

**ОСАДИТЕЛЬНАЯ ОЧИСТКА БЕРИЛЛИЙСОДЕРЖАЩИХ РАСТВОРОВ ПРИ ФТОРОАММОНИЙНОЙ ПЕРЕРАБОТКЕ БЕРИЛЛИЕВЫХ КОНЦЕНТРАТОВ**Л.Н. Малютин

Научный руководитель: профессор, д.т.н. А.Н. Дьяченко

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

Россия, г.Томск, пр. Ленина, 30, 634050

E-mail: prof\_1990@mail.ru

**BERYLLIUM CONTAINING SOLUTIONS PRECIPITATING PURIFICATION IN THE TIME OF BERYLLIUM CONCENTRATES FLUORINEAMMONIUM PROCESSING**L.N. Malyutin

Scientific Supervisor: Prof., PhD. A.N. Dyachenko

Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin Avenue, 30, 634050

E-mail: prof\_1990@mail.ru

***Annotation.** The research work was carried out in the network of beryllium materials fluorineammonium processing technology development. According to this technology beryllium raw materials are processed by ammonium hydrofluoride at low temperatures. Fluorinated product then is dissolved in water, though only beryllium and silicon move completely in solution, aluminum and iron fluorine containing compounds partially pass in solution. To purify production beryllium solution from impurities the precipitation method by aqueous ammonia solution is provided. There are data of purification effectiveness in article, the degree of hydrolysis (precipitation) of impurities and beryllium are presented. Also the need to wash the precipitate, formed as a result of alkaline hydrolysis, in order to reduce the loss of beryllium is proved.*

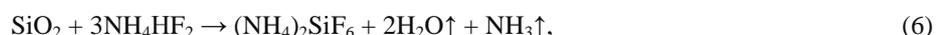
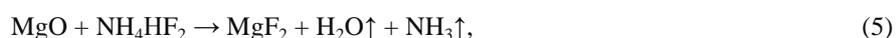
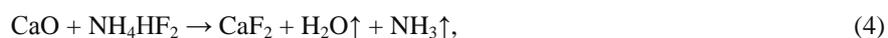
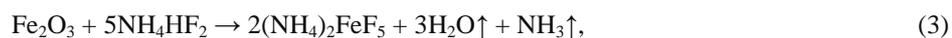
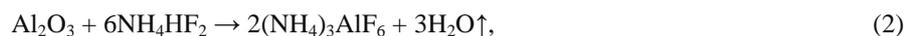
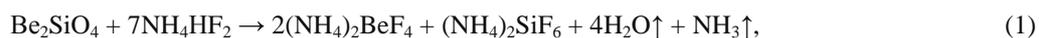
Исследования проводились в рамках разработки фтороаммонийной технологии переработки бериллийсодержащих материалов для получения металлического бериллия программе БЕРЛИТ (бериллий, литий).

В настоящее время бериллий является стратегическим металлом. Он применяется электротехнике, ядерной, аэрокосмической, электронной промышленности и др. Среднегодовое потребление металлического бериллия составляет около 300 тонн [1]. В мире всего три страны осуществляют переработку бериллиевой руды для получения, как металлического бериллия, так и его соединений: США, Казахстан и Китай [1]. В то же время на территории Российской Федерации находится уникальное Ермаковское месторождение, мощность которого по балансовой фтор-бериллиевой руде составляет около 1400 тыс. тонн [2]. Для переработки подобных руд, основным компонентом которых является флюорит, существующая технология переработки бериллийсодержащего сырья – сернокислотная, является малоэффективной, ресурсо- и энергозатратной. Для извлечения бериллия из российского сырья была разработана альтернативная – фтороаммонийная технология переработки. Основные преимущества предлагаемой технологии: отсутствие необходимости в предварительной двухступенчатой термической активации концентратов при 1700 и 900 °С; низкотемпературная стадия вскрытия (фторирования)

## «ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК»

концентрата (от 130 до 240 °С, в зависимости от состава концентрата); селективность фторирующего агента – гидрофторида аммония ( $\text{NH}_4\text{HF}_2$ ), по отношению к бериллию; отсутствие многостадийной очистки продукционных бериллиевых растворов; отсутствие стадии получения промежуточного высокотоксичного продукта – гидроксида бериллия ( $\text{Be}(\text{OH})_2$ ).

Концентрат, на котором апробировалась технология, имеет следующий фазовый состав, %:  $\text{Be}_2\text{SiO}_4$  – 24,44;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  – 1,07;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – 8,04;  $\text{CaF}_2$  – 23,65;  $\text{CaO}$  – 27,27;  $\text{MgO}$  – 2,51;  $\text{SiO}_2$  – 13,01. Процесс фторирования концентрата осуществляли при 210 °С, его можно описать следующими уравнениями реакций:



Фторированный спек подвергали водному выщелачиванию и отфильтровывали нерастворимый осадок. Концентрации элементов в осветленном фильтрате (продукционном бериллийсодержащем растворе) составляли, мг/л: Be – 1950; Fe – 47; Al – 779; Si – 5525. Раствор до осаждения имел уровень pH, равный 3,05.

