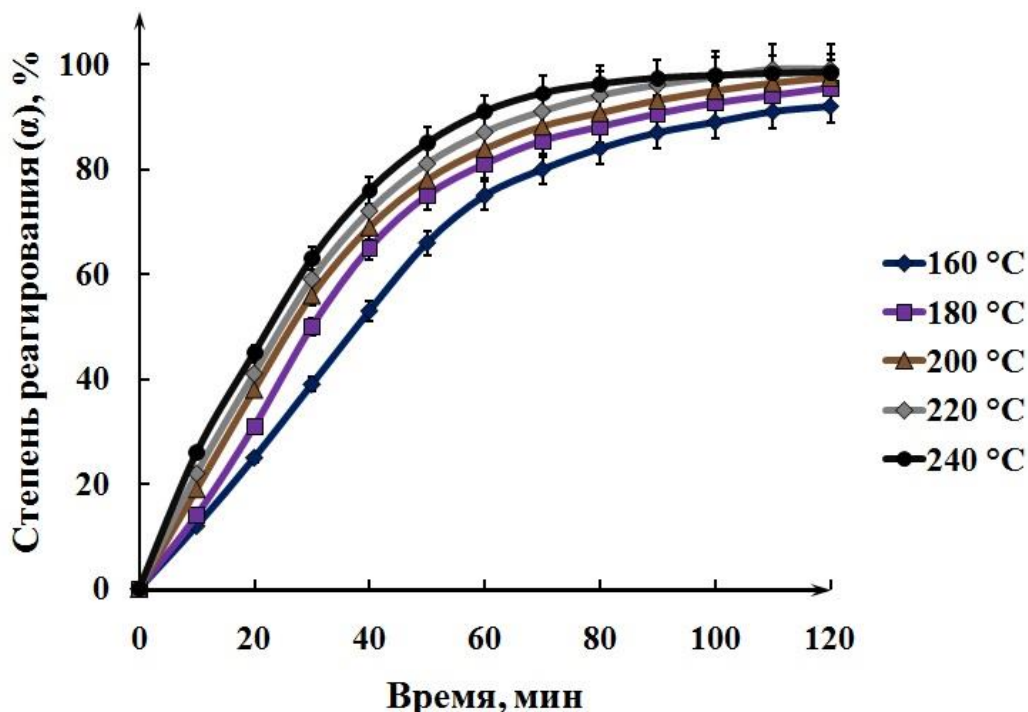


Рисунок 2 – Зависимость степени реагирования бериллиевой составляющей от времени при различных температурах

Установлено, что уже при 200 °С степень фторирования бериллия по истечению 120 мин составляла 97 %. Доверительная вероятность полученных измерений составляет 0,95.

Зависимость степени реагирования от времени для данного процесса получена с использованием значения константы скорости и энергии активации, подставленных в уравнение Аррениуса:

$$\alpha = 1 - \left(1 - \sqrt[3]{8,12 \cdot 10^{-3} \cdot \exp\left(\frac{18913 \pm 945}{RT}\right) \cdot t} \right)^3 \quad (1)$$

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.

Для дальнейших исследований и определения технологических режимов фтороаммонийной переработки высокофтористых бериллиевых концентратов была создана специальная лабораторная установка. Установка состояла из печи фторирования концентрата, абсорбера для улавливания пыли и продукционных газов, емкостей с перемешивающими устройствами, нутч-

фильтров, кристаллизаторов, печей для сушки и разложения тетрафторобериллата аммония.

Был проведен процесс гидрофторирования бериллиевого концентрата в динамических условиях с использованием лабораторной барабанной вращающейся печи с электрическим нагревом (рисунок 2). Габаритные размеры печи – 1495×530×730 мм, объем реторты – 30 л, частота вращения реторты – 60 об/мин.

