



ТВЕРЖДАЮ

Проректор по науке

РХТУ им. Д.И. Менделеева, д.х.н.

А.А. Щербина

2019 г.

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

на диссертационную работу Малютина Льва Николаевича

«Способ получения гидроксида бериллия из флюорит-фенакит-берtrandитового концентрата с использованием гидрофторида аммония»,
представленную на соискание ученой степени кандидата технических наук
по специальности 05.16.02 – Metallurgy of black, colored and rare metals

Актуальность темы диссертационного исследования

К настоящему моменту на территории Российской Федерации полностью остановлена добыча бериллиевых руд и их обогащение. Предприятия по переработке бериллиевой руды и получению первичной бериллиевой продукции (гидроксида бериллия) также отсутствуют. Единственным предприятием, обеспечивающим нужды РФ в бериллиевых материалах, является АО «Ульбинский металлургический завод» (Казахстан). Как следствие, ввиду отсутствия собственных промышленных мощностей, уровень и масштаб научных изысканий в сфере химии, технологии и металлургии бериллия ограничивается небольшими, лабораторными исследовательскими работами.

Бериллий основное применение имеет в качестве легирующей добавки для различных сплавов специального назначения на основе меди, алюминия, никеля, магния. Также востребован металлический бериллий и оксид бериллия. Основными отраслями промышленности, потребляющими бериллиевые материалы, являются оборонная и атомная промышленность, авиа- и ракетостроение, электро- и приборостроение. Общая ежегодная мировая потребность в бериллии в пересчете на металл не превышает 250-300 т, тем не менее заменить токсичный и дорогой металл на более дешевые аналоги (алюминий, магний, графит) в некоторых сферах невозможно.

Российские недра содержат до 50 % мировых запасов бериллия. Кроме месторождений, где бериллий представлен минералом бериллом – исторически основным источником бериллия для мировой промышленности, на территории

РФ присутствуют фенакитовые и берtrandитовые месторождения. В виду истощения месторождений и упорности берилла гидрометаллургическая переработка альтернативных минеральных источников (берtrandитовых и фенакитовых) является основным направлением современной промышленности. Используемый промышленностью способ переработки берилловых концентратов с помощью серной кислоты требует значительной модернизации для адаптации его к переработке берtrandитовых и фенакитовых концентратов, ввиду разности минералогического и химического состава. Так фенакит-берtrandитовый концентрат Ермаковского месторождения содержит от 20 до 30 % флюорита (фторида кальция). При взаимодействии флюорита с серной кислотой образуется большое количество газообразных фторсодержащих соединений, которые необходимо улавливать и утилизировать; растет расход серной кислоты, снижается срок службы оборудования из-за высокой коррозионной активности смеси серной кислоты и фтористых соединений (HF , SiF_4). Кроме этого, при попадании фтора в раствор сульфата бериллия на дальнейших стадиях гидрометаллургического передела, происходит снижение выхода по гидроксиду бериллия и увеличение концентрации токсичного бериллия в сбросных пульпах, что требует дополнительных мер по очистке промышленных стоков.

Таким образом, диссертационная работа Малютина Л.Н., направленная на изучение и разработку альтернативных способов освоения отечественной сырьевой базы бериллия является актуальной, перспективной и практически значимой. Помимо этого, актуальность работы подтверждается тем фактом, что диссертационная работа была выполнена в рамках Государственного контракта № 13411.0924800.05.022 с Министерством промышленности и торговли РФ от 18.11.2013 г. на проведение научно-исследовательской и опытно-конструкторской работы по теме: «Разработка промышленной технологии переработки руд редких металлов по программе БЕРЛИТ (бериллий, литий) для получения редких металлов высокой чистоты».

Структура и основное содержание диссертации

Диссертационная работа состоит из введения, 4 глав, выводов по проведенной работе, списка использованной литературы (138 источников). Материал диссертационной работы изложен на 142 страницах, содержит 30 рисунков, 25 таблиц и приложение на 12 листах.

Во введении соискатель аргументировано обосновывает актуальность работы, формулирует ее цель и задачи, отмечает научную и практическую значимость, приводит положения, выносимые на защиту.

