

Министерство образования и науки Российской Федерации
федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования



**«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

Направление подготовки: 14.06.01 «Ядерная, тепловая и возобновляемая энергетика и сопутствующие технологии»
профиль: 05.17.02 «Технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов»
Школа: Инженерная школа ядерных технологий
Отделение ядерно-топливного цикла

**Научный доклад об основных результатах подготовленной
научно-квалификационной работы**

Тема научного доклада
ПРОЦЕСС ФТОРОАММОНИЙНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ВЫСОКОФТОРИСТЫХ БЕРИЛЛИЕВЫХ КОНЦЕНТРАТОВ

УДК 661.845'036.061.16

Аспирант

Группа	ФИО	Подпись	Дата
А4-49	Малютин Лев Николаевич		

Руководителя профиля подготовки

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Профессор	Жерин И.И.	д.х.н., профессор		

Руководитель отделения

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Руководитель ОЯТЦ	Горюнов А.Г.	д.т.н., доцент		

Научный руководитель

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Профессор	Дьяченко А.Н.	д.т.н., профессор		

Томск – 2018 г.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы

С каждым годом потребность мировой промышленности в бериллии возрастает. Объем добываемого бериллия (в пересчете на металл) вырос на 18 % с 2006 по 2016 год (в 2006 году объем добычи составил 182,5 т, в 2016 – 216 т). Общее мировое потребление бериллия в 2016 году составило около 280 т в пересчете на металл. Стоимость металлического бериллия в зависимости от чистоты колеблется от 20 до 100 тыс. руб./кг. 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.

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. 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 %).

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 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 BeO в руде составляет 1,0 %). Мощность данного месторождения оценивается в 1 394 тыс. тонн по балансовой руде, которая представлена в основном флюорит-фенакит-бертрандитовыми метасоматитами.

Переработка флюорит-фенакит-бертрандитового концентрата (ФФБК) по сернокислотной схеме, 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.
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.
3. При взаимодействии высокофтористого сырья с серной кислотой образуется большое количество газа фторсилана, после улавливания которого образуется гексафторокремниевая кислота. Данный продукт не имеет применения в технологической схеме сернокислотной переработки бериллиевых концентратов и является токсичным отходом производства.

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 научных и технологических основ экономически обоснованной технологии переработки высокофтористых бериллиевых концентратов для получения фторида и гидроксида бериллия.

Для достижения цели необходимо решить следующие задачи:

1. Провести научное обоснование и экспериментально доказать принципиальную возможность переработки высокофтористого бериллиевого концентрата с помощью фторидов аммония.
2. Определить технологические режимы: выделения бериллия из концентрата, очистки раствора бериллия, получения тетрафторобериллата аммония.
3. Установить механизм процесса термического разложения тетрафторобериллата аммония.
4. Определить технологический режим выделения гидроксида бериллия из фтористых солей бериллия.
5. Разработать принципиальную схему фтороаммонийной переработки бериллиевого концентрата и рассчитать технологическую себестоимость

гидроксида бериллия, провести сравнительный технико-экономический анализ фтороаммонийного и сернокислотного способа.

Положения, выносимые на защиту:

1. Результаты термодинамических расчетов химических реакций и кинетических исследований процесса гидрофторирования бериллиевого концентрата в расплаве гидрофторида аммония.

2. Результаты термогравиметрических, дифференциально-термических исследований процесса термической диссоциации тетрафторобериллата аммония до фторида бериллия.

3. Технологическая схема, схема компоновки оборудования и технико-экономическое обоснование процесса переработки высокофтористых бериллиевых концентратов с помощью гидрофторида аммония.

4. Технологические режимы процесса переработки бериллиевого концентрата с помощью гидрофторида аммония.

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 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 5 статьях, которые входят в перечень рецензируемых журналов и изданий для опубликования основных научных результатов диссертации и в перечень журналов, индексируемых базами данных Scopus и Web of Science, 15 тезисах докладов на международных и всероссийских конференциях. Интеллектуальная собственность, созданная в результате исследований, защищена 3-мя патентами РФ на изобретение.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, 4 глав, выводов, списка цитируемой литературы (138 источников). Материал работы изложен на 132 страницах, включая 30 рисунков, 25 таблиц.

СПИСОК ОСНОВНЫХ ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи:

1. **Малютин Л.Н.** Процесс выщелачивания бериллия из фенакит-бертрандитового концентрата с помощью гидрофторида аммония / А.Н. Дьяченко, Р.И. Крайденко, Л.Н. Малютин, И.В. Петлин // Ползуновский вестник. – 2017. – № 3. – С. 86-90.

