

## ВВЕДЕНИЕ

---

---

**В** настоящее время одной из глобальных проблем, стоящих перед человечеством, является истощаемость природных ресурсов и загрязнение окружающей среды. Так, интенсивное освоение минеральных ресурсов России – фосфатного, даолитового и флюоритового сырья с использованием сернокислотной технологии привело к накоплению отходов – фосфогипса, борогипса и фторогипса. В результате миллионы тонн практически не перерабатываемых отходов стали представлять серьёзную экологическую угрозу окружающей среде [1]. В этой связи особое значение приобретает необходимость комплексного использования минерального сырья, при котором не будет использоваться лишь часть сырья. Эти факторы приводят к необходимости создания принципиально новых химических технологий, в которых минимизировано количество отходов, а реагенты, с помощью которых производят химический передел, подвергаются регенерации и возврату в производство.

Таковыми технологиями, пришедшими на смену сернокислотным и хлорным, являются фторидные методы переработки минерального сырья до готового товарного продукта [2, 3]. Спрос на фторирующие реагенты возрастает с каждым годом. Например, на производство урана и редких металлов в США ежегодно расходуется более 100 000 т фтора. Производство разнообразных фторирующих реагентов в последние годы выделилось в самостоятельную отрасль.

Основным источником фтора является минерал флюорит (плавиковый шпат)  $\text{CaF}_2$ . В Приморском крае имеется несколько месторождений плавикового шпата, но наиболее значимые расположены в Вознесенском рудном районе. Наряду с флюоритом в рудах находятся соединения бериллия, рубидия, лития, цезия. Рядом с Вознесенским находится и Пограничное месторождение, представленное редкометалльно-флюоритовой минерализацией слюдисто-флюоритового и топаз-флюоритового типов, с содержанием флюо-

рита до 42%. В рудах Пограничного месторождения кроме флюорита, бериллия, редких щелочных металлов содержатся тантал, ниобий, цинк. Запасы цинксодержащей руды составляют 3 млн т [4].

Руды Вознесенского рудного района считаются труднообогатимыми, так как содержат карбонаты. Содержание кальцитов в слюдисто-флюоритовых и слюдисто-карбонатных рудах Вознесенского и Пограничного месторождений достигает 20 %, и по данным геологоразведочных исследований, карбонатная составляющая увеличивается в нижних горизонтах флюоритовых руд. Соотношение количества слюдисто-флюоритовых руд к карбонатным равно 1:4, что осложняет процесс переработки руды.

На протяжении почти тридцати лет Ярославский горнообогатительный комбинат (далее – Ярославский ГОК) практически выпускал только монопродукцию – концентрат флюорита. Причин низкой конкурентоспособности концентрата плавленого шпата, производимого Ярославским ГОКом, несколько. Во-первых, как упоминалось выше, руды Вознесенского и Пограничного месторождений относятся к труднообогатимым, что требует больших затрат, в том числе и на флотационные реагенты, что неизменно сказывается на конечной цене продукта. Во-вторых, получаемый при переработке руд концентрат содержит до 92%  $\text{CaF}_2$ , в то время как поставляемый на мировой рынок Монголией, запасы флюорита в которой сосредоточены в основном в месторождениях жильного кварц-флюоритового типа и являются легкообогатимыми, концентрат плавленого шпата содержит до 97%  $\text{CaF}_2$ .

Рентабельность производства на Ярославском ГОКе возможна лишь при комплексном подходе к переработке руды с извлечением не только флюорита, но и редкометалльных элементов. Следует отметить, что при переработке флюоритсодержащих руд на комбинате, ценные компоненты (бериллий, литий, рубидий, цезий, калий) отправлялись в хвостохранилища, которые к настоящему времени являются огромными по запасам техногенными месторождениями ценных редкометалльных элементов, представляющими экологическую опасность для населения региона, особенно при пылеуносе, так как это мелкодисперсный материал с размерами частиц до 40 мкм.

До 1972 г. из силикатных руд Вознесенского месторождения, кроме флюорита, извлекали еще бериллиевый концентрат с содержанием оксида бериллия до 1,5–2 вес.%. Степень извлечения окисла не превышала 21%. С 1972 г. и до закрытия предприятия в 2013 г.

ни бериллиевый концентрат, ни щелочные металлы не извлекались, и находятся в хвостах флюоритовой флотации, хотя флюорит составляет не более 20% стоимости всех редкометалльных продуктов.

На начало 1998 г., по данным, опубликованным в работе [4], запасы хвостов обогащения составляли более 15 млн т. с содержанием в них флюорита 14,3 масс.% (табл. 1).

*Таблица 1*

**Средние содержания флюорита, оксидов бериллия, лития, рубидия и цезия (%) в рудах и отвальных продуктах Вознесенского и Пограничного месторождений [4]**

Компонент	Руды Вознесенского месторождения	Отвальные хвосты Вознесенского месторождения	Балансовые руды Пограничного месторождения, 1963 г.	Забалансовые руды глубоких горизонтов Пограничного месторождения, 2004 г.
BeO	0,06	0,14	0,247	0,37
Li <sub>2</sub> O	0,45	0,67	0,17	0,164
Rb <sub>2</sub> O	0,26	0,39	0,14	0,09
Cs <sub>2</sub> O	0,02	0,018	0,01	-
CaF <sub>2</sub>	38,33	14,3	39,94	38,66

Согласно анализу, проведённому в Институте химии ДВО РАН, содержание флюорита в отходах флюоритовой флотации составляет более 20 масс.%, оксида бериллия – 0,2 масс.%. Общее содержание оксида бериллия в отходах оценивается в 35 тыс. т [4]. С учётом ежегодной производительности Ярославского ГОКа в 1,5 млн т руды в среднем до момента его закрытия в 2013 г., в хвостах накоплено дополнительно значительно большее количество оксида бериллия. Эти данные требуют дополнительной проверки и усреднения по всему объёму хвостохранилища. Согласно данным, представленным в [5], в Вознесенском, Пограничном, Лагерном месторождениях Приморского края сосредоточено до 10% балансовых и около 40% забалансовых запасов бериллия России (по другим источникам Дальневосточные запасы бериллия составляют более 17%).

В 80-е гг. XX столетия в СССР уже ставилась задача комплексной переработки минерального сырья. Конкретно для флюоритовых

руд упор делался на увеличение степени извлечения флюорита и вовлечение в производство сильнокарбонатных и забалансовых руд. Стоит вспомнить, как формировались основные задачи развития народного хозяйства, например, на 1976–1980 гг.: «внедрить новые эффективные способы разработки месторождений полезных ископаемых, прогрессивные технологические процессы их добычи, обогащения и переработки, имея в виду повысить степень извлечения полезных ископаемых из недр, обеспечить более полную и комплексную переработку минерального сырья, а также резко уменьшить вредное воздействие отходов на окружающую среду [6]».

Проблемами комплексной переработки флюоритовых руд Дальнего Востока занимались многие исследовательские коллективы практически с 60-х гг. XX века, в том числе и в Институте химии Дальневосточного филиала СО АН СССР под руководством М.А. Михайлова. Целью исследований была разработка технологических основ выделения редких щелочных элементов при переработке флюоритовых руд на Ярославском ГОКе. В работе [7] отмечалось, что около 35% от веса выпускаемого Ярославским ГОКом концентрата составляют слюдястые продукты. Для извлечения щелочных металлов из такого продукта с использованием сульфатного метода [8] требовался гипс, который необходимо было доставлять из других регионов страны. Технология с использованием этого метода для Дальневосточного региона, согласно расчётам экономистов и исследователей, считалась нерентабельной, и Михайловым М.А. была поставлена задача разработать физико-химические основы фторидного метода вскрытия слюдястых продуктов Ярославского ГОКа с использованием фторирующих материалов, которые получали с использованием метода пирогидролиза флюоритового концентрата Ярославского ГОКа.

В настоящее время исследования, направленные на решение проблемы комплексной переработки флюоритовых руд и фторсодержащих техногенных отходов Ярославского ГОКа, проводятся в лаборатории защитных покрытий и морской коррозии Института химии ДВО РАН. В данной работе представлены некоторые общие сведения об основных компонентах флюоритсодержащих руд и отходов и результаты исследований возможности комплексной переработки флюоритсодержащего минерального сырья и отходов Ярославского ГОКа, а также обобщаются ранее проведённые исследования, связанные с данной проблемой.

# Глава 1. ФЛЮОРИТСОДЕРЖАЩЕЕ МИНЕРАЛЬНОЕ СЫРЬЁ, ДОБЫЧА И ПЕРЕРАБОТКА

---

---

**П**риродный минерал флюорит (плавиковый шпат)  $\text{CaF}_2$  является основным источником фтора для нужд промышленности. Добыча плавикового шпата в России (по данным 2004 г.) составляла 190 тыс. т, что покрывало до 65% потребления этого минерального сырья [9, 10]. В 2011 г. добыча плавикового шпата увеличилась уже до 257 тыс. т [11].

## 1.1. Флюорит: общая характеристика, производство и применение

Флюорит встречается главным образом как жильный минерал в ассоциации с кальцитом, баритом, кварцем, а также с сульфидами свинца, цинка и других металлов, реже – в пегматитах. По содержанию флюорита руды относятся к богатым (более 50%  $\text{CaF}_2$ ), средним (35–50%) и рядовым ( $\text{CaF}_2$  до 35%). Флюорит в природных условиях обычно окрашен в фиолетовый, зелёный, розовато-жёлтый и молочно-белый цвета различных оттенков и интенсивности в зависимости от состава, количества примесей и дефектов кристаллической решётки [12–17].

Российская сырьевая база плавикового шпата по объёму соизмерима с сырьевой базой Китая, обеспечивающего около 70% его мировой добычи. В России разведано более 29 млн т плавикового шпата в недрах. Однако доля богатых легкообогатимых руд в российских запасах невелика, а роль России в мировой добыче плавикового шпата незначительна [11].

Главными держателями российских запасов плавикового шпата являются Республика Бурятия, Забайкальский и Приморский края (рис. 1).



Рис. 1. Основные месторождения плавикового шпата и распределение его запасов по субъектам Российской Федерации, млн т ( по состоянию на 2012 г.) [11]

Основным продуцентом плавикового шпата является Китай. В Китае действует более 1000 небольших рудников и 120 обогатительных фабрик, наиболее крупным предприятием является обогатительный комплекс, принадлежащий компании Yong Feng Fluospar (провинция Цзянси). К числу крупных производителей также следует отнести Мексику, Монголию, ЮАР и Испанию.

Мировая торговля флюоритом оперирует в основном двумя его сортами: *metsparg* – металлургическим сортом (кусковые и тонкодисперсные флотационные концентраты, а также брикеты с содержанием  $\text{CaF}_2 < 95\%$ ) и *acidsparg* – кислотным сортом (тонкодисперсные флотационные концентраты с содержанием  $\text{CaF}_2 > 95\%$ ) [18].

Основное потребление добываемого флюорита приходится на использование собственно плавикошпатового продукта в качестве флюса в чёрной металлургии. Металлургические сорта флюоритового продукта должны содержать свыше 65%  $\text{CaF}_2$ , но их техниче-

ские условия применения определяют обязательную большую размерность кусков флюорита (доля кусков менее 50 мм – до 10%). Для увеличения размерности кусков применяют окомкование и брикетирование плавикошпатовых концентратов.

На втором месте потребления плавикового шпата – синтез искусственного криолита и фтористого алюминия  $\text{AlF}_3$ , используемых в процессе электролитического получения металлического алюминия. Для производства криолита необходим плавикошпатовый концентрат, содержащий свыше 85%  $\text{CaF}_2$ , с концентрацией  $\text{SiO}_2$  менее 2,0%,  $\text{CaCO}_3$  – менее 1,5%, серы – менее 0,2%.

Третье по значимости направление использования флюорита – в химической промышленности для производства безводного фтористого водорода и плавиковой кислоты, используемых для получения более сложных химических соединений на основе фтора. Мировое потребление плавиковой кислоты только в химической промышленности (без производства криолита) уже достигло уровня 650 тыс. т в год и продолжает расти. Для производства  $\text{HF}$  используются наиболее качественные сорта плавикошпатовых концентратов, содержащих свыше 92%  $\text{CaF}_2$ , а для получения безводного фтористого водорода – самые высококачественные концентраты – содержащие свыше 97%  $\text{CaF}_2$ .

Объём мирового потребления плавикового шпата составляет 4,5 млн т, при этом наблюдается тенденция небольшого роста (0,5–0,7% в год). Лидером потребления является Китай, чья металлургия и химическая промышленность поглощает почти половину национальной добычи флюорита. На втором и третьем местах – США и Япония, полностью удовлетворяющие свои потребности по фтористому сырью за счёт его экспорта.

В России потребление плавикового шпата находится на уровне 270–300 тыс. т, но структура спроса по отраслям отличается от мировой, так как велика доля потребления в российской алюминиевой промышленности, и значительно ниже объёмы производства фторсодержащих материалов в химической промышленности. При этом потребление фтористого сырья российскими источниками покрывается лишь на 55–65 %.

Россия является крупнейшим импортером флюоритового концентрата металлургического сорта в мире. Падение собственного производства вынуждает российские предприятия закупать флюорит за рубежом, в основном в Монголии. Крупными импортерами

являются Япония, США, Южная Корея и Бельгия, не располагающие собственными запасами флюорита, но имеющие значительные металлургические производства, а также Китай, имеющий свои запасы и получающий флюорит из Монголии [18].

Наиболее распространённым методом обогащения флюоритовых руд является флотация [19, 20], с помощью которой можно перерабатывать тонко вкрапленные руды. В то же время анализ практики флотационного обогащения флюоритовых руд на российских обогатительных фабриках показывает, что на долю высококачественных концентратов, содержащих более 95% флюорита, приходится не более 12% от общего объема товарной продукции. При этом извлечение минерала из руд не превышает 83%.

Качество получаемого продукта и основные технико-экономические показатели процесса обогащения определяются в значительной степени химико-минералогическим составом флюоритовых руд, тониной вкрапленности минералов породы в сростки кристаллов флюорита. С другой стороны, текстуры и структуры руд исключительно разнообразны, внутреннее строение рудных тел осложняется различными прожилками, что создаёт трудности при обогащении [16]. В результате после переработки руды остаётся большое количество недоизвлечённого флюорита и, таким образом, современные методы обогащения флюоритсодержащего сырья приводят к накоплению фторсодержащих отходов, представляющих серьёзную экологическую угрозу окружающей среде и, кроме того, содержащих целый ряд стратегически важных полезных ископаемых (табл. 1). Так, например, при максимальной производительности Ярославского ГОКа до 1,5 млн т руды в год с хвостами флюоритовой флотации скапливается более 4 тыс. т только лития.

Плавиновый шпат в России (до 2013 г.) добывали четыре предприятия на пяти объектах. ООО «Ярославская ГРК» (ООО «ЯГРК», Ярославский ГОК) разрабатывала Вознесенское и Пограничное месторождения в Приморском крае. Компания в течение многих лет являлась основным продуцентом плавинового шпата в стране, несмотря на то, что в 2005–2010 гг. добыча компании постоянно снижалась. В 2011 г. производственные показатели ООО «ЯГРК» существенно улучшились и сохранились на том же уровне в 2012 г., когда было добыто 242 тыс. т плавинового шпата, в том числе 219 тыс. т – на Вознесенском и 23 тыс. т – на Пограничном месторождении (рис. 2). Это составило более 94% добычи страны. Поми-



мо того, 244 тыс. т флюорита было добыто из отвалов Вознесенского месторождения в карбонатно-флюоритовых рудах. При переработке добытой руды компания ООО «Ярославская ГРК» получила 117,3 тыс. т флотационного концентрата марок ФФ-90 и ФФ-92, обеспечив почти 91% производства плавиковошпатовых концентратов в России. В начале 2012 г. «Объединённая компания “РУСАЛ”», будучи заинтересованной в росте выпуска плавиковошпатовых концентратов, приобрела 100% активов ООО «Ярославская ГРК». В сентябре 2013 г. она объявила о приостановке производства на Ярославском ГОКе на три года для осуществления его полной модернизации [11].

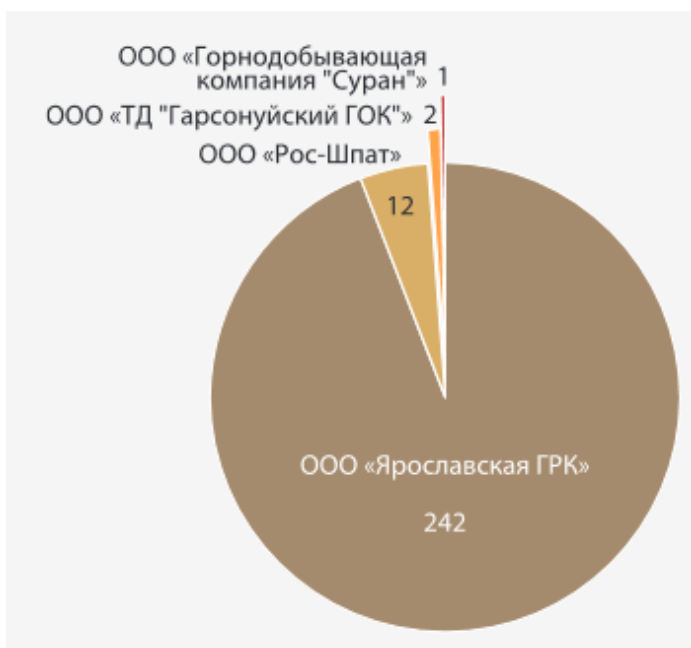


Рис. 2. Добыча плавикового шпата компаниями-производителями в 2012 г., тыс. т [11]

Динамика производства плавиковошпатовых концентратов ООО «Ярославская ГРК» и другими компаниями в 2003–2012 гг. (в тыс. т) приведена на рис. 3.

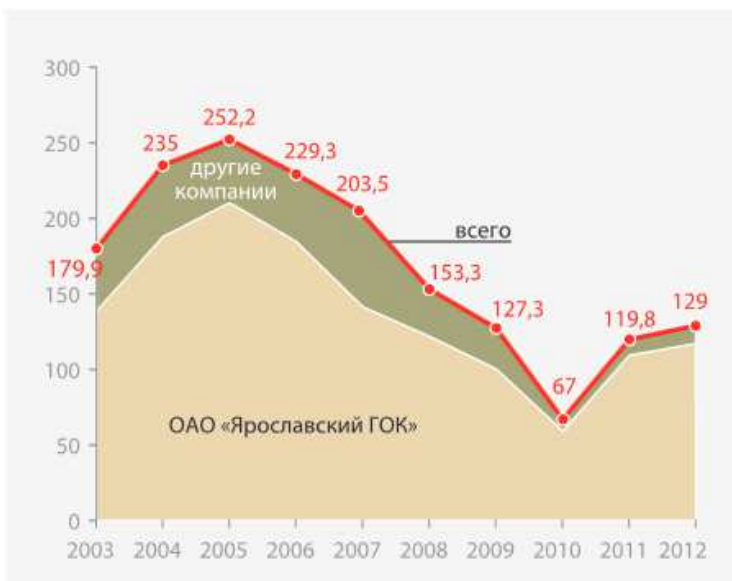


Рис. 3. Динамика производства плавиковошпатовых концентратов ООО «Ярославская ГРК» и другими компаниями до 2012 гг. (тыс. т) [11]

Месторождения, эксплуатируемые Ярославским ГОКом, разрабатывались открытым способом (рис. 4).



Рис.4. Карьер на Вознесенском месторождении (Ярославский ГОК) [21]

Первичное дробление горной массы после удаления пустых пород производилось взрывом, затем руда транспортировалась на корпус крупного дробления до крупности 300 мм и рудоусреднительный склад. Здесь перерабатывалось до 5 тыс. т руды в сутки. Далее руда доставлялась для переработки на обогатительную фабрику [22].

В табл. 2 представлены данные по содержанию  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{CaCO}_3$  и  $\text{SiO}_2$  в пробах руд, перерабатываемых на Ярославском ГОКе.