В первой главе приведен обзор информационных источников, посвященных способам и методам переработки бериллиевых материалов (руд, концентратов, отходов) с целью получения гидроксида бериллия и металлического бериллия. Дана исчерпывающая информация по сферам применения бериллия в различных отраслях промышленности, приведены данные маркетинговых исследований по структуре рынка бериллия, ретроспективы производства и потребления. Приведены детальные сведения по минеральной и сырьевой базе бериллия в Российской Федерации, информация о способах и методах обогащения бериллийсодержащей руды. Кроме того, автором в первой главе сформулирована научная проблема, цель и задачи диссертационной работы.

Во второй главе приведен перечень используемого в работе сырья, материалов и реактивов. Также приведено описание аналитических методов, применяемых для исследования химических взаимодействий и получаемых соединений, таких как: термический и дифференциально-термический анализ (ТГА, ДТА), инфракрасная спектроскопия (ИК), атомно-эмиссионная спектроскопия (АЭС), рентгенофазовый анализ (РФА).

Третья глава посвящена изучению способа выделения бериллия из флюорит-фенакит-берtrandитового концентрата при помощи гидрофторида аммония (NH_4HF_2) с целью получения комплексной бериллиевой соли – тетрафторобериллата аммония $(\text{NH}_4)_2[\text{BeF}_4]$. Проведен термодинамический расчет, подтверждающий возможность и необратимость химических взаимодействий компонентов бериллийсодержащего концентрата с NH_4HF_2 . Описаны кинетические характеристики взаимодействия гидрофторида аммония с бериллиевым концентратом. В статическом режиме были определены условия для достижения 99%-ой экстракции бериллия. Установлено, что лимитирующей стадией процесса является диффузия фторирующего агента к поверхности реагирования, на основании чего предложен способ интенсификации процесса – удаление слоя образующегося продукта путем перемешивания и размалывания. Для подтверждения этого положения Малютиным Л.Н. была разработана и собрана лабораторная барабанная печь, где были проведены испытания в динамическом режиме. По результатам испытаний установлены оптимальные режимы гидрофторирования концентрата в расплаве NH_4HF_2 .

Автор разработал методику очистки тетрафторобериллата аммония как от примесей, содержащихся непосредственно в концентрате, так и от продуктов коррозии лабораторной установки. Предложенная последовательность удаления примесей включает следующие стадии: водное выщелачивание продукта спекания, осаждение основной части примесей при высоких значениях pH 25%-ным раствором аммиака, сорбцию на активированном угле и перекристаллизацию с добавлением соды.

Четвертая глава посвящена исследованию способа получения гидроксида бериллия из комплексной бериллиевой соли – $(\text{NH}_4)_2[\text{BeF}_4]$. Автор, ссылаясь на литературные источники, утверждает, что прямым гидролизом тетрафторбериллат-аниона невозможно выделить гидроксид бериллия при высоких значениях pH. Поэтому, необходимо вводить стадию декомпозиции комплексной соли бериллия для удаления избыточного фторида аммония. В результате изучения механизма декомпозиции методами ТГА/ДТА идентифицировано нестехиометрическое соединение фторидов бериллия и аммония $(2\text{BeF}_2 \cdot 0,1\text{NH}_4\text{F})$ в температурном диапазоне 292-554°C. При использовании продукта разложения комплексного фторида бериллия под воздействием 25 %-го раствора аммиака и введении затравки удалось выделить гидроксид бериллия, обладающего характеристиками, схожими с гидрооксидом, получаемым на промышленном предприятии.

В диссертационной работе автор приводит разработанную технологическую и аппаратурную схему процесса гидрометаллургической переработки фенакит-берtrandитового концентрата с получением гидроксида бериллия. Основное преимущество разработанного способа – возможность регенерации фторирующего реагента NH_4HF_2 . С учетом данного обстоятельства приведен расчет «технологической себестоимости» гидроксида бериллия по предлагаемому способу и по используемой в промышленности сернокислотной схеме. Согласно расчету, при использовании технологического передела, разработанного автором диссертации, можно снизить себестоимость продукции на 9 %. В заключении подведены итоги проделанной работы и сформулированы общие выводы по всей диссертационной работе.