2. **Malyutin L.N.** The mechanism for production of beryllium fluoride from the product of ammonium fluoride processing of beryllium- containing raw material / R.I. Kraydenko, A.N. Dyachenko, I.V. Petlin // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. – 2016. – Vol. 135. – [012021, 7 p.].

3. **Malyutin L.N.** The Research of $(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$ Solution Purification Effectiveness / A.N. Dyachenko, R.I. Kraydenko, I.V. Petlin // Procedia Engineering. – 2016. – Vol. 152 – P. 51-58.

4. **Malyutin L.N.** The study of the process of alkaline precipitation purification of solutions from silicon macroscales in the ammonium-fluoride processing of beryllium-containing materials / A.N. Dyachenko, R.I. Kraydenko, I.V. Petlin // MATEC Web of Conferences. – 2016. – Vol. 85. – [01009, 6 p.].

5. **Малютин Л.Н.** Исследование способа вскрытия редкометалльного минерального сырья борной кислотой / А.Н. Дьяченко, Р.И. Крайденко, Л.Н. Малютин, И.В. Петлин, Ю.А. Захарова, О.И. Мишукова // Ползуновский вестник. – 2017. – № 3. – С. 115-120.

Другие публикации:

1. **Малютин Л.Н.** Перспективы переработки бериллиевого сырья / Л.Н. Малютин, И.В. Петлин // XX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. Тезисы докладов в 5 томах. – 2016. – Т. 3. – С. 186.

2. **Малютин Л.Н.** Флотационное дообогащение флюорит-фенакитового концентрата / А.Н. Дьяченко, Р.И. Крайденко, Л.Н. Малютин, И.В. Петлин, А.А. Смороков // Материалы международной конференции

«Ресурсосбережение и охрана окружающей среды при обогащении и переработке минерального сырья» (Плаксинские чтения-2016). – 2016. – С. 160.

3. **Малютин Л.Н.** Исследование процесса гидрофторирования бериллиевого концентрата / Л.Н. Малютин // XI Всероссийская конференция «Химия фтора» (к 110-летию со дня рождения академика И.Л. Кнунянца): материалы конференции – 2016. – С. 108.

4. **Malyutin L.N.** Beryllium concentrates processing by use ammonia hydrofluorid / A.N. Dyachenko, R.I. Kraydenko, L.N. Malyutin // Proceedings of the 1st International Academic Congress «Fundamental and Applied Studies in the Pacific and Atlantic Oceans Countries» – Vol. II. – 2014. – P. 78-81.

5. **Malyutin L.N.** Fluorineammonia method of beryllium concentrates processing / L. N. Malyutin // International Symposium on Inorganic Fluorides: Chemistry and Technology : book of abstracts – 2014. – P. 109.

6. **Малютин Л.Н.** Использование гидрофторида аммония для переработки бериллийсодержащего сырья / Л.Н. Малютин // Полифункциональные химические материалы и технологии: Материалы Международной научной конференции – 2015. – Том 3. – С. 86-89.

7. **Малютин Л.Н.** Фтораммонийный способ переработки бериллиевых концентратов / Л.Н. Малютин // Фторидные технологии в атомной промышленности. Громовские чтения-2014: материалы всероссийской научно-практической конференции, приуроченной к 105-летию со дня рождения Б.В. Громова – 2014. – С. 47-48.

Патенты на изобретения:

1. Способ получения металлического бериллия: пат. на изобретение № 2599478. Российская Федерация: МПК С22В 35/00 / Л.Н. Малютин, А.Н. Дьяченко, Р.И. Крайденко, Ю.Ю. Нечаев; заявитель и патентообладатель: ФГАОУ ВО НИ ТПУ. – 2015110364/02, заявл. 23.03.2015, опубл. 10.10.2016, Бюл. № 28 – 8 с.

2. Способ получения металлического бериллия: пат. на изобретение № 2613267. Российская Федерация: МПК С22В 35/00, С22В 5/04 / Л.Н. Малютин, А.Н. Дьяченко, Р.И. Крайденко, И.В. Петлин; заявитель и патентообладатель: ФГАОУ ВО НИ ТПУ. – 2015148179, заявл. 09.11.2015, опубл. 15.03.2017, Бюл. № 8 – 6 с.

3. Способ получения оксида бериллия и металлического бериллия: пат. на изобретение № 2624749. Российская Федерация: МПК С22В 35/00, С22В 7/00, С22В 3/04, С22В 3/20, С22В 3/02 / Л.Н. Малютин, А.Н. Дьяченко, Р.И. Крайденко, Ю.Ю. Нечаев, И.В. Петлин; заявитель и патентообладатель: ФГАОУ ВО НИ ТПУ. – 2015151403, заявл. 01.12.2015, опубл. 06.07.2017, Бюл. № 19 – 10 с.