Таблица 2

**Содержание основных компонентов в пробах руд,  
перерабатываемых на Ярославском ГОКе**

№ п/п	Руда	Содержание основных компонентов, масс. %		
		$\text{CaF}_2$	$\text{CaCO}_3$	$\text{SiO}_2$
1	Слюдисто-флюоритовая руда (СФР-1)	15,21	0,86	43,88
2	Слюдисто-флюоритовая руда (СФР-2)	39,81	4,32	18,0
3	Кварц-топазовая флюоритовая руда (КТФР-3)	41,57	0,89	21,12
4	Флюорит-топазовая руда (ФТР-4)	31,42	0,74	29,38

Для всех руд рассчитаны значения эффективной удельной активности по формуле:

$$A_{\text{эфф}} = A_{\text{Ra}} + 1,31A_{\text{Th}} + 0,085A_{\text{K}},$$

где  $A_{\text{Ra}}$ ,  $A_{\text{Th}}$  и  $A_{\text{K}}$  – удельные активности радия, тория и калия соответственно, Бк/кг.

Гамма-спектрометрический анализ исследуемых проб на содержание естественных радионуклидов  $^{40}\text{K}$ ,  $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{232}\text{Th}$  выполнен в Институте химии ДВО РАН с использованием сцинтилляционной гамма-спектрометрической установки «Гамма-плюс» фирмы «Аспект» (г. Дубна) и представлен в табл. 3.

Таблица 3

**Результаты гамма-спектрометрического анализа  
и рассчитанная эффективная удельная активность для проб  
руд, перерабатываемых на Ярославском ГОКе**

Радионуклид	Удельная активность, Бк/кг			
	Эффективная удельная активность, Бк/кг			
	Образец			
	СФР-1	СФР-2	КТФР-3	ФТР-4
<sup>40</sup> K	<u>806±118</u> 68.5±10	<u>508±78</u> 43.2±6.3	<u>менее 65</u> менее 5.5	<u>215±39</u> 18.3±3.3
<sup>226</sup> Ra	<u>26.9±7.2</u> 26.9±7.2	<u>15.4±3.3</u> 15.4±3.3	<u>22.5±3.7</u> 22.5±3.7	<u>11.2±2.8</u> 11.2±2.8
<sup>232</sup> Th	<u>25.0±7</u> 32.8±9.2	<u>менее 1</u> менее 1.31	<u>18.5±3.3</u> 24.2±4.3	<u>14.8±2.9</u> 19.4±3.8
Σ A <sub>эфф</sub> , Бк/кг	128.2	59.6	52.2	48.9

Из представленной таблицы видно, что рассчитанная величина удельной эффективной активности естественных радионуклидов для всех исследуемых руд не превышает 370 Бк/кг, что позволяет применять данные руды, а также продукты их переработки во всех видах строительных материалов [23].

Готовой продукцией при обогащении плавикошпатовых руд Ярославского ГОКа является флюоритовый концентрат марок ФФ-92 и ФФ-90 по ГОСТ 29219–91 [24] (табл. 4).

Таблица 4

**Состав плавикошпатового концентрата Ярославского ГОКа**

Состав	Марка концентрата	
	ФФ-90	ФФ-92
Флюорит (CaF <sub>2</sub> )	90%	92%
Диоксид кремния (SiO <sub>2</sub> )	до 3,5%	до 2,5%
Карбонат кальция (CaCO <sub>3</sub> )	4,5%	2,5%
Сера (S)	0,2%	0,2%

Состав	Марка концентрата	
	ФФ-90	ФФ-92
Свинец (Pb)	0,08%	0,08%
Фосфор (P)	до 0,06%	до 0,06%
Другие	1,56%	2,56%
Влажность	0,1%	0,1%
Помол	44 мкм	44 мкм

В таблице 5 приведены сравнительные данные по составу флюоритовых концентратов, поставляемых на рынок Ярославским ГОКом (до 2013 г.) и предприятием Монгольской Народной Республики.

*Таблица 5*

### **Сравнительные характеристики флюоритовых концентратов различных месторождений**

Показатели		Поставщик – МНР, ст. Бор-Ундур	Поставщик – Ярославский ГОК, пос. Ярославский
Химический состав, масс. %	CaF <sub>2</sub>	96,4	90,1
	SiO <sub>2</sub>	2,9	2,5
	CaCO <sub>3</sub>	0,6	2,1
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,14	1,7
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,10	0,12
Плотность, г/см <sup>3</sup>		3,093	3,138
Насыпная плотность, г/см <sup>3</sup>	min	1,650	1,233
	max	2,183	1,911
Угол естественного откоса, град		38	45
Дисперсный состав, %			
Размер частиц, мм			
+0,315		1	<1
+0,20		1	<1
+0,14		5	<1

Показатели	Поставщик – МНР, ст. Бор-Ундур	Поставщик – Ярослав- ский ГОК, пос. Яро- славский
+0,10	10	< 1
+0,063	20	6
+0,05	10	4
+0,028	20	15
-0,028	37	75

Из приведенной таблицы видно, что, концентрат Ярославского ГОКа соответствует требованиям ГОСТ 29219–91 для низших марок типа ФФ-92.

Следует отметить, что при серноокислотном способе переработки флюоритового концентрата предъявляются особые требования к наличию в концентрате диоксида кремния, поскольку при его взаимодействии с фтористым водородом образуется летучий  $\text{SiF}_4$ , который вступает в реакцию с водой с образованием кремнефтористоводородной кислоты, загрязняющей основной продукт – плавиковую кислоту, что требует дополнительных затрат по ее очистке. Повышенное содержание в концентрате диоксида кремния удорожает производство. Одна из причин закрытия Ярославского ГОКа заключается в том, что полученный из руды флотационным методом флюоритовый концентрат уступает по качеству концентратам, полученным на других предприятиях (табл. 5).

Второй «вредной» примесью является карбонат кальция, присутствие которого в концентрате приводит к вспениванию реакционной массы при взаимодействии с серной кислотой. Наличие в концентрате примесей в виде сульфидов цинка, свинца тоже нежелательно при серноокислотном вскрытии, поскольку сера из сульфидов переходит в элементарную серу при окислении, что сказывается на работе массообменных аппаратов.

Следует отметить, что монгольские плавиковошпатовые концентраты поставляются на российский рынок по ценам на 10–15% ниже мировых и существенно более низким, чем цены российских производителей. Это обусловлено щадящими импортными пошлинами и условиями поставок совместной российско-монгольской компании «Монголросцветмет», добывающей плавиковый шпат в Монголии. Стои-

мость добычи и производства плавиковошпатовых концентратов в России примерно в 1,5–1,7 раза выше среднемировой [11].

Вопросами изменения технологии производства плавиковошпатовых концентратов и переработки руд Вознесенского и Пограничного месторождений занимались и занимаются многие научные коллективы.

## 1.2. Отходы обогащения флюоритсодержащих руд

При обогащении флюоритсодержащих руд и производстве плавиковошпатовых концентратов после флотационных процессов накапливаются так называемые техногенные отходы со средним содержанием в них  $\text{CaF}_2$  до 15-20 % (в исходной руде содержится около 40 %  $\text{CaF}_2$ ). Так, за период работы Ярославского ГОКа образовались отвалы, опоясывающие посёлок Ярославский, загрязняющие окружающую среду и занимающие земли, пригодные для ведения сельскохозяйственных работ [22]. Согласно расчётам, выполненным в Институте химии по методикам [25, 26], данные отходы относятся к III классу опасности (умеренно опасные отходы).

По данным Отдела геологии и лицензирования департамента по недропользованию по Дальневосточному федеральному округу, в хвостохранилищах Ярославского ГОКа по состоянию на 01.01.2014 г. учтено 28049,2 тыс. т отходов флотации флюоритового концентрата, в которых содержится 0,1281% (~35,9 тыс. т) оксида бериллия, 0,4492% (~126 тыс. т) оксида лития, 0,2499% (~70,1 тыс. т) оксида рубидия, 0,0123% (~3,456 тыс. т) оксида цезия. И это только некоторые наиболее важные соединения.

В лаборатории защитных покрытий и морской коррозии Института химии ДВО РАН исследован химический, элементный, фазовый и гранулометрический состав проб отходов обогащения флюоритсодержащих руд Ярославского ГОКа.

Рентгенофазовый анализ (рис. 5) показал, что фазовый состав отходов обогащения флюоритсодержащих руд Ярославского ГОКа характеризуется наличием таких основных компонентов, как  $\text{CaF}_2$  (флюорит),  $\text{SiO}_2$  (кварц) и  $\text{CaCO}_3$  (кальцит).

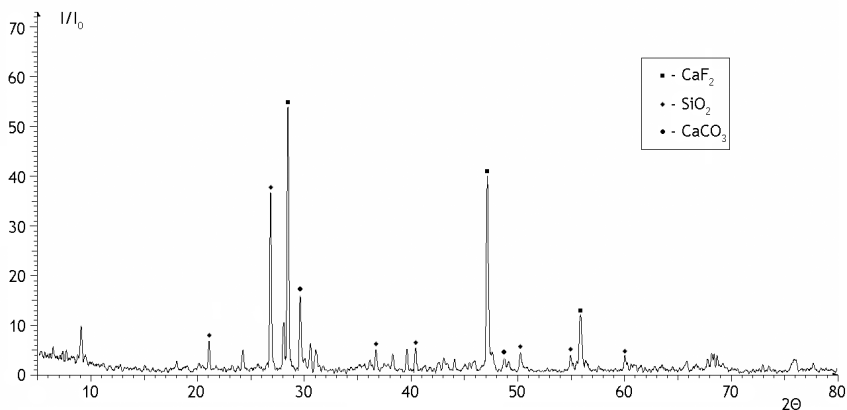


Рис. 5. Дифрактограмма отходов Ярославского горно-обогатительного комбината

Содержание основных компонентов отходов обогащения флюоритсодержащих руд, определенных методами химического анализа, представлено в табл. 6.

Таблица 6

#### Данные химического анализа отходов Ярославского ГОКа

Компонент	Содержание, масс. %	
	Данные Института химии ДВО РАН	Данные заводской лаборатории Ярославского ГОКа
CaF <sub>2</sub>	26,48	29,6
CaCO <sub>3</sub>	10,66	10,3
SiO <sub>2</sub>	29,82	24,9

Поскольку фторидные руды, перерабатываемые Ярославским ГОКом, по своему минералогическому составу относятся к карбонатно-слюдисто-флюоритовому типу, их состав помимо флюорита, кварца и кальцита представлен светлыми слюдами (преимущественно лепидолитом и мусковитом) и алюмосиликатами различного типа. Исследование показало, что щелочные металлы во флюоритовых рудах Ярославского ГОКа входят в состав слюд и, таким образом, после флотации остаются в отходах.



Отходы Ярославского ГОКа были исследованы на содержание основных компонентов, а также бериллия и редкоземельных элементов (РЗЭ). Пробоподготовка и последующий анализ с применением атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-АЭС) на спектрометре CAP 6500 DUO (Thermo Scientific Corporation, USA) и масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС) на квадрупольном масс-спектрометре Agilent 7500 с (Agilent Technologies, США) были выполнены в Дальневосточном геологическом институте ДВО РАН.

В таблице 7 приведены результаты химического и фазового анализа отходов обогащения флюоритовых руд Ярославского ГОКа.

Таблица 7

**Химический и фазовый состав проб фторсодержащих отходов обогащения флюоритовых руд из отвалов Ярославского ГОКа**

Образец	Содержание, масс. %			Данные рентгенофазового анализа
	CaF <sub>2</sub>	CaCO <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	
1	29,6	10,3	24,9	CaF <sub>2</sub> , кварц, CaCO <sub>3</sub> , анортит (CaAl <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>8</sub> )
2	15,4	26,5	31,1	CaF <sub>2</sub> , α-кварц, мусковит (KAl <sub>2,20</sub> (Si <sub>3</sub> Al) <sub>0,975</sub> O <sub>10</sub> (OH) <sub>1,72</sub> O <sub>0,28</sub> ), кальцит, сфалерит

В табл. 8. приведено содержание основных макрокомпонентов в отходах обогащения флюоритсодержащих руд Ярославского ГОКа [27].

Таблица 8

**Содержание основных макрокомпонентов в отходах флотации Ярославского ГОКа, в масс. % (без учёта фтора)**

TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SiO <sub>2</sub>
0,08	19,67	1,61	0,05	1,88	25,31	0,5	1,68	0,18	29,82

В таблице 9 приведены результаты масс-спектрометрического определения содержания микрокомпонентов в исследуемых отходах.

Таблица 9

**Результаты определения содержания элементов в отходах  
Ярославского ГОКа методом ИСП-МС**

Элемент	Содержание, г/т	Элемент	Содержание, г/т
Be	727,8	Ce	7,78
Sc	3,25	Pr	1,09
V	25,63	Nd	4,70
Cr	25,68	Sm	1,16
Co	3,40	Eu	0,20
Ni	9,37	Gd	1,12
Cu	89,37	Tb	0,20
Zn	2402	Dy	1,30
Ga	19,88	Ho	0,29
Rb	1059	Er	0,86
Sr	912	Tm	0,12
Y	8,52	Yb	0,76
Zr	17,98	Lu	0,10
Nb	20,92	Hf	3,34
Mo	11,20	Ta	10,96
Cd	6,82	W	146,8
Sn	446,7	Pb	699,9
Cs	24,92	Th	12,21
Ba	112,4	U	3,25
La	3,56		

Из приведенной табл. 9 видно, что содержание только оксида бериллия BeO в исследуемой пробе составляет ~0,2 масс.%. По данным работы [4], содержание оксида бериллия в рудах Вознесенского и Пограничного месторождений составляет 0,06 и 0,247–0,37% соответственно.

Таким образом, если учесть, что мощности переработки руд на Ярославском ГОКе с 90-х гг. прошлого столетия сокращались, то к моменту остановки комбината общие запасы отходов составили порядка 30 млн т с общим содержанием  $\text{BeO}$  не менее 60 тыс. т. Данные выводы можно сделать, исходя из анализа только исследуемой пробы отходов, поэтому они требуют дополнительной проверки и усреднения по всему объёму хвостохранилища.

Гранулометрический анализ представленной пробы отходов Ярославского ГОКа проводили путём просеивания вещества массой 25 г через набор сит диаметром от 0 до -1 в течение 15 мин. Результаты отсева представлены в табл. 10.

*Таблица 10*

### **Гранулометрический и фазовый состав отходов Ярославского ГОКа**

Класс крупности, мм	Выход класса, масс. %	Фазовый состав класса
-0,25	1,9	Флюорит, мусковит, кварц, кальцит, сфалерит
-0,25+0,2	16,1	Флюорит, мусковит, кварц, кальцит, сфалерит
-0,2+0,16	4,3	Флюорит, мусковит, кварц, кальцит, сфалерит
-0,16+0,05	58,6	Флюорит, мусковит, кварц, кальцит,
-0,05+0,0	19,1	Флюорит, мусковит, кварц, кальцит, сфалерит
Итого	100	

Как видно из приведенной таблицы, по крупности образец на 60% представлен классом -0,16+0,05; в фазовом составе существенных различий по классам крупности не наблюдается.

В настоящее время  $\text{Be}$ ,  $\text{Li}$ ,  $\text{Rb}$ ,  $\text{Cs}$  при переработке флюоритовых руд не извлекаются, хотя флюорит составляет не более 20% стоимости всех редкометалльных продуктов. Эти попутные компоненты концентрируются в хвостах флюоритовой флотации и складированы в хвостохранилищах. Следует отметить, что указанные

отходы Ярославского ГОКа с приведенным содержанием  $\text{CaF}_2$  и оксидов редкометалльных элементов (бериллия, лития, рубидия и цезия) уже находятся на поверхности и в мелкодисперсном состоянии, что значительно будет снижать затраты в случае их комплексной переработки.

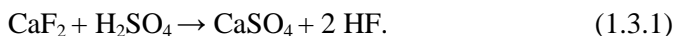
Таким образом, отходы обогащения флюоритсодержащего минерального сырья представляют собой крупное техногенное редкометаллическое месторождение. Например, в отходах Ярославского ГОКа содержится более 20% флюорита, большое количество редких щелочных металлов и оксида бериллия, что указывает на целесообразность проведения комплексной переработки данного техногенного сырья с извлечением фтора, бериллия, щелочных элементов и ряда попутных продуктов, широко применяемых в различных отраслях народного хозяйства. Разработка инновационных технико-технологических решений металлургического передела этих хвостов, по прогнозам Всероссийского научно-исследовательского института минерального сырья им. Н.М. Федоровского, например, полностью удовлетворит потребность России в бериллии и литии [28].

### **1.3. Переработка флюоритсодержащего минерального сырья**

Существует несколько способов переработки флюоритсодержащего минерального сырья: сернокислотное разложение флюоритовых концентратов, высокотемпературный пирогидролит флюорита и химическое обогащение флюоритовых руд, направленное на снижение содержания таких примесей, как кальцит и кварц.

#### **1.3.1. Сернокислотное разложение флюорита**

Современные методы переработки флюоритсодержащего минерального сырья основаны на переработке плавишкошпатовых руд путём флотационного обогащения до содержания основного продукта флюорита до 92–97%  $\text{CaF}_2$  с последующим вскрытием концентрированной серной кислотой согласно уравнению:



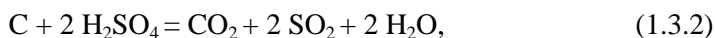
При этом для производства плавишковой кислоты обычно используют флюоритовый концентрат с содержанием фтористого

кальция не менее 92%, а для производства безводного фтористого водорода необходим высококачественный концентрат с содержанием  $\text{CaF}_2$  более 97%.

Флюоритовый концентрат смешивают с серной кислотой, при этом образуется сильно разжиженная смесь, которую направляют далее в печь разложения. После создания вращающейся печи для разложения плавикового шпата серной кислотой были предложены различные конструкции аппарата разложения, но наибольший интерес представляет процесс в печи кипящего слоя и в виброреакторе.

Процесс сернокислотного разложения флюорита характеризуется большой продолжительностью и недостаточной степенью извлечения фтора, не превышающей 94–95%. С целью интенсификации процесса предложено предварительно проводить механоактивацию плавикового шпата в шаровых мельницах или мельницах пружинного типа, которая позволяет увеличить степень извлечения фтора до 99% [29].

Следует отметить, что в зоне взаимодействия концентрата с серной кислотой конечным продуктом окислительно-восстановительной реакции при нагревании может быть  $\text{SO}_2$ . Образование диоксида серы возможно при взаимодействии углерода с серной кислотой по реакции



где окислителем является  $\text{S}^{+6}$ , а восстановителем – С. Кроме того, при нагреве серной кислоты до температуры кипения концентрированной серной кислоты ( $296,2^\circ\text{C}$ ) происходит её разложение с образованием  $\text{SO}_3$ . Присутствие диоксида кремния при взаимодействии флюорита с серной кислотой приводит к выделению в газовую фазу ещё и тетрафторида кремния и, соответственно, кремнефтористоводородной кислоты, которая загрязняет целевой продукт.

Исходя из требований к чистоте фтористоводородной кислоты, в технологии её производства предусмотрены операции по очистке её от кремнефтористоводородной и серной кислот.

### **1.3.2. Сернокислотное разложение флюорита в присутствии $\text{SiO}_2$**

Поскольку предварительная очистка флюоритсодержащего минерального сырья от кремнезёма путём флотационного обогащения

приводит к тому, что в отходы переходят слюдистые продукты, содержащие значительное количество щелочных элементов, было изучено взаимодействие флюорита, флюоритового концентрата и флюоритовой руды с концентрированной серной кислотой в присутствии диоксида кремния [30].

В качестве исходных веществ для исследования использовали растёртые образцы флюоритового концентрата (ФК-92) и слюдисто-флюоритовой руды (СФР), полученных с Ярославского ГОКа, индивидуальные минералы флюорита (Ф), слюды мусковит с размерами частиц 20–44 мкм и кристаллического  $\alpha$ -кварца с размером частиц 30–50 мкм и концентрированную серную кислоту квалификации «хч». Содержание основных компонентов и фазовый состав исследуемых образцов приведены в табл. 11.