Научная новизна диссертационного исследования

В диссертационной работе Малютина Л.Н. получен ряд оригинальных научных результатов, необходимых для дальнейшего развития химии бериллия, понимания механизма взаимодействия бериллиевых материалов с

фторсодержащими соединениями и механизма их декомпозиции. К наиболее значимым новым научным результатам можно отнести:

1. На основании расчета термодинамических функций взаимодействия компонентов бериллиевого концентрата 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

Практическая значимость диссертационной работы Малютина Л.Н. состоит в разработке способа гидрометаллургической переработки флюорит-фенакит-берtrandитового сырья с помощью гидрофторида аммония с целью получения гидроксида бериллия. Автором разработана аппаратурно-технологическая схема с применением типовых аппаратов химической промышленности и приведен предварительный расчет «технологической себестоимости». Данная информация необходима для формирования первичного технико-экономического обоснования проекта.

Результаты исследований легли в основу трех изобретений, подтвержденных патентами РФ (№ 2599478, № 2613267, 2624749). На основании результатов проведенных исследований и созданной технологической схемы разработан «Временный технологический регламент получения бериллия гидроокиси № К43-01.03-2016-ВТР». Технологическая документация передана промышленному партнеру, о чем свидетельствует «Акт передачи технологии», представленный в приложении на стр.137-139.

Достоверность результатов и обоснованность выводов

Достоверность результатов и обоснованность выводов автора не вызывают сомнений. Для проведения исследований были использованы современное сертифицированное оборудование, оригинальные и взаимодополняющие методики, соответствующие современному научному уровню. Основные выводы диссертации обоснованы и логически вытекают из содержания работы. Сформулированные положения, выводы и рекомендации не противоречат опубликованным литературным данным.

Результаты работы могут быть рекомендованы для изучения и внедрения в научных и образовательных организациях: СПбГУ, НИТУ МИСиС, УрФУ имени первого президента России Б.Н. Ельцина, АО «ВНИИХТ», АО «ГИРЕДМЕТ» ГНЦ РФ и др.

Аннотация полностью отражает содержание диссертации. Основное содержание диссертации опубликовано в 5 статьях: 3 статьях в журналах, индексируемых базами данных Scopus, 2 статьях, в журналах, входящих в перечень рекомендованных ВАК. По результатам работы получено 3 патента на изобретение. Результаты доложены на 15 Международных и Всероссийских конференциях.

По диссертационной работе можно сделать следующие замечания.

1. Раздел 1.3 литературного обзора «Производство бериллиевых концентратов» можно было без ущерба для работы сократить.
2. Раздел 3.2. Не понятно, какой дисперсный состав имеет продукт взаимодействия гидрофторида аммония и бериллиевого концентрата? Нет сведений о том, как на дисперсный состав повлияло использование барабанной вращающейся печи с мелющими телами и исследовал ли автор влияние дисперсного состава на полноту выщелачивания бериллия при дальнейшей гидрометаллургической переработке?
3. Раздел 4.1. Автор приводит механизм термической диссоциации тетрафторобериллата аммония, при этом термогравиметрические исследования проводились в атмосфере аргона. Существуют сомнения в возможности масштабирования данной стадии для промышленного производства, так как использование инертных газов негативно повлияет на себестоимость продукции. Не ясным остается поведение фтористых солей бериллия при повышенных температурах в атмосфере воздуха.

4. Трудно представить, что только на основании лабораторной проработки отдельных процессов предлагаемой технологической схемы возможно составить «Временный технологический регламент», а также прикинуть (более точный расчет возможен только на основании данных, полученных в результате хотя бы укрупненных лабораторных испытаний целиком всей схемы, а не отдельных ее стадий) величину, которую автор называет то «технологической себестоимостью», то просто «себестоимостью», стр. 107-108. Кстати, а в чем разница и откуда возник термин «технологическая себестоимость»? Кроме того, «стоимость», стр.110, 1 тонны $\text{Be}(\text{OH})_2$ по старой, сернокислотной «технологии» (лучше «способу») составляет 17 340 долл. США, а по предлагаемой фтороаммонийной схеме – 15 718 долл. США. Разница вряд ли значимая.
5. Регулировать pH раствора с помощью 25%-ного раствора аммиака с точностью до 0,1 единицы pH (см., например, стр. 100) весьма затруднительно, из-за неизбежных местных значительных флюктуаций pH.
6. Неясна суть результатов, представленных в табл. 23, стр. 101. Кажется, совершенно неправомерным сложение процентов осаждения бериллия из раствора в процессе последовательного повышения pH одной и той же порции раствора и отфильтровывания образовавшегося осадка. Напрашивается вопрос: если сразу повысить pH раствора № 1 ($\text{NH}_4\text{Be}_2\text{F}_5$) до 11 – в осадок перейдет 58,9 % исходного бериллия? И почему pH в этом же опыте не поднимали выше 11?
7. Все три патента из списка опубликованных работ – на способ получения металлического бериллия. В то же время в работе нет раздела, посвященного получению металла.
8. В работе много неудачных выражений и неоднозначных терминов. Стр. 14-15. «Из металлического бериллия производят: ...производство медицинских изотопов». Это не совсем по-русски. Стр.76. «Уровень pH раствора...». Стр. 80 «... достижения очередной единицы уровня pH». Стр. 85, 87 «... изначального количества» (По В. Далю «изначальная сила – сам Бог». А изначальное количество – это что? (или кто?). Во втором абзаце текста на стр. 87 словосочетание «В результате...» использовано 4 раза. Согласно Большому Российскому энциклопедическому словарю (БРЭС), флюс (металлургический) – материал, вводимый в шихту для образования шлака с заданными физическими и химическими свойствами. Применение этого термина в контексте диссертации, стр. 48, неправомерно.