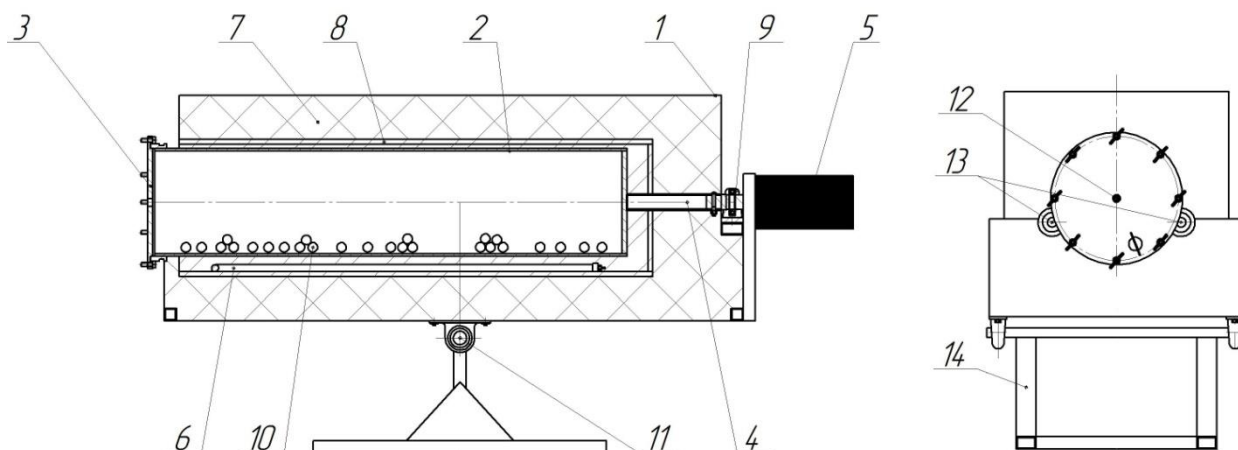


Рисунок 2 – Барабанная вращающаяся печь фторирования

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 (шары); 11 – опора печи; 12 – патрубок отвода газов; 13 – передние опоры реторты; 14 – опорная рама печи

Использование барабанной печи с мелящими телами в процессе 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 %.

Осуществление процесса при постоянном перемешивании и истирании за счет вращения печи и движения мелящих тел позволило интенсифицировать процесс – сократить время для полного протекания гидрофторирования бериллиевой составляющей и уменьшить избыток фторирующего реагента.

Продукт гидрофторирования бериллиевого концентрат растворяли в воде. Содержание основных элементов в растворе составляло, мг/л: Be – 5150; Fe – 228,5; Al – 24,5; Ca – 32,1; Si – 12950.

К раствору тетрафторобериллата аммония для очистки от примесей в результате гидролиза при повышенном уровне pH добавляли раствор 25 %-ного аммиака при 25 °С. Изначальный pH раствора был равен 5,2, щелочность раствора повышали до pH = 11. Наиболее полное осаждение примесей наблюдали в диапазоне pH = 8-9 (рисунок 3 и 4).