Целью исследований являлось определение эффективности осадительной очистки бериллийсодержащего раствора от примесей и установление степеней гидролиза бериллия и примесных элементов.

Очистка раствора от примесей осуществлялась раствором аммиака; процесс описывается следующими уравнениями реакций:



По достижению каждой единицы pH, раствору давали настояться 30 мин при периодическом помешивании. До уровня pH=6,94 выпадения осадка или помутнения раствора не наблюдалось. По достижению pH=8,00 образовавшейся пульпе гелеобразного белого осадка дали отстояться также в течение 30 мин, затем фильтровали на фильтре «Синяя лента». Полученный фильтрат с уровнем pH=8,00 доводили раствором аммиака до 9,00, раствор отстаивался в течении 30 мин. Выпадения осадка больше не наблюдалось. По содержанию элементов в фильтрате с уровнем pH=8, делали вывод о степени гидролиза. Степени гидролиза элементов составили, % масс.: Be – 20,51; Fe – 73,68; Al – 97,47; Si – 94,58.

Повышенный уровень pH гидролиза примесей связан с избыточным содержанием фторида аммония в растворе. Одностадийная щелочная очистка эффективна, но не достаточна ввиду низкого содержания бериллия в продукционных растворах. Потери бериллия вместе с осадком составляют 20,51 %. Такие потери целевого компонента не допустимы в технологическом переделе.

При просушке полученных в результате очистки осадков было установлено, что образующийся в результате фильтрации гелеобразный кек содержит 29-30 % влаги. Исходя из этого факта, можно отметить, что образующийся осадок, преимущественно поликремниевых кислот, сорбирует на себе

## «ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК»

большое количество маточного раствора, и, следовательно, растворенных в нем соединений. Таким образом, полученные результаты экспериментов свидетельствуют не об истинной степени гидролиза элементов, а о «кажущейся»: без учета сорбированного на осадке количества элементов.

Для определения истинной степени гидролиза элементов и установления возможности возвращения некоторого количества бериллия, содержащегося в осадке, в технологический процесс было изучено влияние промывки осадка гидроксидов примесей. Осадок распульповывали в фиксированном количестве воды и фильтровались на фильтре «Синяя лента». По появлению зеркала маточного раствора на поверхности осадка к осадку приливалось еще 50 мл воды для осуществления дополнительной промывки кека. Таким образом, в результате промывки в раствор удастся перевести около 15 % от количества всего бериллия, изначально отправляемого на стадию фторирования вместе с концентратом. Для сохранения указанного количества бериллия в цикле получения металлического бериллия растворы промывки рекомендуется использовать при выщелачивании бериллия из фторированного продукта.

Также после введения стадии промывки осадков примесных соединений была рассчитана скорректированная степень гидролиза элементов с учетом сорбции веществ на осадке (таблица 1).

Таблица 1

*Степень гидролиза элементов, %*

| Be   | Si    | Fe    | Al    |
|------|-------|-------|-------|
| 5,13 | 93,53 | 68,42 | 97,11 |

После стадии очистки производственный раствор имеет следующий количественный состав, мг/л: Be – 1150; Fe – 9,26; Al – 12,96; Si – 240,0. Использование раствора такого состава нецелесообразно для получения фтористых солей бериллия – одностадийной очисткой не удалось устранить необходимое количество примесей ввиду низкого содержания бериллия в производственном растворе. Вторую стадию очистки проводили после концентрирования растворов путем упаривания до концентрации по бериллию, равной 8,00 г/л. Осаждение проводили по методике, описанной выше с учетом промывки обезвоженных на фильтре осадков. Гидролиз начинал протекать при pH=6,89, полное выпадение осадка происходило при уровне pH, равном 7,94. Степени гидролиза элементов на второй стадии очистки составили, %: Be – 5,52; Fe – 68,51; Al – 97,22; Si – 93,40. Состав производственного раствора, мг/л: Be – 7800; Fe – 4,73; Al – 4,37; Si – 159,0. Состав раствора промывки, мг/л: Be – 5580; Fe – 0,001; Al – 2,77; Si – 116,4. Насыщенный по бериллию промывочный раствор для сохранения бериллия в технологическом цикле рекомендуется отправлять на стадию упаривания после первой стадии очистки. Содержание примесей, полученное после второй очистки, позволяет использовать раствор для получения фтористых солей бериллия, необходимых для производства металла.

**СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ**

1. Самойлов В.И., Борсук А.Н. Методы совместной переработки фенакита, бертрандита и берилла в гидрометаллургии бериллия. – Усть-Каменогорск: Медиа-Альянс. – 2006. – С. 3–8.
2. Корпорация «Металлы Восточной Сибири». Горнорудный сектор. Ермаковское месторождение. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://mbc-corp.ru/activity/gorsector/ermak/index.wbp>. – 28.02.15.