Таблица 11

**Содержание основных компонентов и фазовый состав исходных образцов**

Образец *)	Содержание, масс. %			Данные рентгенофазового анализа
	CaF <sub>2</sub>	CaCO <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	
Ф	100			CaF <sub>2</sub>
ФК-92	92,0	1,9	2,45	CaF <sub>2</sub>
СФР	39,8	4,3	18,0	CaF <sub>2</sub> , $\alpha$ -кварц, мусковит (KAl <sub>2,20</sub> (Si <sub>3</sub> Al) <sub>0,975</sub> O <sub>10</sub> (OH) <sub>1,72</sub> O <sub>0,28</sub> ), ортоклаз (K <sub>4</sub> Al <sub>4</sub> Si <sub>12</sub> O <sub>32</sub> )

Опыты проводили на установке, состоящей из фторопластового реакционного стакана с герметично завинчивающейся крышкой с двумя отверстиями: одно для подачи газа-носителя, другое для отвода газообразных продуктов реакции. Реакционный стакан помещали в электрическую печь, температуру которой задавали с помощью высокоточного регулятора температуры ВРТ-2.

Исследуемые образцы заливали концентрированной серной кислотой и нагревали в изотермическом режиме при заданной температуре и непрерывном пропускании через реакционную смесь осушенного воздуха со скоростью 0,15 л/ч. Газообразные продукты реакции

улавливали раствором аммиака. Контроль за прохождением реакции осуществляли по количеству выделившегося фторид-иона, убывли массы образца и данным рентгенофазового анализа остатка.

Для анализа остатков использовали методы химического, рентгенофазового, и рентгенофлуоресцентного анализа. Содержание фтора в образцах определяли путём отгонки  $\text{H}_2\text{SiF}_6$  с последующим титрованием полученных растворов нитратом тория. Содержания щелочных элементов в растворе определяли методом атомно-абсорбционного анализа. Взаимное влияние щелочных металлов друг на друга исключали введением в пробу буферного раствора  $\text{KCl}$ . Содержание  $\text{Li}$  и  $\text{Rb}$  определяли методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной аргоновой плазмой.

Известно, что взаимодействие флюорита с серной кислотой протекает в две стадии. Первоначально в процессе смешения образуется кислый ассоциат  $\text{CaF}_2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ , который при температуре  $70\text{--}130^\circ\text{C}$  разлагается с выделением одной молекулы  $\text{HF}$ , а затем при  $130\text{--}270^\circ\text{C}$  происходит доразложение флюорита с выделением второй молекулы  $\text{HF}$ . Первая стадия протекает в кинетической области, а вторая – в диффузионной [31].

В присутствии диоксида кремния взаимодействие флюорита с серной кислотой приводит к выделению в газовую фазу ещё и тетрафторида кремния, который загрязняет целевой продукт, поэтому и возникает необходимость очистки флюоритсодержащего минерального сырья от кремнезёма путём флотационного обогащения.

Таким образом, при улавливании выделяющегося  $\text{SiF}_4$  раствором аммиака, либо при подаче в исследуемую реакционную смесь водяного пара можно ожидать повышения эффективности выделения тетрафторида кремния вследствие образования кремнефтористоводородной кислоты с последующей отгонкой смеси  $\text{HF}$ ,  $\text{H}_2\text{SiF}_6$  и  $\text{H}_2\text{O}$ , что позволило бы увеличить степень извлечения фтора при сернокислотном вскрытии флюорита.

Действительно, опыты на флюоритовом минерале показали, что добавление  $\alpha$ -кварца, взятого в стехиометрическом соотношении согласно уравнению:



приводит к увеличению количества выделившегося фторид-иона при одинаковой продолжительности процесса взаимодействия. На рис. 6 приведена зависимость степени извлечения фтора от времени

при сернокислотном вскрытии исследуемых флюоритовых образцов при температуре 120°C.

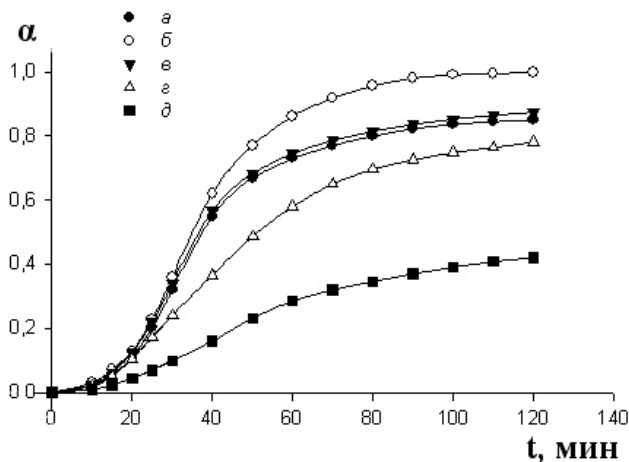


Рис. 6. Зависимость степени извлечения фтора  $\alpha$  от времени  $t$  (мин) при сернокислотном разложении флюорита при температуре 120°C:  
 а – минерал флюорит;  
 б – минерал флюорит (или ФК-92) в присутствии  $\alpha$ -кварца;  
 в – флюоритовый концентрат ФК-92;  
 г – минерал флюорит в присутствии 18% слюды;  
 д – слюдисто-флюоритовая руда СФР

Из приведённых кинетических кривых видно, что добавление рассчитанного по уравнению (1.3.3) количества  $\alpha$ -кварца (рис. 6б) за 2 ч взаимодействия при температуре 120 °С повышает степень извлечения фтора при сернокислотном разложении флюорита (рис. 6а) примерно на 15%. Кроме того, степень извлечения фтора при сернокислотном разложении флюоритового концентрата с содержанием  $\text{CaF}_2$  92% (рис. 6в) выше, чем при сернокислотном разложении чистого минерала, что, очевидно, обусловлено присутствием в данном концентрате 2,45%  $\text{SiO}_2$ , а при добавлении рассчитанного согласно уравнению (1.3.3) количества  $\alpha$ -кварца совпадает со степенью извлечения фтора при сернокислотном разложении чистого флюорита в присутствии стехиометрического количества диоксида кремния.

Поскольку флюоритовым рудам часто сопутствуют слюды, было изучено влияние связанного в слюдах диоксида кремния на сте-



пень извлечения фтора при серноокислотном разложении. Исследование показало, что присутствие слюды понижает степень извлечения фтора, как это видно из приведённой кинетической кривой для слюдисто-флюоритовой руды СФР (рис. 6д), что является результатом более сложного процесса, протекающего в этом случае взаимодействия. При проведении серноокислотного разложения модельной смеси, состоящей из флюоритового минерала и 18% слюды, как в образце СФР, за 2 ч взаимодействия при температуре 120°C степень извлечения фтора понижается примерно на 7% (рис. 6з).

На основании полученных экспериментальных данных по степени извлечения фторид-иона при температуре 120°C были выполнены расчёты порядка ( $n$ ) и скорости реакции серноокислотного разложения исследуемых образцов в этих условиях. Для расчёта использовали обобщённое топохимическое уравнение Колмогорова-Ерофеева [32]. На рис. 7 приведена логарифмическая зависимость степени извлечения фторид-иона от времени.

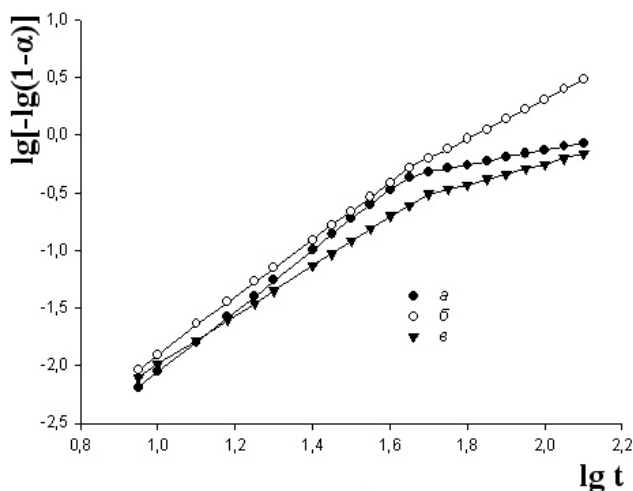


Рис. 7. Логарифмическая зависимость степени извлечения фтора  $\lg[-\lg(1-\alpha)]$  от времени  $\lg t$  (мин) при серноокислотном разложении флюорита при температуре 120°C:

- а – минерал флюорит;
- б – минерал флюорит в присутствии  $\alpha$ -кварца;
- в – минерал флюорит в присутствии 18% слюды

Из приведенной логарифмической зависимости хорошо видно, что процесс протекает в две стадии, с переходом после 45–50 мин взаимодействия. Линейная зависимость, наблюдаемая в логарифмических координатах, указывает на постоянство  $n$  в приведённых интервалах времени. Обработанные по обобщённому топохимическому уравнению кинетические данные приведены в табл. 12.

Таблица 12

**Порядок реакции ( $n$ ) и константы скорости ( $k$ ) сернокислотного разложения исследуемых образцов**

Образец	$\alpha_{1\text{макс.}}$	$n_1$	$k_1, \text{мин}^{-1}$	$\alpha_{2\text{макс.}}$	$n_2$	$k_2, \text{мин}^{-1}$
Ф	0,65	2,65	0,06030	0,857	0,65	0,00363
Ф + $\alpha$ -кварц	0,77	2,50	0,05920	0,999	1,70	0,01580
Ф + 18% слюды	0,49	2,14	0,05754	0,786	0,91	0,00195

Видно, что на первой стадии процесс протекает в кинетической области во всех трёх случаях, с небольшим различием скоростей взаимодействия и наибольшей степенью превращения (77%) в случае смеси флюорита и  $\alpha$ -кварца. На второй стадии механизм сернокислотного разложения меняется: разложение чистого флюорита и флюорита в присутствии слюды протекают в диффузионной области, и только в случае смеси флюорита и  $\alpha$ -кварца взаимодействие по-прежнему протекает в кинетической области. При этом скорость взаимодействия падает во всех трёх случаях: примерно в 17, 4 и 30 раз соответственно для чистого флюорита, флюорита в присутствии  $\alpha$ -кварца и флюорита в присутствии слюды.

Практически полное извлечение фтора за 2 ч взаимодействия при 120°C наблюдается только в случае смеси флюорита и  $\alpha$ -кварца. Однако характер полученных кинетических кривых (рис. 6) позволяет предполагать, что увеличение продолжительности эксперимента, либо повышение температуры взаимодействия приведёт к повышению степени извлечения фтора. Действительно, при проведении процесса при температуре 140°C за 2 ч сернокислотного вскрытия полное извлечение фтора происходит уже и в случае смеси флюорита и 18% слюды. С другой стороны, при 120°C увеличение продолжительности эксперимента, например, до 3 ч приводит

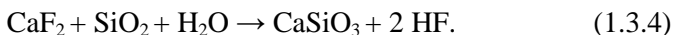
только к повышению степени извлечения фтора на 10 и 5% для чистого флюорита и смеси флюорита и 18% слюды соответственно.

Таким образом, выделение фтора из флюоритсодержащего минерального сырья в виде более летучего по сравнению с HF тетрафторида кремния позволяет проводить сернокислотное вскрытие необогащённого флюоритсодержащего сырья, то есть, минуя стадию получения концентрата. При этом присутствие свободного диоксида кремния сдвигает процесс вскрытия флюорита в кинетическую область, увеличивает скорость взаимодействия и повышает степень извлечения фтора; присутствие связанного в слюдах  $\text{SiO}_2$  не меняет характера взаимодействия, однако скорость взаимодействия и степень извлечения фтора понижаются, и полное извлечение фтора достигается при повышении температуры взаимодействия до 140–150°C.

### 1.3.3. Гидротермическое разложение флюорита

Высокие требования к качеству исходного флюоритового концентрата и большой расход серной кислоты для производства фтористого водорода при сернокислотном разложении флюорита явились предпосылкой для значительного количества научно-исследовательских работ, направленных на разработку методов получения фтористых соединений с применением более дешёвых химических реагентов.

Из работ этого направления наибольшего внимания заслуживают процессы гидротермического разложения, или пирогидролита, флюорита – разложения флюорита при высоких температурах перегретым водяным паром. В ходе этого процесса основные компоненты руды – флюорит и кремнезём (кварц) – взаимодействуют по уравнению:



Так, в Дальневосточном филиале имени В.Л. Комарова Академии наук СССР такие исследования велись под руководством М.А. Михайлова. В этих работах было установлено, что фториды II группы периодической системы химических элементов способны вступать в реакцию с перегретым водяным паром с заметной скоростью уже при температуре 500°C, изучена кинетика процессов разложения фторидов металлов с помощью перегретого водяного пара и удалось достичь количественного превращения фторида кальция

и флюорита в окись кальция. Введение в плавиковый шпат двуокиси кремния и проведение процесса в твердой фазе при 1200–1250°C обеспечило получение 25%-ной плавиковой кислоты при высокой скорости процесса и 90–95%-ном извлечении фтора [33, 34].

Следует отметить, что процесс пирогидролиза флюоритовых руд в твердом состоянии не нашёл промышленного применения вследствие экстенсивности и низкой концентрации плавиковой кислоты. Однако интенсификация процессов пирогидролиза достигается при обработке водяным паром флюоритовых руд в расплавленном состоянии. Высокотемпературный гидролиз получения плавиковой кислоты позволяет перерабатывать непосредственно флюоритовые руды, неподдающиеся флотационному обогащению, и повысить извлечение фтора. Этот метод является перспективным особенно при проведении процесса в аппаратах циклонного типа, в которых для сжигания природного газа или жидкого топлива используется воздушное дутье, обогащённое кислородом, либо чистый кислород [35].

Достоинством метода пирогидролиза является то, что этот метод не вносят каких-либо ограничений на качество флюоритового продукта и не связан с расходом серной кислоты и других продуктов основной химической промышленности. Однако промышленное осуществление гидротермического разложения флюорита вызывает значительные трудности, обусловленные большой агрессивностью газовой фазы к металлам и сплавам при температуре процесса, высокой реакционной способностью к огнеупорным материалам окиси кальция, образующейся при реакции, и необходимостью точного регулирования расхода водяного пара.

#### **1.3.4. Химическое обогащение флюоритовых руд**

Флотационный метод обогащения флюоритовых руд не позволяет получать с высоким выходом высококачественные концентраты, содержащие более 95%  $\text{CaF}_2$  без процессов химического обогащения, направленного на снижение концентрации таких примесей, как кальцит и кварц.

Так, для повышения сортности флюоритового концентрата применяют химический способ обогащения, заключающийся в разрушении кальцита раствором плавиковой кислоты либо раствором гидродифторида и фторида аммония [36, 37]. Применение этого ме-

тогда к низкосортным флотационным флюоритовым продуктам позволяет получать плавикошпатовый концентрат для химической промышленности из бедных отвальных и сильнокарбонатных руд или упростить технологическую схему обогащения и повысить степень извлечения флюорита при переработке слабокарбонатных руд.

Следует отметить, что в аппаратурном оформлении значительно проще проведение процесса обескремнивания флюоритсодержащего сырья с применением кристаллических фторида и бифторида аммония. В работе [37] при использовании гидродифторида аммония концентрат смешивали с  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  и нагревали до 180–200°C. Кальцит при этом переходит во фторид кальция, а кварц – в гексафторосиликат аммония согласно уравнениям:



При нагревании выше 300°C гексафторосиликат аммония переходит в газовую фазу. В результате такой обработки концентрация флюоритового концентрата повышалась с 92 до 97%.

Используемые для химического обогащения флюорита фториды аммония по стоимости сопоставимы со стоимостью флюоритовых концентратов ФФ-97А,Б. Поэтому для химического обогащения флюоритовых концентратов можно использовать растворы кремнефтористоводородной кислоты как более дешёвого фторизирующего реагента. Такая обработка также позволяет повысить качество флюоритовых концентратов до марок ФФ-95-97 [38].

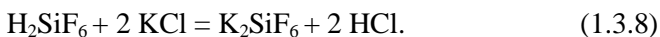
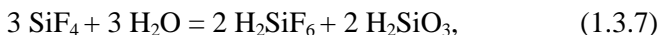
Химическое обогащение флюоритовых руд до стадии флотации позволяет не только получать высококачественные флюоритовые концентраты, но и в ряде случаев увеличить производительность обогатительных предприятий.

### **1.3.5. Переработка фторсодержащих концентратов с использованием электродуговых и плазменных устройств**

Как было отмечено выше, в Институте химии ДВО РАН в 70-е гг. прошлого столетия М.А. Михайловым был разработан пирогидролизный способ переработки флюоритсодержащих концентратов перегретым паром [33, 34]. Введение в зону реакции по этому способу диоксида кремния увеличивало скорость процесса пиро-

гидролиза, но такая технология не была реализована ввиду больших трудностей с подбором конструкционных материалов, способных работать при высоких температурах в агрессивной среде.

Пытаясь упростить процесс получения тетрафторида кремния и «устранить» стадию пирогидролита, авторы данной работы совместно с сотрудниками Дальневосточного федерального университета провели «сухой» процесс сплавления флюорита с двуокисью кремния с использованием электродуговой установки. В качестве исходных материалов были взяты флюоритовый концентрат ФФ-98 и двуокись кремния марки «ч.д.а». Шихта, составленная из указанных компонентов в стехиометрическом соотношении, сплавлялась в зоне дугового разряда в среде чистого аргона. Отходящие газы пропускали через силиконовый фильтр, а для аналитического определения тетрафторида кремния газы улавливали водно-спиртовым раствором хлорида калия, где происходило образование осадка  $K_2SiF_6$ :



О попытке технически осуществить такой процесс упоминал во второй половине прошлого века И.Г. Рысс [39]. Соляную кислоту, выделяющуюся в эквивалентном фтору количестве, оттитровывали. Осадок отделяли от раствора, промывали холодной дистиллированной водой при температуре  $10^\circ C$  и высушивали при температуре  $105^\circ C$ . Согласно данным рентгенофазового анализа, дифракционные пики на рентгенограмме соответствовали рефлексам  $K_2SiF_6$ .

В результате проведённых экспериментов, было показано, что процесс сплавления смеси протекает с выделением в газовую фазу тетрафторида кремния. Можно утверждать, что при соответствующей доработке метод электродугового или плазменного вскрытия флюоритовых руд (концентратов или отходов) может найти применение в производстве фторсодержащих реагентов взамен процессам пирогидролита и сульфатной технологии.

## **Глава 2. КОМПЛЕКСНЫЙ ПОДХОД К ПЕРЕРАБОТКЕ ФЛЮОРИТСОДЕРЖАЩЕГО СЫРЬЯ И ТЕХНОГЕННЫХ ОТХОДОВ ЯРОСЛАВСКОГО ГОКА СЕРНОКИСЛОТНЫМ СПОСОБОМ**

---

---

**К**ак упоминалось выше, сырьевая база Ярославского горно-обогатительного комбината содержит целый ряд стратегически важных полезных ископаемых, в том числе соединения лития, рубидия, цезия и бериллия. При существующем способе очистки фторсодержащего сырья от кремнезёма путем флотационного обогащения редкие металлы не извлекаются в концентрат и полностью остаются в отходах. Поэтому целесообразно подходить к проблеме переработки флюоритсодержащего сырья и техногенных отходов комплексно, с извлечением не только фтора, но и редких щелочных металлов и бериллия.

### **2.1. Выделение щелочных металлов при сернокислотном разложении флюоритсодержащего сырья и техногенных отходов Ярославского ГОКа**

Фторидные руды, разрабатываемые Ярославским ГОКом, по своему минералогическому составу относятся к карбонатно-слюдисто-флюоритовому типу. Щелочные металлы в этих рудах входят в состав слюд и после флотации остаются в отходах.

Слюды – группа широко распространённых породообразующих минералов сложного и непостоянного состава. Они представляют собой гидроксил- и фторсодержащие алюмосиликаты слоистой структуры с общей формулой  $R_1R_2[AlSi_3O_{10}](OH, F)_2$ , где  $R_1 = K, Na$ ;  $R_2 = Al, Mg, Fe, Li$ .

Возможность вскрытия слюдистых продуктов показана в работе [7], процесс осуществляли путем спекания слюдистых минералов с  $\text{NH}_4\text{F}$  при 200–250°C с последующим отделением всех щелочных элементов от сопутствующих ионов хроматографическим методом.