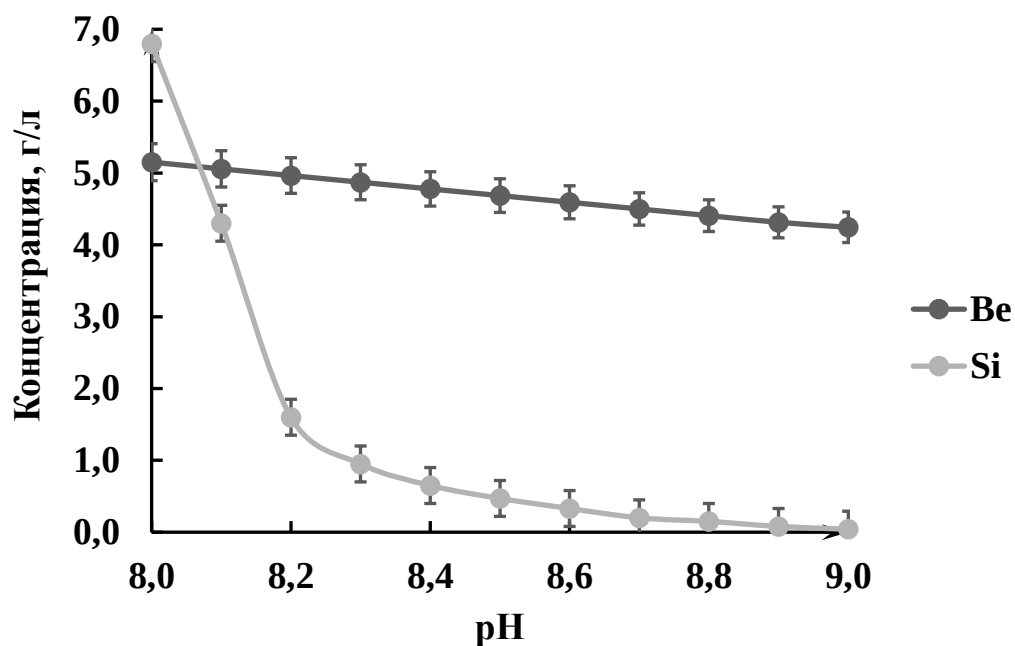


Рисунок 3 – Зависимость концентрации Be и Si в диапазоне pH = 8,0-9,0

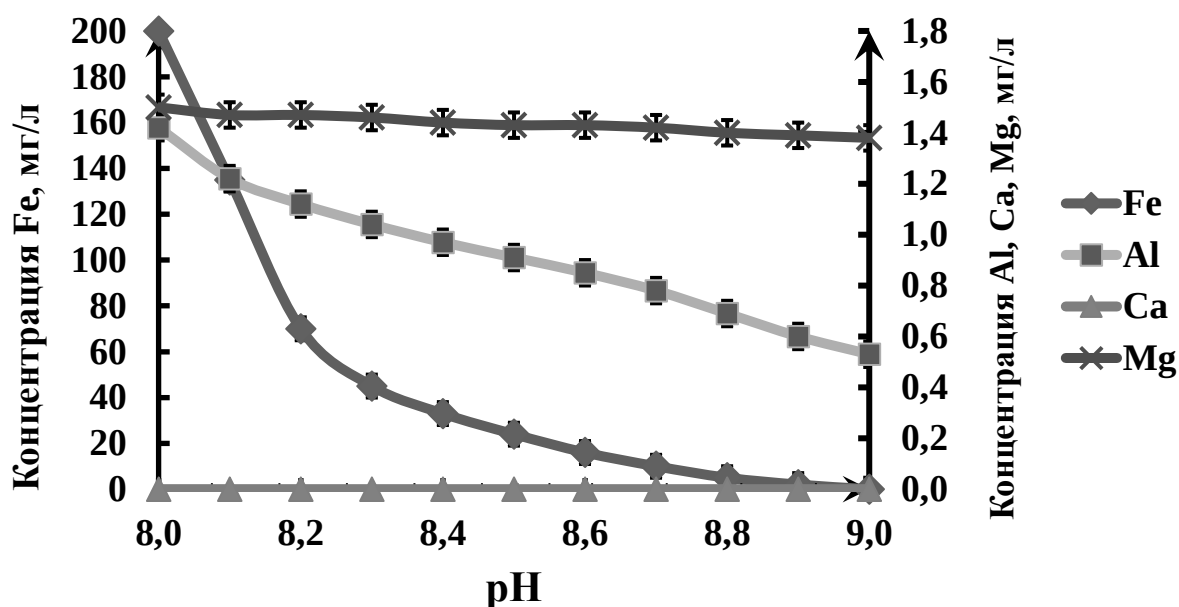


Рисунок 4 – Зависимость концентрации Fe, Al, Ca, Mg в диапазоне pH = 8,0-9,0

Установлено, что эффективное удаление примесей без осаждения бериллия протекало 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 °С с помощью $(\text{NH}_4)\text{OH}$ очищен на 97-98 % от кремния и железа – основных примесей. Полной очистки от алюминия и магния не происходило. Степень гидролиза бериллия в данных условиях не превышала 0,5 %.

Значительное количество бериллия сорбировалось 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.

Изучено влияние температуры на процесс осаждения бериллия и примесей раствором аммиака. Повышение температуры осаждения до 65 °С увеличивало степень гидролиза бериллия от 0,5 % при 25 °С до 1,4 % при 65 °С. Зависимость степени осаждения каждой примеси от температуры индивидуальна. Наилучший результат по удалению при 25 °С показывал 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 происходило. Примеси меди, никеля, хрома, титана, молибдена и марганца поступали в производственный раствор бериллия вследствие коррозии лабораторной установки (печи фторирования, нутч-фильтров), соединительной и запорной арматуры.

Для удаления примесей цветных металлов из раствора тетрафторобериллата аммония предложено ввести стадию сорбции примесей на активированном угле. В раствор $(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$, содержащий Be – 5111,7; Fe – 2,38; Al – 1,764; Si – 188,4; Mg – 4,30; Cr – 15,14; Cu – 6,98; Mn – 30,16; Mo – 12,24; Ni – 343,0; Ti – 133,1 мг/л добавляли следующие количества 12 %-ного раствора диметилдитиокарбамата натрия (ДМДКН): 25 % относительно стехиометрически необходимого количества, 50 % от стехиометрического количества, стехиометрическое количество, 25 %-ный и 50 %-ный избыток. При этом образовывались карбаматы цветных металлов. В раствор 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.

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 наблюдалось, при этом снижалась концентрация бериллия в растворе, что являлось не допустимым.

После упаривания очищенного раствора получены кристаллы тетрафторобериллата аммония с содержанием бериллия 7,04 % (таблица 4).