9. Стр. 90. Выражение «натриевых комплексов тяжелых металлов – криолитов» вызывает много вопросов. Как образуются натриевые комплексы (натрий не является комплексообразователем)? Существует ли собирательное понятие криолиты? Согласно БРЭС «криолит – минерал подкласса фторидов $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$ ». Его лучше называть натрий-алюминиевый фторид, а никак не натриевый комплекс.

Тем не менее, указанные замечания не снижают теоретической и практической значимости выполненной Малютиным Л.Н. диссертационной работы, а полученные результаты соответствуют поставленной цели.

Заключение

Диссертационная работа Малютина Л.Н. «Способ получения гидроксида бериллия из флюорит-фенакит-берtrandитового концентрата с использованием гидрофторида аммония» представляет собой научно-квалификационную работу, в которой изложены научно обоснованные технологические решения задачи, имеющей существенное значение для промышленности цветных и редких металлов, и по своему содержанию соответствует паспорту научной специальности 05.16.02 - Metallургия черных, цветных и редких металлов в части формулы специальности «Исследование и разработка технологий получения металлов и сплавов» и области исследования «Гидрометаллургические процессы и агрегаты».

По актуальности, новизне, практической значимости диссертация соответствует требованиям «Положения о присуждении учёных степеней», утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 года № 842 (с изменениями и дополнениями), предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук, а ее автор, **Малютин Лев Николаевич**, заслуживает присуждения ему учёной степени кандидата технических наук по специальности 05.16.02 – Metallургия черных, цветных и редких металлов.

Отзыв рассмотрен, обсужден и одобрен на заседании кафедры технологии редких элементов и наноматериалов на их основе Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева» 3 сентября 2019 года, протокол № 1.

Отзыв подготовлен заведующим кафедрой технологии редких элементов и наноматериалов на их основе Федерального государственного бюджетного

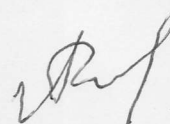
образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», доктором химических наук, профессором Степановым Сергеем Илларионовичем и профессором кафедры технологии редких элементов и наноматериалов на их основе, доктором химических наук, членом-корреспондентом РАН Чекмаревым Александром Михайловичем.

Заведующий кафедрой технологии редких элементов и наноматериалов на их основе Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», доктор химических наук, профессор



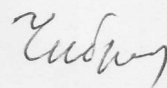
С.И. Степанов

Профессор кафедры технологии редких элементов и наноматериалов на их основе Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», доктор химических наук, член-корреспондент РАН



А.М. Чекмарев

Ученый секретарь кафедры технологии редких элементов и наноматериалов на их основе Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», кандидат химических наук



Е.И. Чибрикина

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева» (РХТУ им. Д.И. Менделеева)

Адрес: 125047, г. Москва, Миусская площадь, д. 9. Телефон: +7 (499) 978-86-60

Адрес электронной почты: rochta@muctr.ru

Подписи Степанова С.И., Чекмарева А.М. и Чибрикиной Е.И. заверяю

Ученый секретарь РХТУ им. Д.И. Менделеева

Н.К. Калинина