Из сильных кислот, применяемых обычно в химической технологии для разложения силикатов и других рудных материалов, наибольшее значение представляет серная кислота. Так на ранней стадии развития литиевой промышленности, когда основным сырьём для получения соединений лития был лепидолит, его разлагали нагреванием с  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . При этом получали растворимые  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  и сульфаты других щелочных элементов и алюминия. Следует отметить, что для полного разложения лепидолита проводили предварительное сплавление минерала в стеклообразную массу при 1090°C и измельчение. Без предварительного сплавления лепидолит разлагали серной кислотой при медленном повышении температуры до 320–330°C [40].

В работах [41-43] исследовано сернокислотное разложение слюды мусковит, присутствующей в большинстве флюоритовых руд, и слюды лепидолит, являющейся исходным сырьём для получения соединений лития. Изучены условия и кинетика сернокислотного вскрытия необогащённой слюдисто-флюоритовой руды и отходов флюоритовой флотации. Для разложения силикатной составляющей слюды авторы добавляли фторсодержащую соль  $\text{CaF}_2$ , взятую в стехиометрическом соотношении согласно уравнению (1.3.3).

В качестве исходных веществ для исследования использовали растёртые образцы слюдисто-флюоритовой руды (СФР) с содержанием  $\text{CaF}_2$  39,8%, двух проб отобранных из отвалов Ярославского ГОКа фторсодержащих отходов обогащения флюоритовых руд (ФО-1 и ФО-2) с содержанием  $\text{CaF}_2$  соответственно 29,6 и 15,4% и слюды мусковит и лепидолит. Образцы отходов обогащения представляли собой мелкодисперсный порошок серого цвета с блестящими вкраплениями. Содержание основных компонентов и фазовый состав исследуемых образцов приведены в табл. 13.



**Содержание основных компонентов и фазовый состав  
исходных образцов**

Образец	Содержание, масс. %			Данные рентгенофазового анализа
	CaF <sub>2</sub>	CaCO <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	
СФР	39,8	4,3	18	CaF <sub>2</sub> , α-кварц, мусковит (KAl <sub>2,20</sub> (Si <sub>3</sub> Al) <sub>0,975</sub> O <sub>10</sub> (OH) <sub>1,72</sub> O <sub>0,2</sub> ), ортоклаз (K <sub>4</sub> Al <sub>4</sub> Si <sub>12</sub> O <sub>32</sub> )
ФО-1	29,6	10,3	24,9	CaF <sub>2</sub> , кварц, CaCO <sub>3</sub> , анортит (CaAl <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>8</sub> )
ФО-2	15,4	26,5	31,1	CaF <sub>2</sub> , α-кварц, мусковит (KAl <sub>2,20</sub> (Si <sub>3</sub> Al) <sub>0,975</sub> O <sub>10</sub> (OH) <sub>1,72</sub> O <sub>0,2</sub> ), кальцит, сфалерит

Контроль за прохождением реакции осуществляли по количеству выделившегося фторид-иона, убыли массы исследуемого образца и данным рентгенофазового анализа остатка. По окончании выделения газа реакционную массу выщелачивали водой и фильтровали. Нерастворимый осадок промывали водой, фильтрат соединяли с промывными водами и определяли в нём содержание щелочных металлов.

Исследование показало, что при взаимодействии мусковита с концентрированной серной кислотой уже при температуре 145°C наблюдается полное разложение слюды и переход всех элементов в раствор, в то время как лепидолит в аналогичных условиях переходит в раствор только на 30%. Добавление рассчитанного количества CaF<sub>2</sub>, равно как и повышение температуры взаимодействия, приводит к повышению степени разложения лепидолита. Так при 180°C лепидолит при серноокислотном разложении в присутствии CaF<sub>2</sub> уже на 85% переходит в раствор. Эти результаты указывают на возможность перевода щелочных металлов в водорастворимые соединения в процессе серноокислотного вскрытия необогащённого флюоритосодержащего сырья.

Серноокислотное вскрытие слюдисто-флюоритовой руды и техногенных отходов Ярославского ГОКа проводили с одновременным обесфториванием и обескремниванием исследуемого материала в виде

летучего тетрафторида кремния. Поэтому с учётом того, что значительная часть состава исследуемых отходов представлена силикатами (табл. 13), для полного разложения этих проб при сернокислотном вскрытии добавляли минерал  $\text{CaF}_2$ , количество которого рассчитывали по фтор-иону согласно приведённому уравнению (1.3.3) с учетом содержания находящегося в образце фторида кальция. С другой стороны, при сернокислотном разложении слюдисто-флюоритовой руды добавляли кварц, количество которого также рассчитывали в соответствии с приведённым уравнением и с учётом находящегося в руде  $\text{SiO}_2$ . Результаты кинетического исследования процесса сернокислотного вскрытия слюдисто-флюоритовой руды и отходов флотационного обогащения флюоритовых руд приведены на рис. 8.

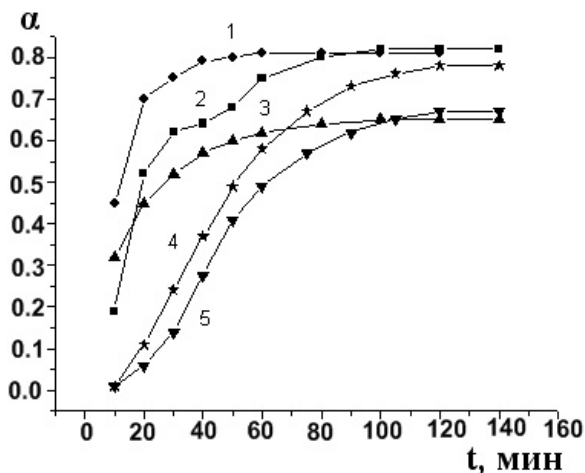


Рис. 8. Зависимость степени извлечения фтора  $\alpha$  от времени  $t$  (мин) при сернокислотном разложении при температуре  $155\text{ }^\circ\text{C}$ : 1 – минерал флюорит; 2 – отходы с добавлением флюорита; 3 – отходы; 4 – слюдисто-флюоритовая руда; 5 – слюдисто-флюоритовая руда с добавлением кварца

Из приведённых кинетических кривых видно, что высокая степень отгонки фтора из слюдисто-флюоритовой руды, слюдисто-флюоритовой руды с добавлением кварца и смеси отходов с флюоритом достигается в течение 1 ч и составляет 67, 78 и 82%, соответственно. Процесс сернокислотного вскрытия смеси отходов с

флюоритом идёт ступенчато, что может быть связано с присутствием в исследуемом образце диоксида кремния в свободном и связанном состоянии. Разложение отходов без  $\text{CaF}_2$  протекает медленнее, максимальная степень извлечения фтора достигается только через 1,5 ч взаимодействия и составляет 65%.

На основании экспериментальных данных по степени извлечения фторид-иона были рассчитаны порядок ( $n$ ) и скорость реакции сернокислотного разложения. Для расчёта использовали обобщённое топомхимическое уравнение Колмогорова-Ерофеева [32].

Логарифмическая зависимость степени извлечения фторид-иона от времени показала, что процесс сернокислотного разложения исследуемых образцов протекает в две стадии с переходом на вторую стадию после 40 или 100 мин взаимодействия при разложении флюорита и смеси отходов с флюоритом или отходов, соответственно. Линейная зависимость, наблюдаемая в логарифмических координатах для приведённых интервалов времени, указывает на постоянство  $n$  в этих интервалах времени. Полученные кинетические данные приведены в табл. 14.

Таблица 14

### Порядок реакции ( $n$ ) и константы скорости ( $k$ ) сернокислотного разложения

Образец	1-ая стадия		2-ая стадия	
	$n_1$	$k_1, \text{мин}^{-1}$	$n_2$	$k_2, \text{мин}^{-1}$
Флюорит	2,65	0,06030	0,65	0,00363
ФО-2	0,58	0,0126	0,21	0,0144
ФО-2 + флюорит	1,28	0,0380	0,65	0,0224
СФР + кварц	2,14	0,05754	0,61	0,00195
СФР	1,73	0,04341	0,58	0,00178

Из приведенных данных видно, что порядок реакции различен для условно различных временных интервалов взаимодействия, причём для второго интервала порядок реакции значительно ниже, чем для первой области. Если учесть, что продуктами реакции являются не только летучие ( $\text{SiF}_4$ ) и растворимые соединения, но и труднорастворимые соединения щелочноземельных металлов, ко-

которые препятствуют протеканию реакции, то наблюдаемые изменения в порядке реакции могут быть объяснены диффузионными ограничениями в рассматриваемых системах. При  $n > 1$  процесс протекает в кинетической области, а при  $n < 1$  – в диффузионной. Таким образом, добавление флюорита при сернокислотном разложении отходов флюоритовой флотации способствует протеканию реакции в кинетической области, увеличению порядка реакции и степени извлечения фтора из исходного продукта.

Образовавшуюся в результате сернокислотного разложения массу обрабатывали водой и фильтровали. В нерастворимом остатке после выщелачивания по данным рентгенофазового анализа присутствие исходных минералов не обнаружено, а установлено присутствие только  $\text{CaSO}_4$  и  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , что указывало на полное вскрытие исследуемого минерального сырья концентрированной серной кислотой в этих условиях.

Избыточное содержание сульфат-иона в фильтрате связывали путём добавления  $\text{CaCO}_3$  и перевода в малорастворимое соединение  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . После отделения осадка получили фильтрат с  $\text{pH} = 1,8$ , в котором методом атомно-абсорбционного и атомно-эмиссионного анализа определяли содержание элементов, перешедших в раствор. Результаты определения приведены в табл. 15.

*Таблица 15*

**Содержание элементов в пересчете на оксиды в фильтрате после сернокислотного вскрытия флюоритовых отходов**

Элемент	Содержание, масс. %
$\text{Al}_2\text{O}_3$	9,6
$\text{CaO}$	6,5
$\text{MgO}$	2,0
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	1,7
$\text{ZnO}$	0,22
$\text{K}_2\text{O}$	2,3
$\text{Na}_2\text{O}$	0,97
$\text{Rb}_2\text{O}$	0,147
$\text{Cs}_2\text{O}$	0,025
$\text{Li}_2\text{O}$	0,351

Из приведённой таблицы видно, что фильтрат содержит сульфаты алюминия, кальция, магния, железа, цинка и щелочных металлов. Таким образом, сернокислотное вскрытие небогатённого фторсодержащего сырья и отходов флюоритовой флотации в данных условиях позволило извлечь щелочные металлы в раствор, из которого после разделения и концентрирования по традиционной технологии [8, 44] они могут быть получены в виде солей или гидроксидов.

Поведение сульфатов щелочных металлов и основных макрокомпонентов раствора (Al, Fe, Ca, Mg) при щелочном гидролизе было изучено на модельных системах. Анализ данных потенциометрического титрования водных растворов сульфатов позволил определить оптимальные границы pH, при которых возможно выделение в осадок гидроксидов указанных элементов. Результаты потенциометрического титрования представлены на рис. 9.

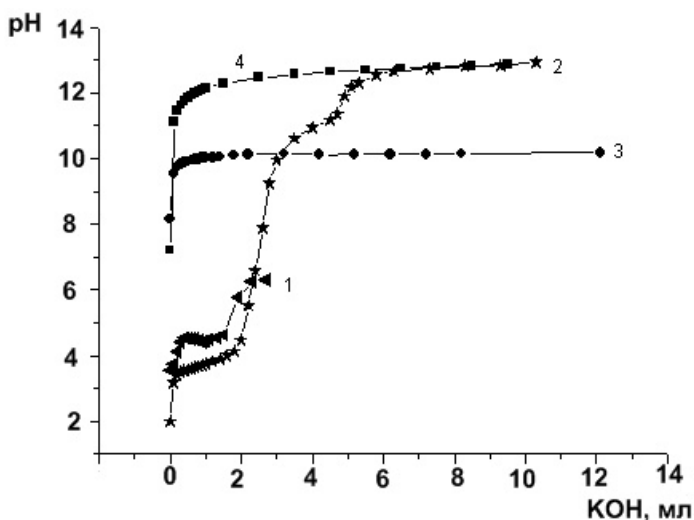


Рис. 9. Кривые потенциометрического титрования водных растворов 0,2 М раствором KOH: 1 –  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ; 2 –  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ ; 3 –  $\text{MgSO}_4$ ; 4 –  $\text{CaSO}_4$

Из анализа кривой потенциометрического титрования раствора сульфата кальция было найдено, что появление первых признаков выпадения гидроксида кальция в виде мути из раствора начинается

при  $pH=11,09$ . Дальнейшее прибавление щёлочи несколько замедляет подъём кривой. Конечная точка титрования на кривой отсутствует, поскольку полнота осаждения гидроксида кальция не достигается даже при значительном избытке щёлочи, так как растворимость гидроксида кальция в воде при  $20^{\circ}C$  составляет  $0,165$  г в  $100$  г  $H_2O$ , а в присутствии щелочных металлов она значительно повышается [45].

Анализируя кривую потенциметрического титрования раствора сульфата магния видно, что водный раствор этой соли имеет щелочную реакцию среды с  $pH$ , равным  $8,15$ . При добавлении первых капель  $KOH$   $pH$  резко увеличивается и при значении  $10,12$  раствор начинает мутнеть. Дальнейшее прибавление щёлочи приводит к увеличению осаждения  $Mg(OH)_2$ . При  $pH$   $10,17-10,2$  наблюдается выпадение густого белого осадка гидроксида магния. Согласно кривой потенциметрического титрования на рис. 9, границы  $pH$  гидролиза сульфата магния  $10,12-11,8$ .

Таким образом, повышая  $pH$  раствора до  $12$ , можно удалить из раствора в виде осадка гидроксид магния и частично гидроксид кальция.

Из литературы известно [46], что растворимость  $Al(OH)_3$  зависит от  $pH$  среды. Минимальная растворимость наблюдается при  $pH$   $6,0-7,8$ , а при  $pH>9$  гидроксид алюминия растворяется с образованием гидроксосоли. Анализ кривых потенциметрического титрования сульфата алюминия раствором  $KOH$  (рис. 9, кривая 2) показывает, что гидролиз сульфата алюминия в водном растворе протекает при  $pH$  в интервале  $3,17-7,32$  и сопровождается образованием осадка  $Al(OH)_3$ , который при дальнейшем прибавлении ионов  $OH^-$  растворяется, образуя гидроксоалюминат калия  $K[Al(OH)_4]$ .

Процесс щелочного гидролиза сульфата железа, в отличие от сульфата алюминия, очень затянут во времени. Водный раствор сульфата железа (II) подобно сульфату алюминия имеет кислую реакцию среды. При добавлении к раствору сульфата железа щёлочи при  $pH=3,75$  происходит образование основной соли. Дальнейшее увеличение  $pH$  сопровождается образованием осадка сначала в виде грязно-зелёных хлопьев гидроксильных производных, содержащих  $Fe$  (II) и (III), которые затем растворяются в растворе и придают ему буро-рыжеватый оттенок за счет образования  $Fe(OH)_3$ . Согласно [47], осаждение гидроксида трёхвалентного железа из его солей, кроме фто-

ристой, установленное различными методами, происходит в интервале рН 3,0-6,6, а конец осаждения наблюдается при рН 7.

Таким образом, границы рН, соответствующие осаждению гидроксидов железа и алюминия, совпадают и находятся в интервале 3,0-6,6, а окончание осаждения наблюдается при рН 7, и, повышая рН раствора до этой величины, можно удалить из раствора железо и алюминий в виде гидроксидов. Однако дальнейшее разделение соединений этих элементов представляет определённые трудности, поскольку по свойствам они очень близки. Так, гидроксиды алюминия и железа образуют трудно фильтрующиеся, практически нерастворимые в воде осадки. Однако растворимость их значительно различается:  $PP_{Al(OH)_3} = 5,1 \cdot 10^{-33}$ , а  $PP_{Fe(OH)_3} = 3,8 \cdot 10^{-38}$ . Исходя из этого можно предполагать, что равновесие в реакции (2.1.1) будет сдвинуто вправо:



Гидролиз солей щелочных металлов сопровождается образованием гидроксидов этих металлов, однако видимых изменений раствора и выпадения осадка вследствие высокой растворимости гидроксидов лития и рубидия не наблюдается. Анализ кривых потенциметрического титрования растворов сульфатов щелочных металлов показал, что гидролиз солей рубидия и лития сопровождается значительным подъёмом кривой: в случае лития до рН 12, в случае рубидия до рН 12,8 (рис. 10).

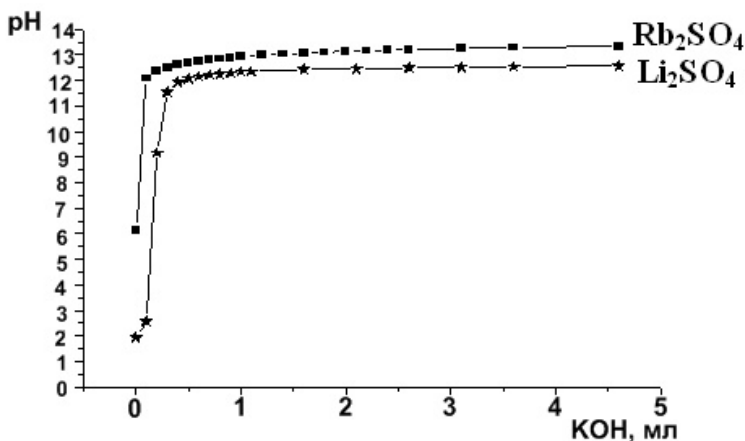


Рис. 10. Кривая потенциметрического титрования растворов сульфатов рубидия и лития

Изучив поведение сульфатов основных макрокомпонентов при щелочном гидролизе на модельных системах, провели гидролиз раствора, полученного при выщелачивании продукта сернокислотного вскрытия отходов флюоритовой флотации и необогащённой слюдисто-флюоритовой руды. Исследование показало, что щелочной гидролиз фильтрата до pH 8,3 позволяет отделить в виде осадка значительную часть основных макрокомпонентов. Результаты атомно-абсорбционного и атомно-эмиссионного определения содержания оставшихся в растворе сопутствующих элементов представлены в табл. 16.

*Таблица 16*

**Содержание элементов в пересчёте на оксиды в фильтрате после гидролиза до pH 8,3**

Элементы	Содержание, масс. %
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,029
CaO	0,6
MgO	1,23
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,00035
K <sub>2</sub> O	3,6
Na <sub>2</sub> O	0,51
Rb <sub>2</sub> O	0,11
Cs <sub>2</sub> O	0,021
Li <sub>2</sub> O	0,320

Таким образом, сернокислотная переработка необогащённого флюоритсодержащего сырья и отходов флюоритовой флотации с одновременным обесфториванием и обескремниванием исследуемого материала в виде летучего тетрафторида кремния позволяет попутно извлекать щелочные металлы в виде растворимых солей или гидроксидов.



## 2.2. Переработка побочных продуктов сернокислотного вскрытия флюоритсодержащего минерального сырья

Исследование возможности комплексной переработки флюоритсодержащего сырья и техногенных отходов Ярославского ГОКа при сернокислотном вскрытии с извлечением фтора, редких щелочных металлов и переработкой полученных побочных продуктов вскрытия на пользующиеся спросом материалы представлено в работах [41–43, 48–53]. На основании проведённых исследований предложены принципиальные технологические схемы сернокислотного разложения флюоритсодержащего минерального сырья (рис. 11) и техногенных отходов (рис. 12) с извлечением фтора в виде фторида аммония, попутным извлечением щелочных металлов в виде растворимых солей или гидроксидов и получением аморфного кремнегеля высокой чистоты.