Таблица 4 – Химический состав кристаллов ТФБА

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 более глубокой очистки кристаллов тетрафторобериллата аммония использован метод перекристаллизации с добавлением соды. Данный метод позволяет перевести оставшееся количество цветных металлов в

труднорастворимые криолиты (натриевые фторсодержащие комплексные соединения металлов) и удалить их на стадии растворения ТФБА. В раствор тетрафторобериллата аммония, очищенным аммиачным осаждением и 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 (соотношение Т:Ж = 1:1), в которую вводили избыточное количество гидрофторида аммония до установления соотношения $\text{Be:F} = 1:5$. Образующийся раствор фильтровали и вновь упаривали 80 % объема.

Наиболее полное удаление примесей происходило при добавлении 0,10 моль соды на моль бериллия в растворе. Полученные кристаллы тетрафторобериллата аммония содержали 7,68 % бериллия (таблица 5).

Таблица 5 – Химический состав кристаллов ТФБА, очищенных перекристаллизацией

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

Четвертая глава диссертации посвящена получению фторида и гидроксида бериллия из $(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$ и разработке принципиальной технологической схемы фтороаммонийного способа переработки высокофтористого бериллийсодержащего сырья

Изучен механизм термической диссоциации $(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$ до BeF_2 . Термогравиметрический и дифференциально-термический анализ тетрафторобериллата аммония проводили в атмосфере инертного газа – аргона (рисунок 5).

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

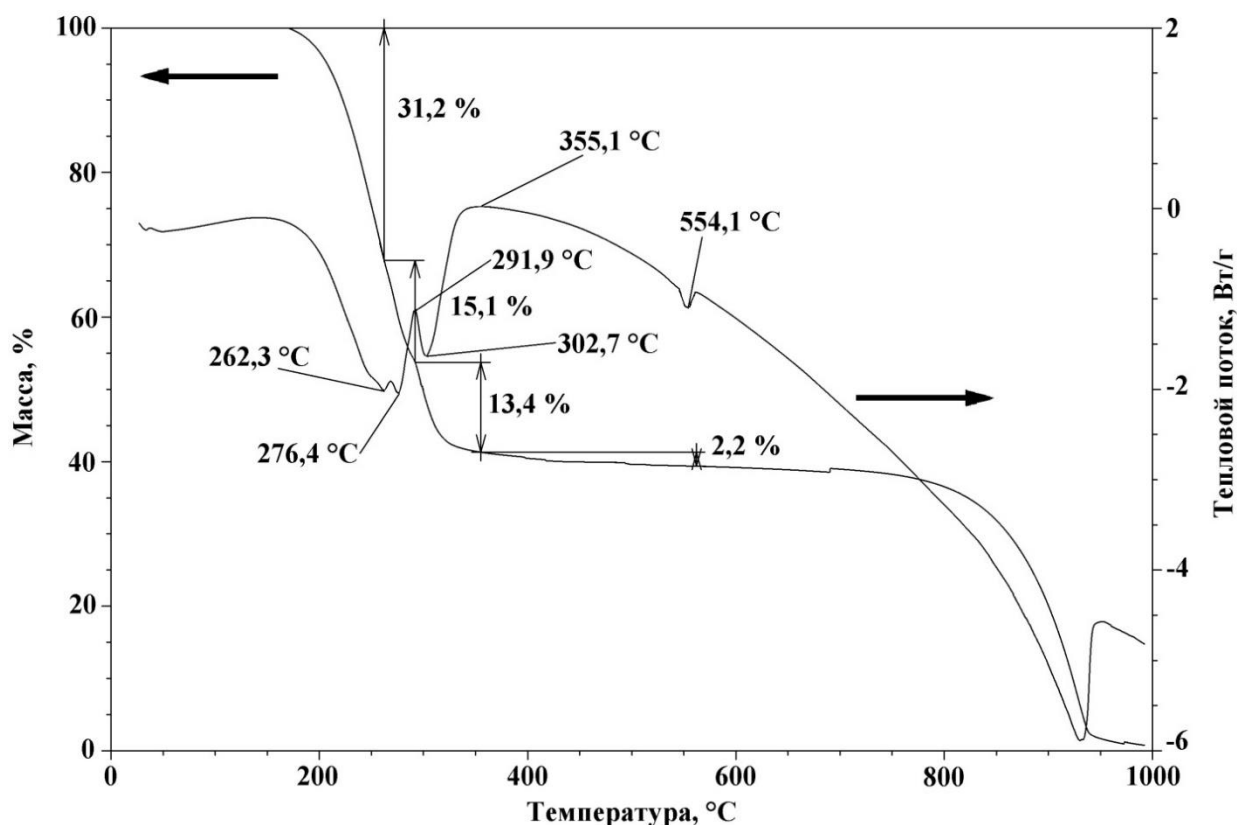


Рисунок 5 – Термограмма разложения $(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$ в атмосфере аргона

Последовательность стадий термической диссоциации можно представить следующим образом (таблица 6).