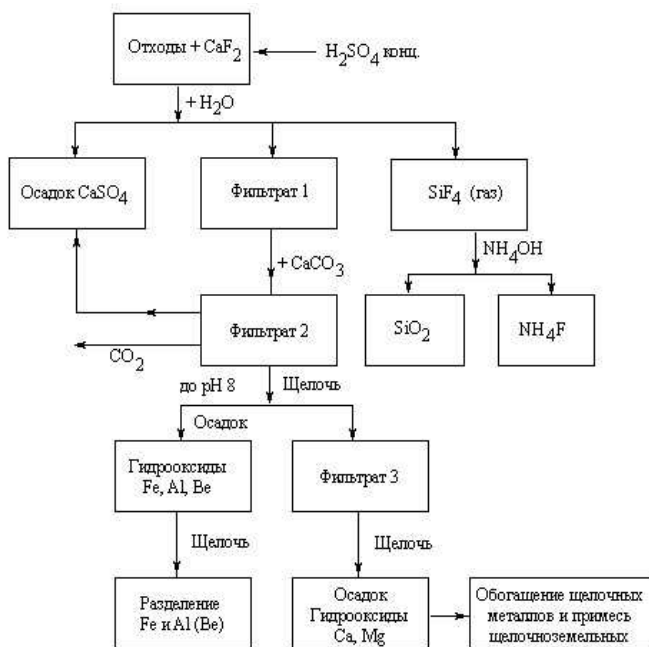


Рис. 11. Схема извлечения щелочных металлов при сернокислотной переработке флюоритсодержащего сырья

Следует отметить, что аморфный кремнегель  $\text{SiO}_2$ , получаемый при щелочном гидролизе, является исходным компонентом для получения гидросиликатов кальция  $n\text{CaO} \cdot m\text{SiO}_2 \cdot p\text{H}_2\text{O}$  и волластонита  $\text{Ca}_6\text{Si}_6\text{O}_{18}$ . В качестве твёрдого остатка получается гипс  $\text{CaSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , который широко применяется в строительной индустрии. Осуществление такого способа переработки позволит утилизировать полученные побочные продукты сернокислотного вскрытия флюоритсодержащего сырья в виде товарных продуктов и, таким образом, решить экологическую проблему.

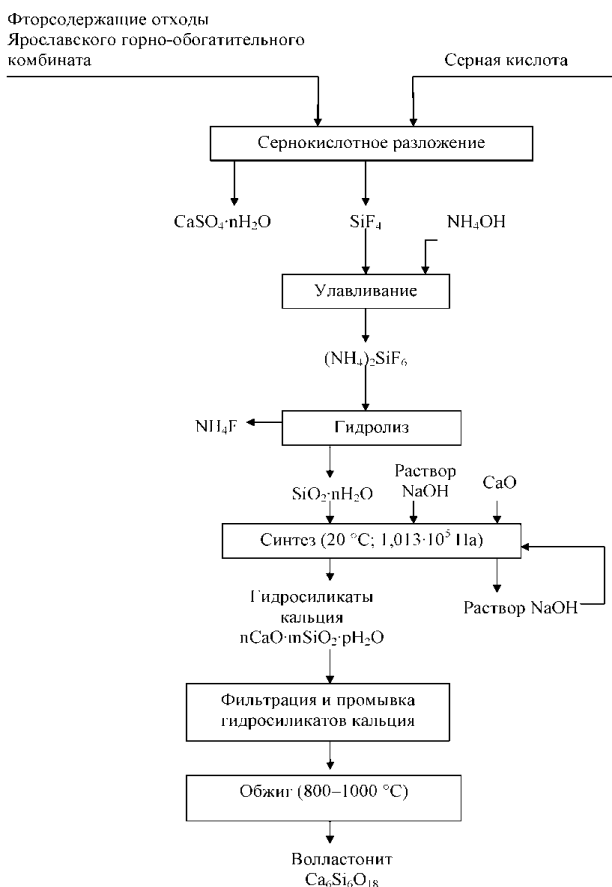
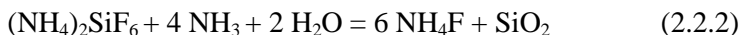


Рис. 12. Сернокислотная схема переработки техногенных отходов и необогащённого флюоритового сырья Ярославского горно-обогатительного комбината [52]

По представленной технологической схеме серноокислотное вскрытие техногенных отходов и необогащённого флюоритсодержащего сырья протекает с одновременным обесфториванием и обескремниванием исследуемого материала в виде летучего тетрафторида кремния. Тетрафторид кремния  $\text{SiF}_4$ , выделяющийся в процессе серноокислотного вскрытия, рекомендовано улавливать 15%-ным раствором фторида аммония. Взаимодействие можно представить уравнением:



Затем полученный раствор гексафторосиликата аммония согласно предлагаемой технологической схеме подвергается аммиачному гидролизу с выделением фтора в виде широко используемого фторирующего реагента – фторида аммония  $\text{NH}_4\text{F}$ :



Раствор фторида аммония путём упаривания целесообразно переводить в гидродифторид аммония  $\text{NH}_4\text{HF}_2$ , который по своей реакционной способности сопоставим с газообразным фтористым водородом, однако является более удобным для хранения и использования фторирующим реагентом. Для снижения влажности полученный продукт рекомендуется центрифугировать до содержания влаги ~1,7%, чтобы готовый продукт не слёживался при хранении [48–50].

### 2.2.1. Получение аморфного $\text{SiO}_2$

Продукт аммиачного гидролиза раствора  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$  представляет собой аморфную пористую массу с гидратированной поверхностью. Он получил техническое название «белая сажа» и используется в производстве резины в качестве наполнителя. Отличительной чертой кремнегеля, полученного щелочным гидролизом  $\text{SiF}_6^{2-}$ -иона, является присутствие в нем фтора. Причиной этого является, с одной стороны, обычное соосаждение, которое имеет место во всех системах, где возникает граница раздела фаз «раствор-осадок», и когда соосаждается маточник вместе с продуктом его гидролиза особенно при образовании аморфных продуктов. Кроме того, происходит частичная замена поверхностных гидроксильных групп  $\text{Si-OH}$  на фторид-ионы в силу их близких кристаллохимических радиусов с образованием прочной химической связи [54].

Аммиачный гидролиз раствора  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ , полученного при улавливании выделяющегося тетрафторида кремния раствором фторида аммония, приводит помимо  $\text{NH}_4\text{F}$  к образованию аморфного осадка, содержащего диоксид кремния с примесью фторидов, содержание которых зависит от условий промывки осадка водой. Так, по данным химического анализа содержание фтора и аммония в полученных образцах после однократного промывания осадка составляет 6,9 и 1,8 масс.% соответственно, после трехкратного промывания – соответственно 3,2 и 0,8 масс.%. Дальнейшее увеличение числа промывок (до 6–7 раз) приводило к полному удалению ионов аммония из образца и снижению остаточного содержания фторид-иона до 0,7 масс.%. Рентгенофазовый анализ выпаренных до сухих солей промывных вод показал присутствие  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ . На основании этого было сделано заключение, что наличие ионов аммония в полученном аморфном диоксиде кремния связано с присутствием окклюдированного  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ .

Для определения природы остаточного после дополнительного промывания фтора изучали поведение полученных образцов в атмосфере влажного аммиака. Было сделано предположение, что аммиак «сорвёт» фтор с поверхности  $\text{SiO}_2$ . Для сравнения было взято кварцевое стекло. Образцы выдерживали в эксикаторе над концентрированным раствором аммиака и наблюдали за изменением массы образцов со временем. Исследование показало, что в первые два дня масса образцов увеличивалась одинаково. По данным ИК-спектроскопического анализа это происходило вследствие поглощения воды. Затем масса гидролизного  $\text{SiO}_2$  стала увеличиваться более заметно по сравнению с кварцевым стеклом. После 20 дней в атмосфере аммиака образцы были промыты водой, а промывные воды выпарены на водяной бане. Только в случае гидролизного  $\text{SiO}_2$  был получен сухой остаток, который по данным рентгенофазового анализа представлял собой  $\text{NH}_4\text{F}$ , образование которого, как и ожидалось, происходило за счёт отрыва атомов фтора с поверхности аммиаком.

Таким образом, фтор, содержащийся в аморфном диоксиде кремния, полученном при аммиачном гидролизе гексафторосиликата аммония, находится в двух формах: прежде всего он образует связи Si-F с поверхностными атомами кремния, придавая поверхности гидролизного кремнегеля гидрофобные свойства, и кроме того находится внутри пор в виде молекул гексафторосиликата аммония.

Подтверждением этому служит и тот факт, что в ИК спектрах образцов полученного аморфного диоксида кремния, приготовленных в виде суспензии в вазелиновом масле, кроме основной полосы поглощения при  $1100\text{ см}^{-1}$ , характерной для валентных колебаний связи Si-O в силоксановых группах кремнезёма, и полос поглощения, относящихся к воде, имеются полосы поглощения средней и слабой интенсивности при  $470$ ,  $721$ ,  $802$ ,  $948$  и  $3317\text{ см}^{-1}$  [55]. На захват осадком кремнегеля комплексных фтораммониевых солей указывает полоса поглощения при  $721\text{ см}^{-1}$ , характерная для колебаний октаэдрического иона  $\text{SiF}_6^{2-}$ . Кроме того, на присутствие в образце ионов аммония указывает полоса поглощения при  $3317\text{ см}^{-1}$ , характерная для валентных колебаний иона  $\text{NH}_4^+$ , дополняемая в спектрах образцов, запрессованных с KBr, полосой в области  $1433\text{ см}^{-1}$  (обычно перекрытой полосой поглощения вазелинового масла). Полосы поглощения при  $470$  и  $802\text{ см}^{-1}$  отнесены к колебаниям связи Si-O в силоксановых, а при  $948\text{ см}^{-1}$  в силанольных группах Si-OH.

Термогравиметрическое исследование показало, что аморфный диоксид кремния теряет массу в две стадии при  $100$  и  $240^\circ\text{C}$ . Анализ летучих продуктов, собранных при отжиге образцов в изотермических условиях при этих температурах, показал, что в первом случае летит вода, а во втором – оксофторосиликат аммония  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6 \cdot \text{SiO}_2$  или  $\text{NH}_4\text{SiOF}_3$ . Причиной связывания  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$  с  $\text{SiO}_2$  в  $\text{NH}_4\text{SiOF}_3$ , скорее всего, являются водородные связи, которые при межмолекулярном взаимодействии особенно сильны с OH-группами. Такое «соединение» удалось выделить в индивидуальном состоянии в одном из опытов при  $290^\circ\text{C}$ , когда «белую сажу» вводили в  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$  частями до достижения конечного мольного соотношения 1,4:1 [56]. В результате 3-часового нагревания в возгоне были обнаружены абсолютно прозрачные пластинки с химическим составом, соответствующим оксофторосиликату аммония  $\text{NH}_4\text{SiOF}_3$ . На рентгенограммах пластинок имелись только «размытые» отражения  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ , а на ИК спектре присутствовала сильная полоса колебаний связи Si-O, на основании чего можно утверждать, что монолитная прозрачная масса является застеклованным летучим продуктом.

Прокаливание фторсодержащих образцов аморфного  $\text{SiO}_2$  при  $250$ – $400^\circ\text{C}$  позволяет полностью удалять фтор и аммоний, находящиеся в форме фтораммониевых солей, причем остаточный оксофторосиликат аммония удаляется уже на нижней границе температурного интервала, а  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$  из пор – на верхней. Поверхностные

прочны связанные фторид-ионы удаляются при более высоких температурах, не ниже 800°C [57].

Таким образом, аморфный диоксид кремния, полученный при аммиачном гидролизе  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ , можно рассматривать как модифицированный фтором  $\text{SiO}_2$  с  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$  в порах.

Известно, что к факторам, определяющим характеристики сформированных высушенных силикагелей, относится размер первичных кремнеземных частиц к моменту начала их агрегации в сетку геля. При этом величина pH оказывает слабое действие на получающееся значение удельной поверхности силикагеля. Однако когда силикагель готовится из кремниевой кислоты, образуемой гидролизом галогенида, размер первоначально образуемых частиц составляет 1–2 нм, поскольку их формирование происходит обычно при низких значениях pH, и по мере формирования геля, его промывания и высушивания, возрастает с увеличением значения pH выше 6 [54]. Таким образом, величина pH является важным фактором, определяющим конечную величину удельной поверхности получающегося аморфного диоксида кремния.

Изучено влияние значений pH растворов гексафторосиликата аммония на величину удельной поверхности аморфного диоксида кремния, получаемого путем аммиачного гидролиза. Для приготовления растворов с низкими значениями pH использовали 50%-ный раствор  $\text{H}_2\text{SiF}_6$ . Для осаждения диоксида кремния из раствора гексафторосиликата аммония использовали 2,5%-ный раствор аммиака, который приливали по каплям. Полученные осадки представляли собой прозрачную гелеобразную массу, которую отделяли от раствора фильтрованием через бумажные фильтры «синяя лента», промывали дистиллированной водой и сушили при температуре 105°C.

Исследование показало, что изменение pH раствора перед осаждением от 6 до 1 позволяет контролировать величину удельной поверхности образующегося гидролизного диоксида кремния от 105 до 510 м<sup>2</sup>/г, при этом удельный объем пор увеличивается от 0,047 до 0,229 см<sup>3</sup>/г. Кроме того, было выявлено, что приливание раствора гексафторосиликата аммония к раствору аммиака при получении гидролизного  $\text{SiO}_2$  позволяет получать осадки диоксида кремния, исключая нежелательный процесс конгломерации, который способствует уменьшению удельной поверхности получаемых образцов. Результаты исследования влияния pH раствора на величину удель-

ной поверхности и удельного объема пор образующегося гидролизного диоксида кремния приведены в табл. 17.

Таблица 17

**Значения удельной поверхности и удельного объема пор гидролизного диоксида кремния**

Условия осаждения		Удельная поверхность, $m^2/g$	Удельный объем пор, $cm^3/g$
pH раствора	Порядок приливания		
1	аммиак к $(NH_4)_2SiF_6$	510	0,229
2	аммиак к $(NH_4)_2SiF_6$	395	0,177
3	аммиак к $(NH_4)_2SiF_6$	207	0,094
3	$(NH_4)_2SiF_6$ к аммиаку	307	0,138
6	аммиак к $(NH_4)_2SiF_6$	105	0,047

Суммарное содержание примесей аморфного диоксида кремния, полученного при аммиачном гидролизе раствора  $(NH_4)_2SiF_6$ , без учёта воды и фтора составляет ~0,05 масс.%. В табл. 18 приведено содержание элементов-примесей для образца аморфного диоксида кремния с удельной поверхностью 267,6  $m^2/g$ .

Таблица 18

**Содержание примесей в аморфном кремнегеле**

Элемент	Содержание, масс. %	Элемент	Содержание, масс. %
Al	0,0103	Mg	0,0085
Ca	0,0024	Mn	0,0004
Cr	0,0044	Pb	0,0005
Cu	0,0065	Zn	0,0012
Fe	0,0158		

Согласно данным оптической микроскопии порошок гидролизного аморфного диоксида кремния состоит в основном из частиц аморфной формы с поперечными размерами приблизительно 5–50 микрон (рис. 13,а). Присутствуют частицы по форме приближающиеся к сферическим (рис. 13,б,в) и сферические (рис. 13,з). Сферические частицы могут располагаться в объеме бесформенных частиц (рис. 13,а).

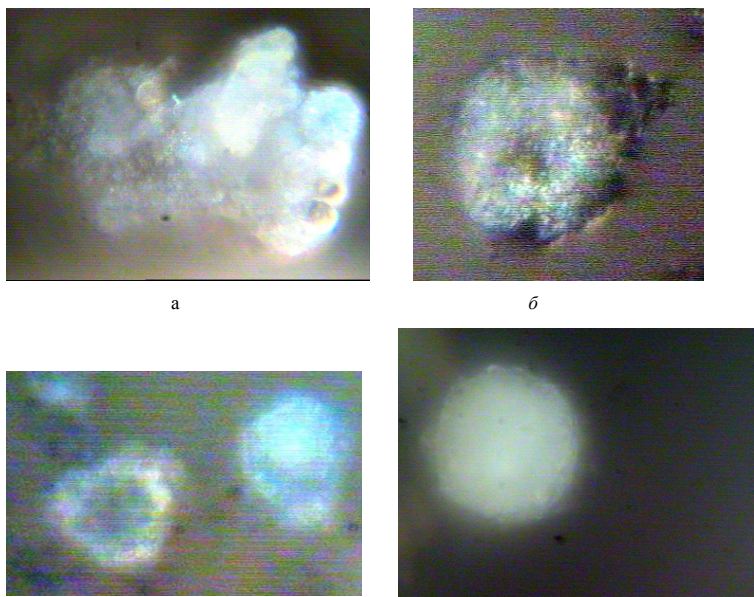


Рис. 13. Изображения частиц порошка гидролизного  $\text{SiO}_2$ , полученные на металлографическом микроскопе в отраженном свете. Увеличение 1830

Таким образом, аморфный диоксид кремния, полученный при аммиачном гидролизе  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ , представляет собой тонкодисперсные гидрофобные кремнеземные порошки с большой удельной поверхностью, широко используемые в качестве армирующего наполнителя для силиконового каучука в производстве резины и пластмасс, в качестве загустителей масла для приготовления консистентных смазок, в качестве наполнителя в парфюмерии и в производстве пигментов на основе силикатов. Кроме того, исследования авторов данной работы показали возможность получения с использованием аморфного диоксида кремния гидросиликатов кальция и волластонита – перспективных и экологически безопасных материалов.

### 2.2.2. Получение гидросиликатов кальция и волластонита

Силикаты  $n\text{CaO}\cdot m\text{SiO}_2$  и гидросиликаты  $n\text{CaO}\cdot m\text{SiO}_2\cdot p\text{H}_2\text{O}$  кальция характеризуются сочетанием ряда ценных физико-химических и технологических свойств, чем определяется широкий спектр их применения в различных отраслях промышленности



(производство строительных материалов, бумаги, красок, пластмасс, композиционных полимерных и металлокерамических материалов, сорбентов и др.) [58–60].

Для синтеза волластонита  $\text{Ca}_6\text{Si}_6\text{O}_{18}$  из аморфного кремнезёма, полученного при сернокислотной переработке флюоритсодержащих отходов Ярославского ГОКа, в качестве кальцийсодержащего компонента использовали оксид кальция  $\text{CaO}$ , полученный предварительным обжигом карбоната кальция при  $1000^\circ\text{C}$ . Оксид кальция и аморфный диоксид кремния  $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  в мольном соотношении 1:1 вносили в реакционный сосуд и добавляли раствор гидроксида натрия. Синтез вели в закрытом сосуде в течение 5 ч с перемешиванием реагирующих компонентов магнитной мешалкой при комнатной температуре. Волластонит получали путём обжига полученного осадка при  $1050^\circ\text{C}$  в течение 0,5–1,0 ч [61].

Исследование показало, что после обжига полученного образца при  $1050^\circ\text{C}$  в течение 1 ч рентгенограмма полученного продукта содержит характерные дифракционные пики, относящиеся к рефлексам  $\text{CaSiO}_3$  – волластониту моноклинной модификации (рис. 14).

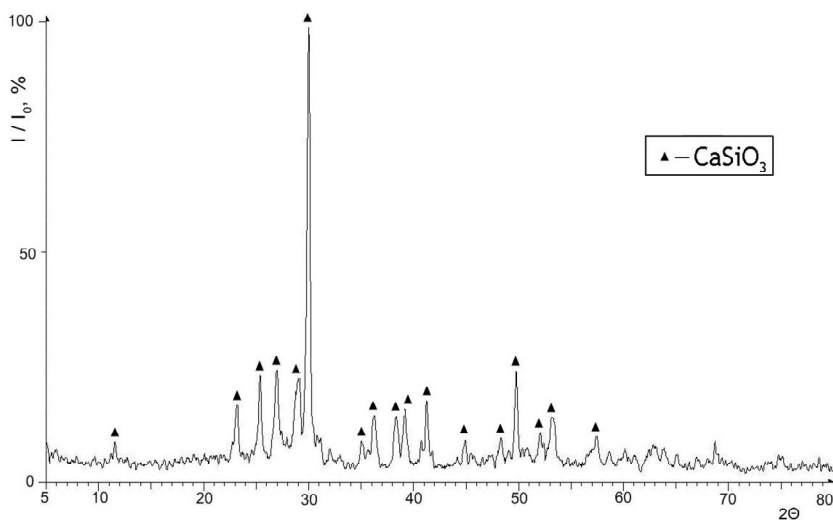


Рис. 14. Дифрактограмма продукта синтеза волластонита с использованием диоксида кремния, полученного при сернокислотной переработке отходов Ярославского ГОКа

Содержание свободного СаО в полученном волластоните, определённое газообъёмным методом по содержанию СаСО<sub>3</sub> в исследуемых образцах, составляет 1,6 масс.% [52, 61].