Таблица 6 – 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	$\text{NH}_4\text{Be}_2\text{F}_5 = 2\text{BeF}_2 \cdot 0,1\text{NH}_4\text{F} + 0,9 \text{NH}_4\text{F}$
355-554 °C	$2\text{BeF}_2 \cdot 0,1\text{NH}_4\text{F} = 2\text{BeF}_2 + 0,1 \text{NH}_4\text{F}$

Методом инфракрасной спектроскопии и рентгенофазовым анализом было подтверждено, что образцы, прокаленные в лабораторной шахтной печи при температурах ниже 550 °C, имели в своем составе характерные линии, указывающие на наличие фторида аммония (рисунок 6).

На ИК-спектре образца, полученного при 400 °C 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} . Продукт термической диссоциации при 400 °C состоит из сложного фторсодержащего соединения бериллия. На ИК-спектре образца, полученного при 550 °C, линии, характерные для NH_4^+ или связи катиона аммония и фторид-иона, отсутствуют.

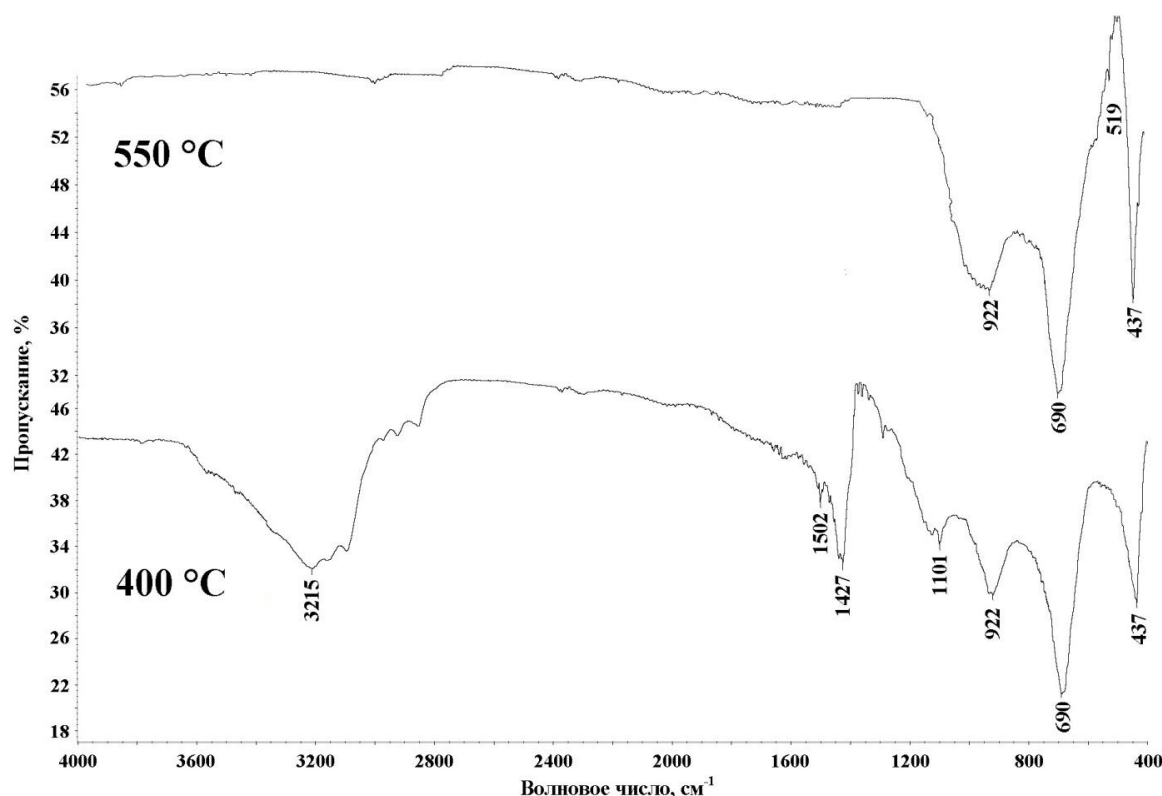
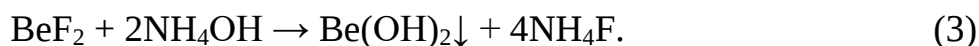
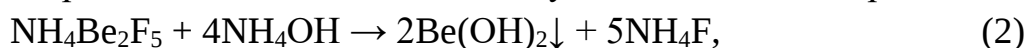


Рисунок 6 – ИК-спектрограммы продуктов разложения $(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$ при 400 и 550 °C

Согласно результатам рентгенофазового анализа продуктом термической диссоциации $(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$ при 400 °C является пентафтордибериллат аммония $(\text{NH}_4\text{Be}_2\text{F}_5)$, при 550 °C – фторид бериллия (BeF_2).

Установлена возможность выделения гидроксида бериллия из растворов $\text{NH}_4\text{Be}_2\text{F}_5$ и BeF_2 с помощью концентрированного раствора аммиака. Использование в качестве осадителя именно аммиака обусловлено тем, что другие осадители (NaOH , Na_2CO_3 и т.д.) вносят примеси катионов металлов, что пагубно сказывается на чистоте осаждаемого $\text{Be}(\text{OH})_2$.

В основе процесса осаждения лежат следующие химические реакции:



Эксперименты проводились при 25 °C, концентрация бериллия в исследуемых растворах составляла 36 г/л (таблица 7).

В результате исследований не удалось полностью выделить гидроксид бериллия из фторсодержащих растворов. Выход BeO составил при использовании раствора соединения $\text{NH}_4\text{Be}_2\text{F}_5$ – 58,9 %, при использовании BeF_2 – 88,6 %, при выделении из раствора BeF_2 с использованием затравки из $\text{Be}(\text{OH})_2$ в количестве 1 г/л – 91,7 %.

Таблица 7 – Выход оксида бериллия при различных 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

Увеличение степени выделения гидроксида бериллия связано с тем, что при повышении температуры прокалки ТФБА в продукте разложения снижалось 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 позволяло повысить извлечение $\text{Be}(\text{OH})_2$.

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 повышении температуры осаждения интенсифицируется обратная реакция фторирования гидроксида бериллия. Выход $\text{Be}(\text{OH})_2$ резко снижается.

Синтезированный осажденный гидроксид бериллия после сушки по наличию примесных металлов соответствует $\text{Be}(\text{OH})_2$ сорта Б (таблица 8).

Таблица 8 – 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

Разработана принципиальная технологическая схема фтороаммонийного способа переработки бериллийсодержащего сырья (рисунок 7).

Технологическая схема включает в себя следующие стадии: гидрофторирование концентрата, абсорбция газообразных продуктов фторирования, водное выщелачивание бериллия, отделение нерастворимого остатка, очистка раствора бериллия от примесей осаждением под действием раствора аммиака и сорбцией на активированном угле, перекристаллизация $(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$ с добавлением соды, термическое разложение тетрафторобериллата аммония, растворение фторида бериллия, осаждение $\text{Be}(\text{OH})_2$ в результате добавление раствора аммиака, фильтрация $\text{Be}(\text{OH})_2$.