### 2.3. Комбинированные флотационно-химические схемы переработки флюоритсодержащих руд Ярославского ГОКа

Примером комбинированной флотационно-химической схемы применительно к рудам Ярославского ГОКа является схема, предложенная авторами работы [62]. На рисунке 15 приведена флотационно-гидрохимическая схема переработки редкометалльных флюоритсодержащих руд Вознесенского месторождения, разработанная коллективом сотрудников ВИМСа [62].

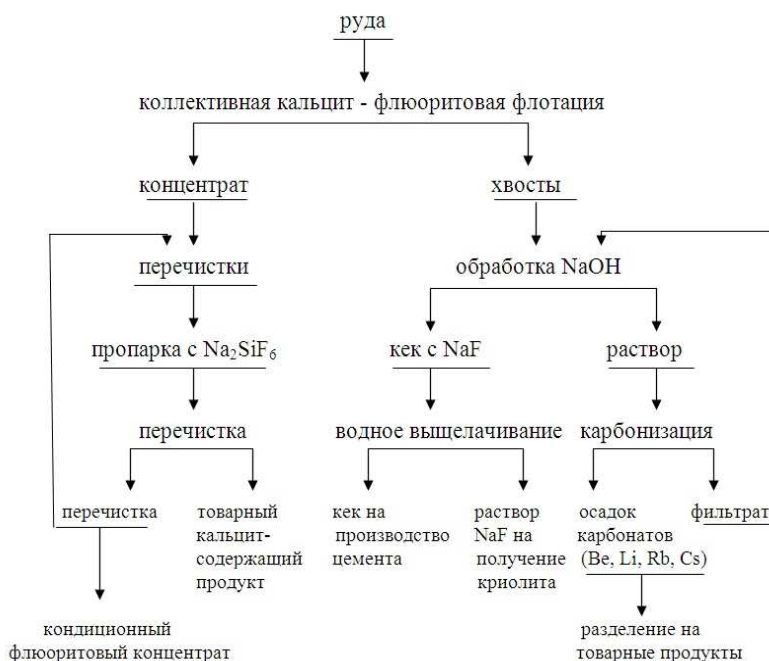


Рис. 15. Флотационно-гидрохимическая схема переработки руд Вознесенского месторождения [62]

Представленная схема включает флотационное разделение руды на кальцийсодержащие минералы (флюорит, карбонаты) и силикатную часть; флотационное разделение кальцийсодержащих минералов на кондиционные флюоритовый концентрат и карбонатный продукт. Отдельной технологической ветвью является выделение из силикатной части руды редкометалльных элементов и других товарных продуктов (кек для производства цемента, фторид натрия) гидрохимическим методом.

Гидрохимическое выщелачивание хвостов флотации в виде силикатной части руды, в которой сосредоточено основное количество редкометалльных элементов (Be, Li, Rb, Cs) осуществляли согласно схеме, ранее разработанной в институтах ВАМИ и ВИМС [63, 64]. Выщелачивание осуществляется раствором гидроксида натрия с концентрацией 200–400 г/л при температуре 180–260°C и продолжительности процесса 4–5 ч. Схема позволяет полностью разложить хвосты с переводом в раствор Be, Li, Rb, Cs, которые при последующей карбонизации раствора выделяются в товарные продукты в виде гидроксидов бериллия и алюминия, карбонаты лития, рубидия, цезия, кальция. Флюорит при взаимодействии с гидроксидом натрия и последующем выщелачивании переходит в раствор в виде продукта реакции–фторида натрия. После извлечения NaF остаток представляет собой силикатные соединения, которые могут быть использованы для цементов.

Флотационно-гидрохимическая схема была опробована на руде и на ряде продуктов обогащения Вознесенского месторождения: на забалансовых по флюориту рудах, на хвостах флюоритовой флотации добываемых в тот период руд и на лежалых хвостах Ярославского ГОКа, а также на продуктах обогащения, содержащих до 1,4–1,5% BeO. Фазовый состав исследуемых хвостов флюоритовой флотации содержал (в *вес. %*): кварц – 18–20, слюда – 25, кальцит – 17–20, глинистые минералы – 18–20, флюорит – 5–6, фенакит – 0,2–0,3. Химический состав продуктов гидрохимического выщелачивания приведён в табл. 19.

**Химический состав продуктов гидрохимического  
выщелачивания, вес % [62]**

Продукт	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	BeO	F	Li <sub>2</sub> O
Хвосты флюоритовой флотации	50,50	17,4	5,08	8,58	0,20	3,44	0,48
Продукт обогащения хвостов	29,60	19,86	15,77	3,80	1,45	12,6	0,58

Авторы [62] отмечают, что при автоклавной обработке флюорита солями алюминия (NaAlO<sub>2</sub>) при повышенных давлениях в раствор переходят все ценные компоненты, в том числе редкие металлы. Однако из-за низкого содержания редких металлов в руде или хвостах усложняется процесс выделения их в отдельные продукты.

Из алюминатного раствора путем дробной карбонизации углекислым газом (или топочными газами) выделяют из раствора карбонат или диалюминат лития, затем гидроксиды алюминия и бериллия с углекислым натрием. Соду из карбонатного осадка удаляют в результате его промывки, а осадок гидроксидов бериллия и алюминия обрабатывают при температуре 50–60°C раствором фторида аммония с получением аммониевого криолита, а бериллий в виде фторобериллата аммония переходит в раствор, из которого его выделяют выпариванием и кристаллизацией.

Во Всероссийском алюминиево-магниево институте (ВАМИ) были выполнены ориентировочные расчеты экономической целесообразности комплексной переработки руд Ярославского ГОКа по данной технологии. Было показано, что в случае получения криолита, фторобериллата аммония (или гидроксида бериллия), карбонатов лития, рубидия, цезия и использования остатка в цементной промышленности, комбинат обеспечит выпуск товарной продукции, по общей стоимости в 12 раз превышающей стоимость выпускаемого флюоритового концентрата.

## 2.4. Комплексная переработка фторсодержащих отходов Ярославского ГОКа с получением фторида натрия

Ежегодные затраты фторида натрия на Ярославского ГОКе достигают 1000 т, поставляют NaF из европейской части России. В [65, 66] рассматривался вопрос получения фторида натрия из фторсодержащих отходов флотационного обогащения флюоритсодержащего сырья при получении концентратов ФФ-92 Ярославского ГОКа. Для решения этой частной задачи было предложено получать фторид натрия, используя процесс спекания отходов с содой.

В данном исследовании была предпринята попытка переработки отходов Ярославского ГОКа с содержанием основных компонентов, составляющим (в масс. %): CaF<sub>2</sub> – 29,64; CaCO<sub>3</sub> – 10,31; SiO<sub>2</sub> – 24,88. Результаты рентгенофлуоресцентного анализа исследуемых фторсодержащих отходов, выполненного в лаборатории рентгеновских методов ДВГИ ДВО РАН, приведён в табл. 20.

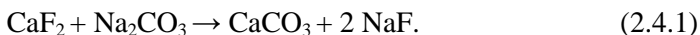
Таблица 20

### Состав фторсодержащих отходов переработки флюоритовой руды, масс. %

SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	S	Cl
24,88	0,04	5,11	1,05	0,07	1,56	23,67	0,45	1,09	0,05	0,087	0,002

Рентгенофазовый анализ (РФА) исследуемых отходов подтверждает присутствие фаз CaF<sub>2</sub> (флюорит); SiO<sub>2</sub> (кварц); CaCO<sub>3</sub> (кальцит) и CaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub> (анортит).

Переработка фторидной составляющей отходов (CaF<sub>2</sub>) на фторид натрия в процессе спекания отходов с содой происходит согласно уравнению реакции:



Спекание осуществляли в муфельной печи при 900 °С в течение 1 часа. РФА полученного спека показал наличие следующих фаз: NaF (фторид натрия); CaCO<sub>3</sub> (кальцит); CaF<sub>2</sub> (флюорит) и Na<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub> (нефелин). Образование фторида натрия протекает в результате спекания фторида кальция с содой по реакции 2.4.1, а нефелина – по реакции 2.4.2:



Затем спёк выщелачивали водой с получением 4% раствора фторида натрия, а осадок отделяли от раствора на фильтре, после чего упариванием раствора выделяли кристаллический фторид натрия (рис. 16). По данным спектрального анализа NaF, выделенный из отходов, содержит следующие микропримеси (в *масс.%*): Al > 0,01; Mg ~ 0,1; Si ~ 0,01; Li ~ 0,01. Таким образом, полученный из фторсодержащих отходов фторид натрия может быть использован на Ярославском ГОКе в процессе флотации флюоритсодержащего сырья.

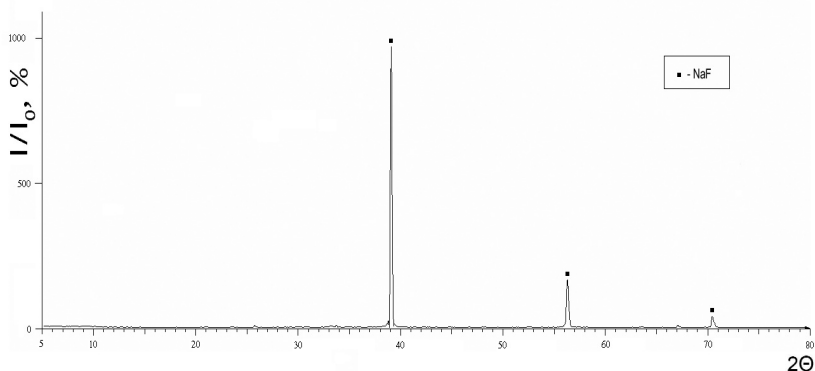
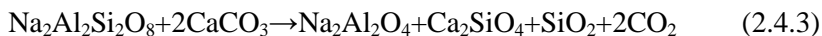


Рис. 16. Дифрактограмма фторида натрия, полученного в результате выщелачивания продуктов спекания отходов Ярославского ГОКа и соды

Шлам, полученный после выщелачивания спёка, содержал фазу  $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ , и после повторного обесфторивания его подвергали дальнейшей комплексной переработке по традиционной схеме, разработанной для нефелиновых руд.

Под комплексностью переработки нефелинового сырья подразумевается возможность получения нескольких полезных продуктов, например, глинозёма, соды и сырья для цементной промышленности. Следует отметить, что для реализации комплексной переработки фторсодержащих отходов Ярославского ГОКа важным фактором является наличие в Приморском крае месторождения известняков (месторождение «Дачное») следующего состава, (в *масс.%*):  $\text{CaCO}_3$  91,73;  $\text{MgCO}_3$  4,72; глинистые примеси ( $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ ) – 2,04.

Исходные материалы (натриевый нефелин и известняк) тонко измельчали и смешивали в соотношениях, рассчитанных из уравнения реакции получения в спёке водорастворимого алюмината натрия  $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{O}_4$  и силиката кальция  $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ :



Спекание шихты проводили при 1200–1290°C. Полученный спёк выщелачивали обратным алюминатно-содовым раствором. Выщелачивание совмещали с размолом спёка. Алюминатно-шламовая пульпу после размола разделяли на фильтре, шлам промывали и затем направляли на получение цемента. Алюминатный раствор, содержащий 80 г/л  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , перед выделением из него гидроокиси алюминия подвергали обескремниванию по традиционной технологии [67, 68]. В результате карбонизации алюмината натрия очищенными газами печей спекания в растворе образуется сода, а в осадке гидроокись алюминия согласно реакции 2.4.4:



Карбонатный раствор направляли на выделение соды и последующую переработку отходов в головную часть процесса на стадию спекания отходов с содой. Гидроокись алюминия направляли на получение глинозёма прокаливанием. Полученный на стадии спекания нефелина с известняком нерастворимый шлам двухкальциевого силиката после выщелачивания и отмывки шлама традиционно может быть использован в производстве портландцемента.

По результатам проведенного исследования предложена принципиальная технологическая схема комплексной переработки отходов Ярославского ГОКа на фторид натрия, глинозём, сырьё для производства цемента и волластонит представлена на рис. 17.

Разработанную технологическую схему переработки фторсодержащих отходов флюоритовых руд целесообразно использовать для удовлетворения потребностей комбината во фториде натрия и кальцинированной соде, а также для получения глинозёма, двухкальциевого силиката, портландцемента и волластонита, используемого в качестве наполнителя в производстве керамики, пластмасс, резинотехнических изделий, композиционных полимерных и металлокерамических материалов.

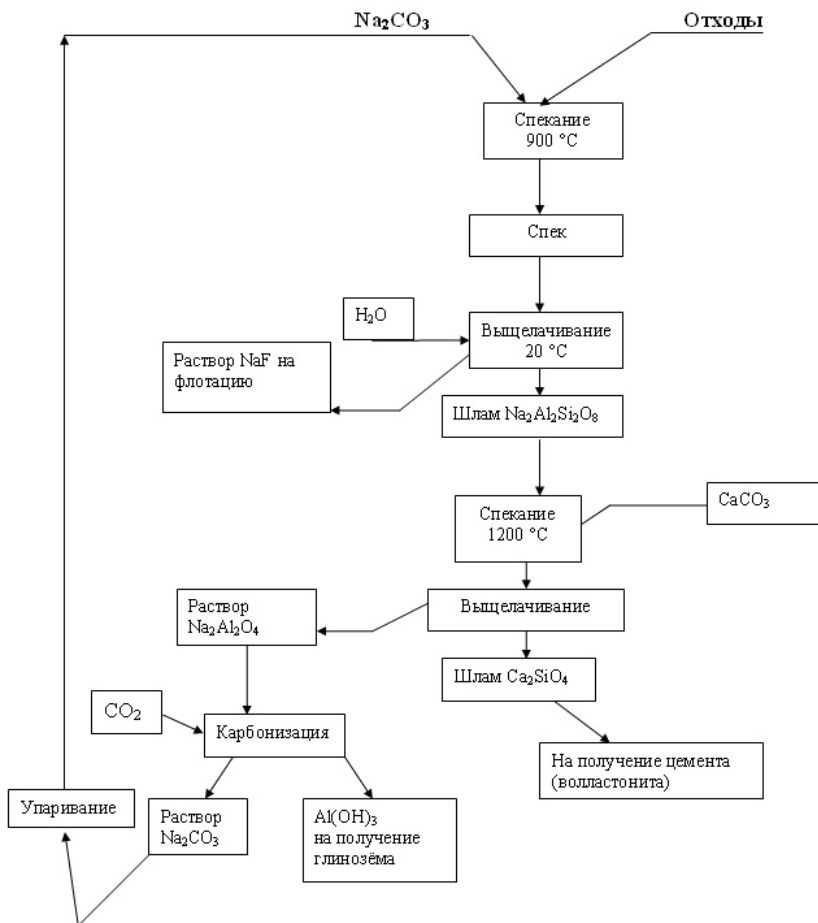


Рис. 17. Принципиальная технологическая схема переработки фторсодержащих отходов Ярославского горно-обогатительного комбината [65, 66]

Следует отметить, что рассмотренная технологическая схема не решает проблемы комплексной переработки отходов Ярославского ГОКа. Это один из частных вариантов удовлетворения потребностей комбината в используемом при флотационном процессе фториде натрия, в кальцинированной соде, а также для выделения глинозёма, двухкальциевого силиката и волластонита. Приведённые в работе [65, 66] технологические данные по получению фторида на-



трия не содержат сведений, касающихся форм нахождения соединений бериллия и щелочных металлов в продуктах спекания и выщелачивания. Такое невнимание к этим элементам было связано, как сказано выше, с попыткой решения проблемы снабжения функционирующего в то время Ярославского ГОКа одним из флотационных реагентов.

Таким образом, из данной главы следует однозначный вывод о необходимости комплексной переработки флюоритсодержащего сырья и техногенных отходов Ярославского ГОКа с получением не только монопродукции в виде флюоритового концентрата, но и редких металлов, что неоднократно отмечалось различными научными коллективами.

Помимо вышеупомянутых исследователей, в 2006 г. заслуженный геолог России, главный геолог Ярославского ГОКа В.О. Саенко с соавторами в статье [69] вновь обращался к вопросу комплексной переработки руд Вознесенского и Пограничного месторождений, к анализу рентабельности комбината. В очередной раз авторы данной работы отмечают, что отходы флюоритовой флотации содержат редкометалльные элементы Be, Li, Rb и Cs. Рядом научных коллективов (ВИМС, Гиредмет, ВАМИ, ИХТРЭМС, ЛГИ, ВНИИХТ) были выполнены технологические исследования и предложены технологии, позволяющие извлекать редкие элементы в виде товарных продуктов. Реализация разработанных технологий позволила бы выпускать не только флюоритовый концентрат, но и обеспечить литием и бериллием потребности России, а производство Ярославского ГОКа сделать рентабельным.

Автор работы [5] отмечает: *«принимая во внимание стратегическую важность бериллия и значительные запасы бериллия и лития в Ярославском техногенном месторождении, использование только текущих хвостов которого позволит полностью удовлетворить потребности России и в бериллии, и в литии, было бы наиболее приемлемым вариантом создание нового производства их в Приморском крае»*. Такого же мнения и авторы данной работы, которые являются авторами перспективных методов комплексной переработки минерального сырья, в том числе и концентратов, содержащих бериллий и литий.

Далее, в главах 3 и 4, приведены некоторые общие сведения о переработке литий- и бериллийсодержащего сырья и результаты исследований по извлечению лития и бериллия из отходов Ярославского ГОКа, выполненных в Институте химии ДВО РАН.

## Глава 3. ЛИТИЙ: СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ. ПЕРЕРАБОТКА ЛИТИЕВЫХ КОНЦЕНТРАТОВ

---

---

### 3.1. Литий: общие сведения, производство и применение

Содержание лития в земной коре, по оценкам специалистов, составляет  $2,7 \cdot 10^{-3}$ – $6,5 \cdot 10^{-3}$  масс.%. По запасам лития Россия занимает одно из ведущих мест в мире. По данным [5], значительные запасы лития находятся на территории Кольского полуострова, в Туве и Забайкалье. В РФ до 80 % литиевой продукции поставляется ОАО «Новосибирский завод химконцентратов».

Известно более 100 минералов, в состав которых входит литий. В России основным источником лития являются пять минералов: сподумен  $\text{LiAl}(\text{Si}_2\text{O}_6)$ , амблигонит  $\text{LiAl}(\text{PO}_4)\text{F}$ , петалит  $\text{LiAlSi}_4\text{O}_{10}$ , лепидолит  $\text{KLi}_{1,5}\text{Al}_{2,5}\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{F},\text{OH})_2$  ( $\text{K}_2\text{Li}_3\text{Al}_5\text{Si}_6\text{O}_{20}(\text{F},\text{OH})_4$ ), цинвальдит  $\text{KLiFeAl}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}\text{F}_2$ . За рубежом источником лития являются в основном обогащённые литием воды: рапа высохших озёр, рассолы высокоминерализованных подземных вод. В эксплуатируемых месторождениях содержание лития в перерабатываемых рудах составляет не более нескольких процентов (1–3 % по  $\text{Li}_2\text{O}$ ). В [70] отмечается, что более 50 % мировых запасов лития сосредоточено в природных водах. Как сырьевой источник, подземные воды, содержащие редкие элементы, имеют неоспоримое преимущество: это возобновляемое комплексное сырьё, не требующее дорогостоящих горных работ.

Крупными поставщиками лития на мировой рынок (до 83%) являются Чили, Австралия, КНР и Аргентина. Темпы производства лития с каждым годом увеличиваются. По подсчётам экспертов потребность в литии в 2010 г. составила примерно 100 тыс. т в год, и в ближайшее десятилетие по прогнозам аналитиков спрос возрастёт до 300 тыс. т в год.

Основные отрасли, где используется литий – это производство энергоёмких аккумуляторов, металлургия, фармацевтическая и химическая промышленности. В металлургии литий используется в качестве раскислителя (30% Li и 70% Ca); как легирующий элемент при получении сплавов стали с повышенной твёрдостью, с повышенным пределом текучести, при производстве сплавов в цветной металлургии, в том числе при получении магниевых сплавов (с 1% Li), при получении «плавающих» сплавов Mg-Li (с содержанием Li>50%). В авиастроении используют сплавы алюминия с литием, имеющие повышенную прочность, упругость, твёрдость (сплавы лития с алюминием на 10% снижают массу конструкции), сплавы лития с медью и свинцом, титаном, бериллием и с другими металлами.