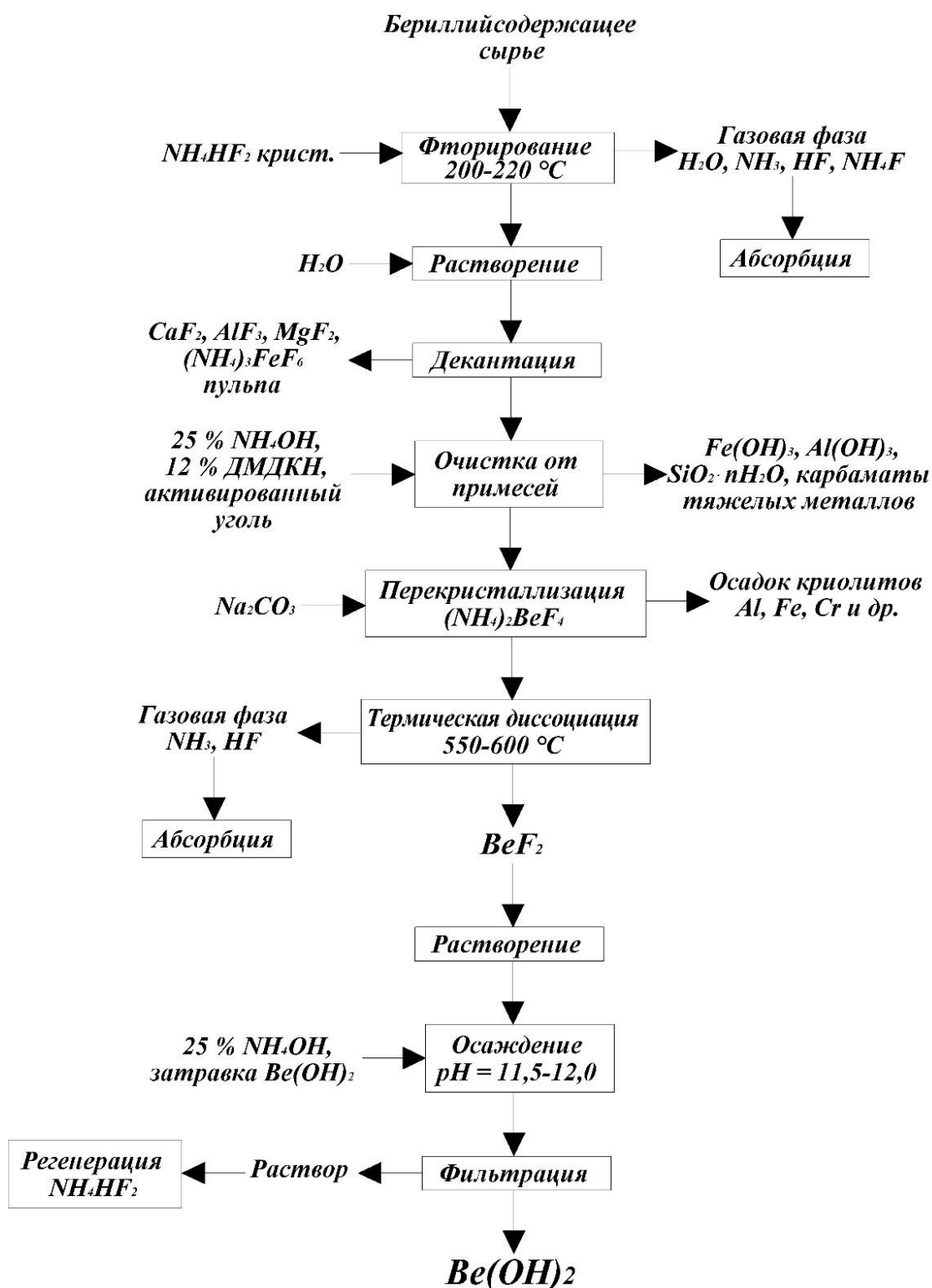


Рисунок 7 – Технологическая схема переработки флюорит-фенакит-берtrandитового концентрата

Аппаратурная схема переработки бериллийсодержащего сырья фтороаммонинным способом (рисунок 8) разработана с учетом опыта работы с фтористыми солями бериллия на основе стандартных аппаратов, используемых в химической промышленности.

Концентрат и NH_4HF_2 поступают, соответственно, в бункеры А-2 и А-1. Реакционная смесь дозатором А-3 подается в печь А-4, где происходит гидрофторирование концентрата. Фторированный продукт ссыпается в А-7, куда подается вода. Образующаяся пульпа поступает на пресс-фильтр А-8, где происходит отделение продукционного раствора от нерастворимого остатка. Далее раствор бериллия поступает в аппарат А-9, куда подают 25 %-ный раствор аммиака. Образующаяся пульпа поступает в аппарат А-10, куда подают раствор ДМДКН и активированный уголь. Далее пульпа поступает в аппарат А-11, осадок смеси примесей и активированный уголь отделяют от продукционного раствора. Осветленный раствор поступает в аппарат А-12, куда подают соду в количестве 0,1 моль на моль бериллия. Раствор направляют на упаривание в аппарат А-13. Полученную пульпу центрифугируют с помощью А-14. Маточный раствор направляют на стадию регенерации NH_4HF_2 , твердый продукт направляют на растворение в А-15, куда также добавляют гидрофторид аммония и воду для установления соотношения $\text{Be:F} = 1:5$. Суспензию фильтруют с помощью А-16. Продукционный раствор упаривают в аппарате А-17. Образующуюся пульпу разделяют при помощи центрифуги А-18. Маточный раствор направляют на стадию регенерации NH_4HF_2 . Очищенные кристаллы поступают в бункер А-19, дозатором А-20 кристаллы $(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$ подаются в печь А-21, где происходит термическое разложение тетрафторобериллата аммония до фторида бериллия. Фторид бериллия растворяют в воде в аппарате А-24. Раствор поступает в каскад аппаратов А-25 и А-26, куда подают раствор аммиака. Образующуюся пульпу гидроксида бериллия направляют на центрифугирование в аппарат А-27. Фугат направляют на стадию регенерации гидрофторида аммония. Твердый остаток, удаляемый с центрифуги А-27, является конечным продуктом переработки – гидроксидом бериллия ($\text{Be}(\text{OH})_2$).

Заключительным этапом исследований являлся расчет технологической себестоимости гидроксида бериллия по фтороаммонийному способу и в сравнении с существующей серноокислотной технологией производства $\text{Be}(\text{OH})_2$.

Для расчета технологической себестоимости был составлен материальный баланс фтороаммонийной переработки бериллийсодержащего сырья. 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 МВт·час в пересчёте на электричество.

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 9.

Таблица 9 – Расчет технологической себестоимости $\text{Be}(\text{OH})_2$

Статьи расходов	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, МВт·час	14,70	1258	62,20	4227
2. Реагенты, т	14,24	5293	0,77	815
3. Сырье, т	6,40	5568	6,27	5455
4. Оплата труда	-	2880	-	2880
5. Обслуживание оборудования	-	450	-	450
6. Накладные расходы	-	1316	-	1315
7. Административные расходы	-	576	-	576
Себестоимость, \$/т		17 341		15 718

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

На основании проведенных расчетов, исследований и созданной технологической схемы разработан «Временный технологический регламент получения бериллия гидроокиси № К43-01.03-2016-ВТР». Технологическая документация передана промышленному партнеру согласно Акту передачи от технологии от 18.05.2016 г.

ВЫВОДЫ

1. Результатами 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 $\text{Be}:\text{F} = 1:5$.

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-бертрандитового 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 ОСНОВНЫХ ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи:

1. А.Н. Дьяченко, Р.И. Крайденко, **Малютин Л.Н.**, И.В. Петлин Процесс выщелачивания бериллия из фенакит-берtrandитового концентрата с помощью гидрофторида аммония // Ползуновский вестник, 3 (2017) 86-90. (ВАК)
2. R.I. Kraydenko, A.N. Dyachenko, **Malyutin L.N.**, I.V. Petlin The mechanism for production of beryllium fluoride from the product of ammonium fluoride processing of beryllium-containing raw material // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 135 (2016) [012021, 7 p.]. (Scopus)
3. A.N. Dyachenko, R.I. Kraydenko, **Malyutin L.N.**, I.V. Petlin The Research of $(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$ Solution Purification Effectiveness // Procedia Engineering, 152 (2016) 51-58. (Scopus)
4. A.N. Dyachenko, R.I. Kraydenko, **Malyutin L.N.**, I.V. Petlin The study of the process of alkaline precipitation purification of solutions from silicon macroscales in the ammonium-fluoride processing of beryllium-containing materials // MATEC Web of Conferences, 85 (2016) [01009, 6 p.]. (Scopus)
5. А.Н. Дьяченко, Р.И. Крайденко, **Л.Н. Малютин**, И.В. Петлин, Ю.А. Захарова, О.И. Мишукова Исследование способа вскрытия редкометалльного минерального сырья борной кислотой // Ползуновский вестник, 3 (2017) 115-120. (ВАК)

Патенты на изобретения:

1. Способ получения металлического бериллия: пат. 2599478. Рос. Федерация: С22В 35/00 (2006.01) / Дьяченко А.Н., Крайденко Р.И., **Малютин Л.Н.**, Нечаев Ю.Ю.; заявитель и патентообладатель: ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет». – № 2015110364/02; заявл. 23.03.15; опубл. 10.10.16, Бюл. № 28 – 8 с. (ВАК)
2. Способ получения металлического бериллия: пат. 2613267. Рос. Федерация: С22В 35/00 (2006.01); С22В 5/04 (2006.01) / Дьяченко А.Н., Крайденко Р.И., **Малютин Л.Н.**, Петлин И.В.; заявитель и патентообладатель: ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет». – № 2015148179; заявл. 09.11.15; опубл. 15.03.17, Бюл. № 8 – 6 с. (ВАК)
3. Способ получения оксида бериллия и металлического бериллия: пат. 2624749. Рос. Федерация: С22В 35/00 (2006.01); С22В 7/00 (2006.01); С22В 3/04 (2006.01); С22В 3/20 (2006.01); С22В 3/02 (2006.01) / Дьяченко А.Н., Крайденко Р.И., **Малютин Л.Н.**, Нечаев Ю.Ю., Петлин И.В.; заявитель и патентообладатель: ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет». – № 2015151403; заявл. 01.12.15; опубл. 06.07.17, Бюл. № 19 – 10 с. (ВАК)