Соединения лития занимают особое положение среди щелочных металлов [71], и по некоторым физико-химическим свойствам литий ближе к щелочноземельному металлу магнию.

Соединения лития применяются в производстве керамики, глазури, при получении алюминия, стекол, в производстве алюминиевых сплавов, в производстве сегнетоэлектриков (танталат лития), литиевых и полимерных литий-ионных батарей. Стёкла с добавлением лития обладают повышенной химической устойчивостью, увеличивается их прозрачность для ультрафиолетовых и инфракрасных лучей. Стёкла с содержанием 5,5–15% Li<sub>2</sub>O, 60–65% SiO<sub>2</sub>, 2–25% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> имеют высокую температуру размягчения (~1350°C). Литий входит в состав специальных керамик, керамических покрытий для сопел реактивных двигателей. Соединения лития гидрид, борид лития и металлический литий могут быть использованы в качестве реактивного топлива, так как их теплопроводящая способность достигает 4000 ккал/кг, что значительно больше, чем у обычного реактивного топлива керосина, составляющая 2300 ккал/кг.

Перхлорат лития (LiClO<sub>4</sub>) и нитрат лития (LiNO<sub>3</sub>) могут быть источником кислорода и использоваться в качестве окислителей (содержание кислорода до 69,5 %). Литиевые соли жирных кислот являются хорошими смазками с диапазоном рабочих температур от -60 до +160 °C. Металлорганические соединения лития используются в органическом синтезе. Широкое применение соединения лития и металлический литий нашли в производстве химических источников тока.

Такие соединения как хлорид, бромид, гидроксид лития используются для очистки воздуха от  $\text{CO}_2$  и поддержания постоянной влажности, а насыщенный раствор  $\text{LiCl}$  используется как антиобледенитель, гидрид лития применяется как источник водорода при его взаимодействии с водой.

Структура потребления лития по отраслям в настоящее время следующая: аккумуляторные батареи – 25%, керамика и стекло – 18%, смазки – 12%, полимеры и фармацевтика – 7%, кондиционеры – 6%, алюминиевые сплавы – 4%, литьё – 3%, химическая промышленность – 3%, прочее – 22%.

В настоящее время наблюдается устойчивый рост производства и потребления лития и его соединений в различных отраслях промышленности [72, 73]. Согласно прогнозу, приведенному на сайте <http://www.cmmarket.ru> [74], с учётом ежегодного роста рынка на 7–12% между 2016 и 2020 годами литиевый рынок, как ожидается, может испытать нехватку производственных мощностей, и могут потребоваться дополнительные новые производственные источники. Мировое потребление лития увеличилось с 12,800 т в 2000 г. до 22,600 т в 2008 г. В 2009 году ввиду мирового экономического кризиса потребление лития снизилось приблизительно на 13% г., Однако уже в 2010 году потребление лития полностью восстановилось и даже несколько увеличилось приблизительно до 24,500 т. Данные по объёмам добычи лития до 2012 г. приведены на рис. 18.

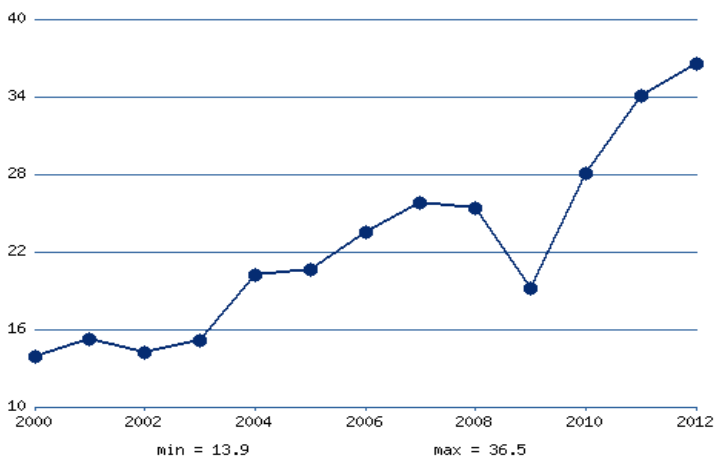


Рис. 18. Добыча лития в мире (тыс.т) по данным US Geological Survey [74]

Крупные автомобилестроители предсказывают, что сектор гибридных и полных электромобилей будет устойчиво расти и достигнет на рынке автомобилей к 2020 г. доли в 10–30%. В результате спрос на литий вырастет на 100–200% за этот же период времени. В дополнение к устойчивому росту в секторе батарей и электрических транспортных средств, все другие области применения лития, как ожидают, также будут расширяться в соответствии с экономическим ростом в мире в целом [74].

### 3.2. Переработка литиевых концентратов

Переработку литиевых концентратов в зависимости от минерального состава сырья осуществляют сернокислотным, известковым или известково-хлоридным способами.

Сернокислотный способ может быть применён для литиевых концентратов всех типов. Вскрытие концентратов серной кислотой производят при температуре 250–300°C с последующим выщелачиванием продуктов реакции в виде сульфатов, из которых затем осаждают карбонат лития.

Для извлечения лития из лепидолита сернокислотным способом перед обработкой кислотой его отжигают при температуре ~1100°C. При этой температуре происходит образование стекломассы, которую затем измельчают и обрабатывают концентрированной серной кислотой при температуре до 330°C [70]. При выщелачивании полученного кека получают растворы, содержащие  $\text{Li}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  и другие растворимые сульфаты элементов-примесей, входящих в состав концентрата. Дальнейшее разделение солей осуществляют, исходя из состава раствора. Большую часть алюминия выделяют в виде калиевых квасцов  $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  при добавлении в раствор сульфата калия и охлаждения раствора до -5–0°C. Последующие технологические операции с раствором связаны с его нейтрализацией и отделением гидроксида алюминия  $\text{Al}(\text{OH})_3$ . При выпаривании раствора выделяют сульфаты калия и натрия, а из фильтрата выделяют карбонат лития. Этот способ переработки усложняется при вскрытии россыпных, сложных по минералогическому составу, литийсодержащих концентратов.

Известковый способ переработки литиевых концентратов (сподумена и лепидолита) приведен в работе [70]. Суть этого способа переработки заключается в спекании при температуре 900–950°C

для лепидолита и 1150–1200 °С для сподумена с мелом или известью с последующим выщелачиванием полученного спекса водой, и выделением из полученного раствора моногидрата гидроксида лития  $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$  при выпарке. Основные реакции процесса можно представить следующими уравнениями:



При избытке  $\text{CaO}$  при выщелачивании получается алюминат лития, который реагирует с  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  с образованием гидроксида лития:



Если в минералах, входящих в концентрат, присутствует калий или натрий, то при выщелачивании калий и натрий взаимодействуют с  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  с образованием гидроксидов натрия и калия. Для получения чистого гидроксида лития раствор выпаривают в несколько стадий. При высоких концентрациях  $\text{LiOH}$  (~160 г/л) при охлаждении отделяют кристаллы  $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$  центрифугированием, а маточный раствор направляют на выпаривание.

Известковый способ является довольно простым способом, но он имеет ряд существенных недостатков: этот способ применим к богатым по литию концентратам, при этом извлечение лития и для таких концентратов не превышает 70%, что связано с ограниченной растворимостью гидроксида лития (9,83% по массе при 0°С; 11,1% при 25°С; 11,52% при 50°С; 14,96% при 100°С) в воде.

В слюдисто-флюоритовых и топаз-флюоритовых рудах Вознесенского и Пограничного месторождений в Приморском крае литий представлен в виде лепидолита. При переработке этих руд в 70-е гг. XX в. на Ярославском ГОКе получали слюдистый продукт с содержанием окислов (вес. %):  $\text{SiO}_2$  – 46,48;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – 22,08;  $\text{Li}_2\text{O}$  – 0,76;  $\text{Na}_2\text{O}$  – 0,36;  $\text{K}_2\text{O}$  – 6,56;  $\text{Rb}_2\text{O}$  – 0,48;  $\text{Cs}_2\text{O}$  – 0,045.

Авторы работы [7] исследовали вскрытие этого слюдистого продукта путем фторирования фтористым аммонием. Фторирование слюдистого продукта проводили в интервале температур 200–300°С с использованием избытка фторирующего реагента (136–140% от стехиометрического количества для фторирования  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и 108 % для  $\text{SiO}_2$ ) с последующим выщелачиванием растворимых продуктов фторирования и извлечением щелочных элементов с использованием ионообменных смол. В качестве ионообменных смол с размером

зёрен 0,25–0,5 мм использована была смола КУ-2 в  $H^+$ -форме и аниониты АВ-17 и ЭДЭ-10П в  $Cl^-$ -форме. Применение в качестве элюента раствора соли 0,2 н серной кислоты позволило авторам отделить щелочные элементы от двух и трёхвалентных катионов, но разделить щелочные элементы таким технологическим приёмом не удалось. Авторами было найдено, что применение раствора 0,2 н  $H_2SO_4$  с добавкой 60% ацетона в качестве элюента позволяет выделить литий, но лучшие результаты были получены при использовании элюента на основе раствора 0,2 н  $H_2SO_4$  с добавкой 60% метанола. В такой раствор извлекается как калий, так и рубидий. Следует отметить, что авторы упомянутой выше работы [7] не анализировали исследуемый слюдистый продукт на наличие в нём бериллия.

Извлечение лития из необогащенных флюоритовых руд и отходов флюоритовой флотации Ярославского ГОКа рассмотрено в главе 1. Показано, что сернокислотная переработка необогащённого флюоритсодержащего сырья и отходов флюоритовой флотации с одновременным обесфториванием и обескремниванием исследуемого материала в виде летучего тетрафторида кремния позволяет извлекать щелочные металлы в виде растворимых солей или гидроксидов.

## **Глава 4. БЕРИЛЛИЙ: ПРОИЗВОДСТВО И ПРИМЕНЕНИЕ. ПЕРЕРАБОТКА БЕРИЛЛИЕВЫХ КОНЦЕНТРАТОВ**

---

---

До 30-х годов XX века бериллий не имел практического применения. Применение бериллия началось в 40-х годах XX века, хотя его ценные свойства как компонента сплавов были обнаружены еще ранее, а замечательные ядерные – в начале 30-х годов XX века. Бериллий является одним из лучших металлов для изготовления замедлителей и отражателей нейтронов в атомных реакторах. Ещё в конце 50-х годов XX века его начали успешно применять в авиационной, ракетной и даже космической технике. Но высокая хрупкость этого металла является основным препятствием к его широкому использованию в качестве конструкционного металла. Наиболее важное техническое применение бериллий получил как составная часть медно-бериллиевых, а также других специальных сплавов, обладающих высокой коррозионной стойкостью, прочностью, упругостью, электропроводностью.

### **4.1. Производство и применение бериллия**

Месторождения бериллия расположены во многих регионах земного шара. В табл. 21 приведены данные по запасам бериллийсодержащих руд в различных странах мира (на 2007 г.).



Таблица 21

**Запасы оксида бериллия на начало 2007 г. (тыс. т) и среднее содержание оксида бериллия в рудах (%) [75]**

Страна	Запасы общие	Доля в мире, %	Запасы подтвержденные	Среднее содержание оксида бериллия в рудах (%)
Россия	300	21,6	100	0,1
Европа	5	0,4	4,3	...
Норвегия	2	0,1	2	...
Португалия	3	0,2	2,3	0,1
Азия	343	24,6	42,5	...
Афганистан	73	5,2	0	0,12
Индия	160	11,5	3	0,18
Китай	110	7,9	39,5	0,2
Африка	198	14,2	43,3	...
Демократ. Респ. Конго	20	1,4	3	0,14
Зимбабве	25	1,8	2,5	0,15
Мадагаскар	15	1,1	4,8	0,1
Мозамбик	18	1,3	3	0,18
Руанда	25	1,8	5	0,19
Уганда	30	2,2	20	0,2
Эфиопия	25	1,8	0	0,06
ЮАР	40	2,9	5	0,23
Америка	501	36	70,9	...
Аргентина	70	5	4,9	0,24
Бразилия	350	25,1	0,5	0,36
Канада	16	1,1	13,5	1
США	65	4,7	52	0,6
Ок. и Австралия	45	3,2	11	...
Австралия	45	3,2	11	0,2
Итого	1392	100	272	...

В настоящее время крупнейшим производителем продуктов бериллия являются США, и в то же время у них действительно есть большие известные запасы, особенно в Юте, и несколько других важных известных глобальных залежей бериллия. Большие месторождения бериллия имеются в Бразилии и Центральной Африке, а также в России. Новым поставщиком бериллия является Казахстан, который недавно объявил об открытии нескольких крупных месторождений в результате работы, проделанной национальной атомной компанией Казатомпром. Вместе с тем, оценки запасов бериллия в России и странах бывшего Советского Союза, не должны рассматриваться как полностью достоверные, поскольку бериллий был в прошлом составным компонентом ядерной программы в этих странах, и поэтому сведения о его запасах держались в строжайшей тайне.

В последнее десятилетие объёмы добычи бериллия в мире росли, за исключением нескольких лет. По данным Геологической службы США на 2012 г., объёмы производства бериллия в мире составили 230 тонн, из которых около 200 тонн пришлось на США, 25 тонн – на Китай, а еще несколько тонн – на Казахстан. На рис. 19 представлены данные по производству бериллия (в тоннах) в мире.

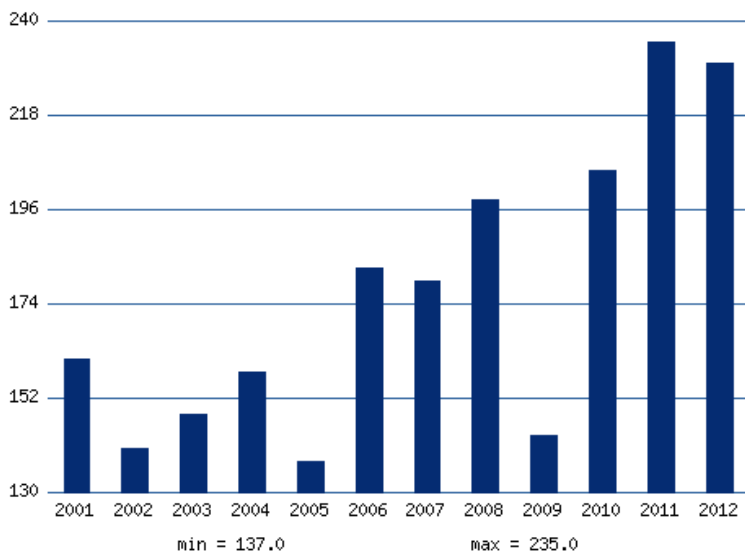


Рис. 19. Данные по производству бериллия в мире (представлены US Geological Survey)

Бериллий – стратегический элемент, поскольку он используется в высокотехнологичных вооружениях для нужд оборонной промышленности. Металл находит применение в реакторах на атомных подводных лодках и надводных кораблях, как инструмент активации ядерных боеголовок, в точных оптических компонентах, инерционных системах наведения, в спутниковом оборудовании и в переносном электронном оборудовании [76].

Бериллий незаменим в атомной промышленности [77]. Кроме элементов конструкции самолёта, бериллий также используется в газовой и нефтедобывающей промышленности, автомобильной промышленности и компьютерной электронике. Другие области применения бериллия включают в себя электродную сварку, электрическое и медицинское оборудование, такие как рентгеновские аппараты, и автомобильные механизмы.

Северная Америка и Европа – крупнейшие региональные потребители бериллия. Внушительный экономический рост в Азиатско-Тихоокеанском регионе во главе с Китаем позволил увеличить потребление бериллия в последние годы до европейского уровня. Этому помог рост потребления бериллия в инфраструктурном оборудовании, компьютерах и телекоммуникации, маршрутизаторах, неподвижных, беспроводных и оптических системах передачи.

За последние несколько лет выросло потребление бериллия в автомобильной электронике в качестве медных сплавов бериллия (бериллиевой бронзы), используемых в распределении электрической энергии и сигнализации в автомашинах. Бериллий также широко используется в автомобильной электронике в качестве модулей для компьютерных систем управления двигателем, приводов головок для двигателей и различных датчиков.

Бериллий имеет превосходные тепловые особенности, это антимагнитный и прозрачный к рентгену элемент. Вследствие своей прозрачности бериллий широко используется в литографии рентгена для воспроизводства микроминиатюрных интегральных схем и почти исключительно во всех генераторах рентгена. Кроме того, бериллий широко используется в атомных реакторах и других областях атомной промышленности.

В 2012 г. объём мирового потребления бериллия находился на уровне 440 т, что несколько меньше, чем в 2011 г. Примерно половина потребляемого в мире бериллия в последние годы приходится на США. Также крупными потребителями бериллия являются стра-

ны Европейского союза и АТР, преимущественно Китай. Россия импортирует бериллий, однако данный импорт нерегулярен, а его объёмы могут варьироваться от 0 до 30 т в год.

На рисунке 20 приведена диаграмма мирового потребления бериллия по данным на 2013 г.

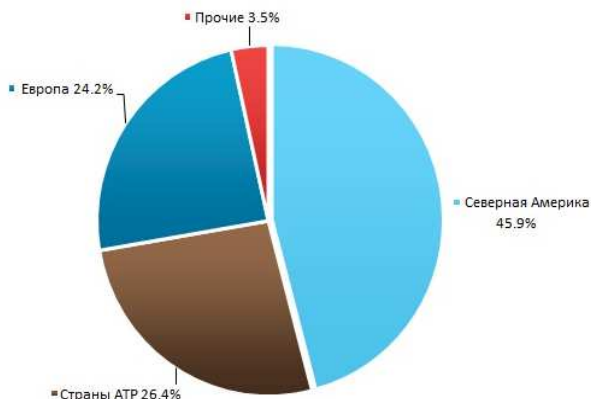


Рис. 20. Мировое потребление бериллия по данным 2013 г. [78]

В табл. 22 приведены данные по динамике потребления бериллия (в тоннах) за период с 2008 по 2012 гг.

Таблица 22

### Потребление бериллия в мире (тонн)

Год	2008	2009	2010	2011	2012
США	220.0	150.0	200.0	250.0	190.0
Европа	110.0	80.0	100.0	100.0	110.0
Азия	110.0	80.0	100.0	120.0	130.0
Прочие страны	10.	10.0	10.0	10.0	10.0
Всего	450.0	320.0	410.0	480.0	440.0

Цена на чистый бериллий в последние годы находится в районе 500 долл./кг. Геологическая служба США в настоящее время пре-

доставляет данные по изменению среднегодовой стоимости единицы бериллия в медно-бериллиевом сплаве. Динамика изменения цен на бериллий в мире представлена на рис. 21.

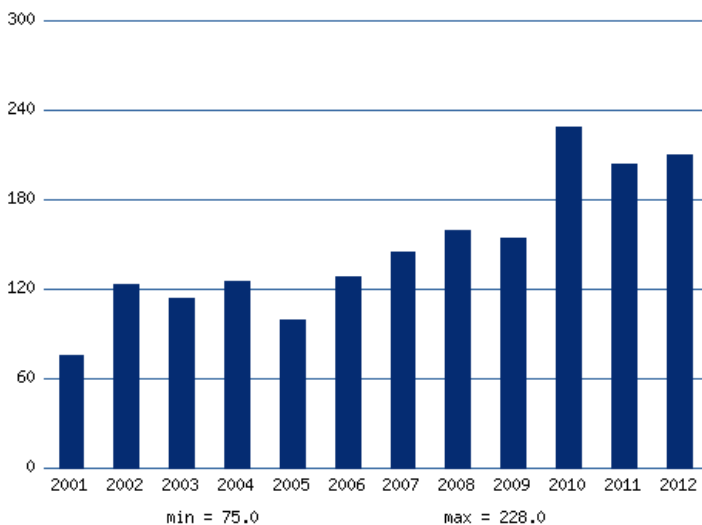


Рис. 21. Динамика цен на бериллий, долл./фунт

Из графика стоимости такой единицы видно, что цены на бериллий в последнее десятилетие выросли примерно вдвое, в основном по причине роста спроса на этот металл на мировом рынке и ограниченности объёмов его первичного производства [78]. Бериллий относится к самым лёгким конструкционным металлам.

Бериллий является литофильным элементом; содержание его в земной коре составляет  $6 \cdot 10^{-4}\%$ . Бериллий входит в состав более двадцати минералов, из которых промышленное значение имеет берилл  $\text{Al}_2\text{Be}_3\text{Si}_6\text{O}_{18}$ . Остальные минералы (фенакит  $\text{Be}_2\text{SiO}_4$ , хризоберилл  $\text{Al}_2\text{BeO}_4$ , гельвин  $\text{Mn}_8[\text{BeSiO}_4]_6 \cdot \text{S}_2$  и др.) встречаются сравнительно редко. Наиболее распространены силикаты, а также бораты и фосфаты бериллия [77].

В России производство бериллия на начало 2014 г. практически отсутствовало. Российские потребители бериллиевой продукции приобретают ее в Казахстане на АО «Ульбинский металлургический завод».

По данным Министерства промышленности и торговли Российской Федерации, производство рудных концентратов бериллия не ведется с 1989 г. В настоящее время в качестве базы для организации производства бериллия, лития, тантала и ниобия в РФ рассматривается Забайкальский регион. Резервными объектами освоения являются крупнейшие редкометалльно-флюоритовые месторождения – Вознесенское и Пограничное в Приморском крае.

## **4.2. Переработка бериллиевых концентратов**

Для высокосортного бериллового концентрата (с содержанием BeO более 10%) известны в основном два промышленных процесса вскрытия берилла: фторидный и сернокислотный (сульфатный) методы [79–84].

### **4.2.1. Фторидные методы**

Использование фторирующих реагентов при вскрытии бериллийсодержащих минералов описано в работах [82, 85, 86]. В качестве реагентов применяли фтористый водород, фториды щелочных металлов и аммония, кремнефториды натрия и аммония, «железный криолит», гидратированные фториды железа и алюминия, фторид кальция [85].

Предложен ряд технологических приёмов извлечения бериллия из концентратов с предварительным их спеканием с фторсиликатом или фторферратом натрия с последующим выщелачиванием фторбериллата натрия. Как отмечается в [79–84], извлечение бериллия составляет не более 90%, а при наличии в концентрате кальция степень извлечения уменьшается из-за образования слаборастворимого фторбериллата кальция [81]. Как отмечается в [79], использование гексафторсиликата натрия для вскрытия концентратов нежелательно, так как это вещество является инсектицидом и отравляющим для человека. В качестве более безопасных реагентов для извлечения бериллия могут быть использованы щелочные флюсы (карбонат кальция или натрия), которые при спекании с бериллиевым концентратом образуют кислотно-растворимые силикаты – бериллиевые стекла, закалка которых в воде (грануляция) приводит к получению легкоосыпаемых серной кислотой плавов с переводом бериллия в раствор.

В работе [87] авторы предлагают получать фторбериллат аммония непосредственно из бериллийсодержащего сырья после его бесфлюсовой плавки с последующим выщелачиванием плава в гидротермальных условиях при температуре 150–180°C и pH=7,5–9,0 в течение 2–5 ч водным раствором бифторида аммония при мольном отношении фтора к бериллию, равном 10–15. Согласно данному исследованию плава может быть распульпован в маточных растворах и промывных водах, получаемых при разделении продуктов реакции. Предлагаемый способ позволяет утилизировать и отходы производства металлического бериллия путём их совместного бесфлюсового плавления с концентратами.

Для флюорит-бериллиевых концентратов Ермаковского месторождения, в состав которых входят минералы берtrandит ( $\text{Be}_4[\text{Si}_2\text{O}_7](\text{OH})_2$ ) и фенакит ( $\text{Be}_2\text{SiO}_4$ ), предложена фторидная технологическая схема их вскрытия [88, 89]. В качестве фторирующего реагента использован фторид аммония  $\text{NH}_4\text{F}$  (рис. 22).

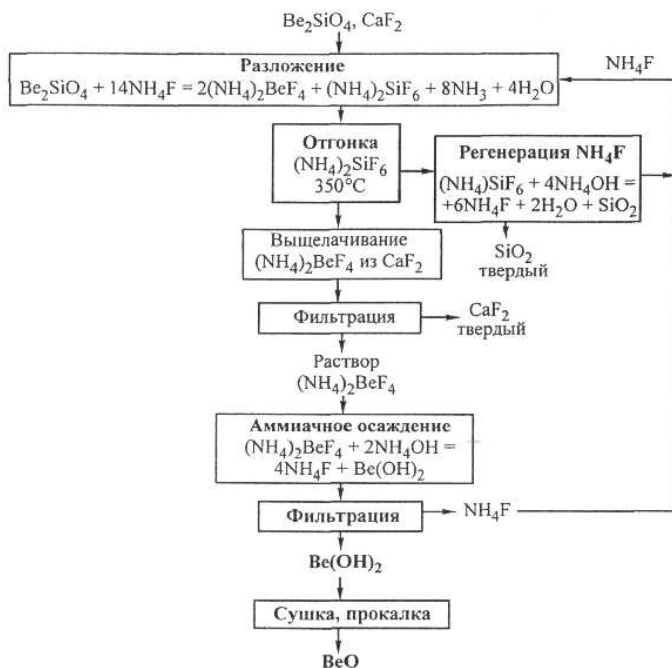
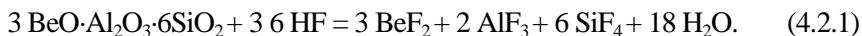


Рис. 22. Технологическая схема фтороаммонийной переработки флюорит-фенакитового концентрата [88]

Как видно из приведенного рис. 22, предлагаемая технологическая схема включает возврат в процесс фторида аммония, полученные оксида бериллия, оксида кремния и фторида кальция.

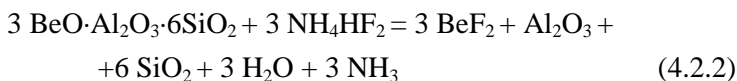
Во многих работах отмечается, что химически устойчивые соединения бериллия целесообразно подвергать механической активации, а по существу дробить, истирать, например, в планетарной центробежной мельнице (ПМЦ) периодического действия ЛАИР-15, развивающей ускорение до 45 g в режиме ударно-истирающего измельчения [90]. В работе [90] бериллийсодержащее сырьё, предварительно активированное в водной фазе при Т:Ж=1:(0,8–1) в планетарных центробежных мельницах при центробежном ускорении до 45 g в течение 5–10 мин, подвергается выщелачиванию водным раствором бифторида аммония при температуре 130–180°C, соотношении Т:Ж=1:(6–7,5) и мольном отношении фтора к бериллию, равном 10–15, в течение 2–5 ч. Предлагаемая технологическая схема переработки бериллийсодержащих концентратов исключает процессы плавления, грануляции и измельчения, которые являются причиной образования аэрозолей бериллия, пыли и повышенной токсичности в условиях бериллиевого производства. Использование механической активации бериллийсодержащего сырья увеличивает его реакционную способность и позволяет снизить температуру автоклавного выщелачивания до 130–180°C, при этом степень извлечения бериллия в раствор составляет 98–99%. В работе указано мольное отношение фтора к бериллию, но не приведено данных по содержанию соединений кальция и кремния в исходном сырье (Ермаковском, Завитинском и Малышевском концентратах), поэтому приведенные в работе [90] режимы вскрытия бериллийсодержащего сырья с извлечением бериллия до 99 % нельзя считать оптимальными для другого типа сырья. Этот способ переработки бериллийсодержащего сырья нецелесообразно применить для вскрытия отходов Ярославского ГОКа, содержащего соединения щелочных металлов и в значительных объемах флюорит.

В работе [85] отмечается, что при высоких температурах при фторировании берилла фтористым водородом, кислыми и средними фторидами натрия и аммония наблюдается полное фторирование всех его составляющих согласно уравнению:

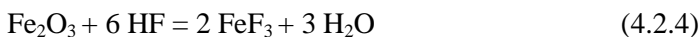
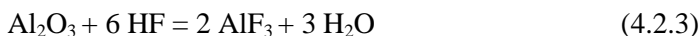




С понижением температуры взаимодействия фторирование становится избирательным, и при 600 °С взаимодействие берилла с бифторидом аммония описывается уравнением [86]:



В [91] представлены результаты исследования процессов взаимодействия фенакита с фтористым водородом. Актуальность такого исследования, начатого с 70-х годов XX столетия, связана с тем, что в составе перерабатываемых руд Ярославского ГОКа наряду с флюоритом имеется и бериллийсодержащий минерал фенакит, который при соответствующих технологиях мог бы извлекаться и использоваться в качестве сырья для получения в промышленных масштабах бериллия и его соединений. Авторами работы [91] проведено исследование процессов фторирования не только фенакита, но и окислов алюминия, железа, кремния и бериллия. Для интервала температур 100–700°С проведён расчёт энергии Гиббса реакций:



В табл. 23 приведены результаты расчёта энергии Гиббса процессов фторирования окислов.

Из полученных термодинамических данных следует, что процесс фторирования для двуокиси кремния наиболее вероятен во всём интервале температур, для окислов алюминия – до 200°С, а для окислов железа до 300°С. Окись бериллия, согласно полученным термодинамическим данным, при указанных температурах не взаимодействует с фторидом аммония.

Фторирование окислов алюминия и железа при повышенных температурах связано с большими энергозатратами, и необходимо применять безводный фтористый водород. При вскрытии фенакита фтористым водородом образование фтористого бериллия происходит до 200°С, а при более высоких температурах продуктами реакции являются окись бериллия и тетрафторид кремния. В [91] сделан

вывод о нецелесообразности применения безводного фтористого водорода для вскрытия фенакитовых минералов, так как требуется большой расход реагента, а извлечение в раствор соединений бериллия низкое.

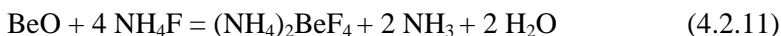
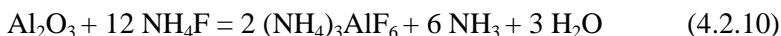
Таблица 23

**Термодинамические характеристики процессов фторирования окислов фтористым водородом [91]\***

Фторируемый продукт	Функция	Значение функции при температуре, °С						
		100	200	300	400	500	600	700
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	lg K <sub>p</sub>	2.7	-1.33	-4.02	-5.94	-7.34	-8.41	-9.25
	ΔZ° <sub>T</sub>	-4616	-2890	10 550	18 310	25 980	33 620	41 210
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	lg K <sub>p</sub>	17.01	9.20	3.18	-0.62	-3.75	-6.41	-8.66
	ΔZ° <sub>T</sub>	-29 050	-19 920	-8330	1920	13 260	25 610	38 550
SiO <sub>2</sub>	lg K <sub>p</sub>	7.41	4.88	3.17	1.91	0.93	0.16	-0.62
	ΔZ° <sub>T</sub>	-12450	-10580	-8320	-5880	-3230	-630	2400
BeO	lg K <sub>p</sub>	-3.15	-4.03	-4.78	-5.22	-5.56	-5.85	-6.10
	ΔZ° <sub>T</sub>	5400	9100	12 540	16 070	19 690	23 380	27 160

\* ΔZ°<sub>T</sub> – энергия Гиббса, ккал/моль

В институте химии ДВО РАН М.А. Михайловым с сотрудниками в 60-е гг. прошлого столетия проведён цикл систематических исследований по фторированию окислов алюминия, бериллия, кремния и минералов (фенакита, мусковита) фторидом и бифторидом аммония. В [92] приведены результаты фторирования вышеназванных соединений до 600°С. Для исследования были взяты окислы, наиболее часто встречающиеся в концентратах, содержащих минерал фенакит:



В работе было установлено, что кремнийсодержащие минералы  $\text{Be}_4[\text{Si}_2\text{O}_7](\text{OH})_2$ ,  $\text{Be}_2\text{SiO}_4$  при взаимодействии с фторидом (гидрофторидом) аммония образуют комплексные соединения: с оксидом кремния –  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ , а с бериллием –  $(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$ . Гексафторосиликат аммония при температуре выше  $320^\circ\text{C}$  сублимирует и улавливается в скрубберах или в аппаратах конденсации. Водные растворы  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$  подвергают щелочному гидролизу с получением оксида кремния и солей  $\text{NH}_4\text{F}$  или  $\text{NH}_4\text{HF}_2$ .

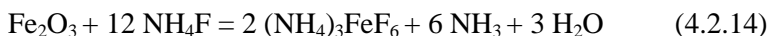
При фторировании соединений бериллия фторидом или бифторидом аммония до температур  $200^\circ\text{C}$  образуется двойная соль  $(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4 \cdot \text{NH}_4\text{F}$ , а при температуре выше  $200^\circ\text{C}$  эта соль подвергается термическому разложению на  $(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$  и  $\text{NH}_4\text{F}$  при  $240^\circ\text{C}$ , а при температуре  $280^\circ\text{C}$  на  $(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$  и  $\text{NH}_4\text{F}$  и  $(\text{NH}_4)\text{BeF}_3$ , которая, в свою очередь, при температуре  $385^\circ\text{C}$  разлагается на  $\text{NH}_4\text{F}$  и  $\text{BeF}_2$ .

В работе [92] сделан вывод, что фторирование вышеназванных окислов и минералов начинается при низких температурах, достигает максимума скорости фторирования при  $200\text{--}270^\circ\text{C}$  и протекает с образованием фтораммонийных комплексных соединений, что не позволяет провести избирательного фторирования взятых компонентов. Было показано, что при  $300\text{--}500^\circ\text{C}$  происходит термическая диссоциация комплексных фторидов аммония с выделением газообразных продуктов реакции. Степень диссоциации и состав продуктов реакции зависит как от индивидуальных химических свойств исходных соединений, так и условий проведения эксперимента. Одним из продуктов реакции диссоциации является фтористый водород, который выступает в качестве фторирующего реагента по отношению к исходным компонентам.

В работе [93] были представлены результаты низкотемпературного фторирования ( $150\text{--}300^\circ\text{C}$ ) окислов бериллия, алюминия, кремния и минералов фенакита, турмалина и мусковита. Наибольшая степень превращения установлена при избытке фторирующего реагента для окиси бериллия 3–5%, для двуокиси кремния – 8–10%, а для алюминия – 35–40% от стехиометрии. Продуктами реакций фторирования являются тетрафторид кремния, гексафторалюминат аммония, тетрафторбериллат аммония (до  $250^\circ\text{C}$ ) и трифторбериллат аммония при температуре выше  $250^\circ\text{C}$ . При низкотемпературном фторировании фтористым аммонием бериллиевых концентратов авторами работы [93] было показано, что избирательного фторирования окиси бериллия не наблюдается.

При фторидных методах вскрытия концентратов (при низких температурах), содержащих минералы бериллия, возможно загрязнение растворов растворимыми соединениями железа и алюминия. Такое предположение было сделано в работе [85].

В работе [94] представлены результаты исследования процессов фторирования  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  фторидом и бифторидом аммония при нагревании шихты, с соотношением компонентов согласно уравнениям реакций (4.2.13) и (4.2.14), до  $600^\circ\text{C}$ :



Данные исследования были проведены с применением автоматической термовесовой установки с тиглями из платиновой фольги. Наблюдаемый при  $170^\circ\text{C}$  эндотермический эффект авторы связывают с образованием соединения  $(\text{NH}_4)_3\text{FeF}_6$ , которое при  $210^\circ\text{C}$  претерпевает термическое разложение, и на термограммах регистрируются эндотермические эффекты при  $310$  и  $390^\circ\text{C}$ . Последний эффект связан с образованием окиси железа в результате пирогидролита влагой воздуха трифторида железа  $\text{FeF}_3$ , образовавшегося при термической диссоциации комплексной соли  $(\text{NH}_4)_3\text{FeF}_6$ . При температуре  $500^\circ\text{C}$  скорость пирогидролита  $\text{FeF}_3$  очень высокая, поэтому выдержка при этих температурах будет способствовать снижению загрязнения бериллиевых растворов соединениями железа.

В технологической схеме, предложенной в работе [63], после отделения кремния путем возгонки  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$  тетрафторобериллат аммония выщелачиванием извлекали в раствор (растворимость  $(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$  достигает 32%). В результате этой операции в раствор переходят и растворимые соли железа и алюминия. Очистка раствора  $(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$  от солей железа и алюминия проводилась методом аммиачного гидролиза при повышении pH раствора до 8,5, а при pH=12 в осадок выпадает гидроксид бериллия.

В более ранней работе (в 60-х гг. прошлого столетия) в [95] были представлены результаты исследования процессов совместной растворимости тетрафторбериллата и гексафторсиликата аммония в присутствии 0,3 г  $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$  в 15 мл водного раствора; растворимость вышеназванных соединений в воде при нормальных условиях (в вес. %) равна 32,3; 18,75 и 1,03 соответственно. Результаты этих исследований приведены в табл. 24 и на рис. 23.

Состав насыщенных  $(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$  и  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$  растворов [95]

№ п/п	Вес 10 мл раствора	Содержание $(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$ в 10 мл раствора, г	Содержание $(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$ в растворе, %	Содержание $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ в 10 мл раствора, г	Содержание $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ в растворе, %	Отношение $\frac{(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6}{(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4}$
1	11,1016	–	–	2,021	18,2	
2	11,1147	–	–	2,025	18,23	
3	11,1208	0,04989	0,448	1,986	17,86	39,81
4	11,0642	0,1990	1,799	1,948	17,61	9,79
5	11,0741	0,4093	3,698	1,862	16,82	4,55
6	11,1609	0,4406	3,949	1,737	15,56	3,94
7	11,1648	0,6094	5,459	1,704	15,26	2,80
8	11,3079	1,222	10,80	1,505	13,3	1,23
9	11,4064	1,792	15,70	1,255	11,0	0,70
10	11,3365	1,828	16,13	1,200	10,58	0,66
11	11,2691	2,705	24,01	1,010	8,962	0,37
12	11,7557	2,611	22,21	0,9786	8,630	0,39
13	11,6268	3,273	28,16	0,9038	7,777	0,27
14	11,8293	3,567	30,15	0,7586	6,412	0,21
15	11,8237	3,640	30,79	0,8316	7,333	0,23
16	11,5122	3,794	32,96	–	–	
17	11,5143	3,787	32,89	–	–	
18	11,055	–	–	2,065	18,67	
19	11,0546	–	–	2,084	18,87	
20	11,5502	3,89	33,67	–	–	
21	11,4899	3,803	33,11	–	–	

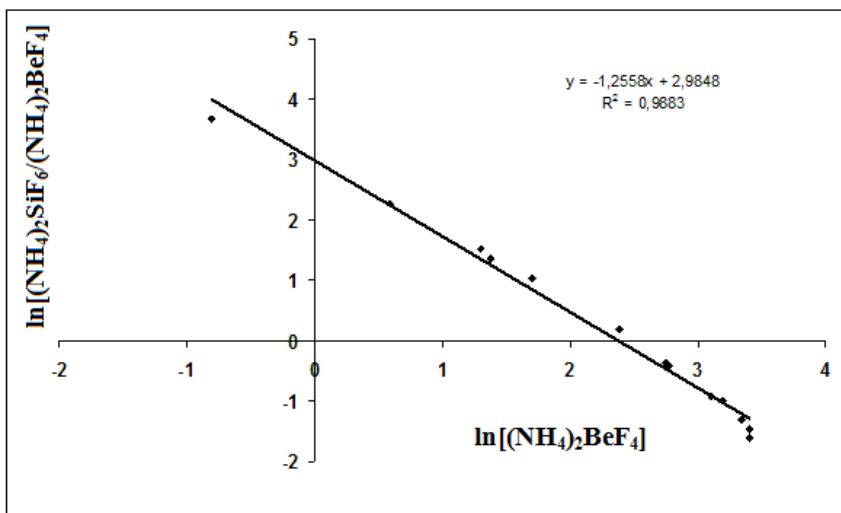


Рис. 23. Зависимость логарифма величины отношения концентраций солей кремния и бериллия в растворе от логарифма концентрации соли бериллия в растворе  $\ln[(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4]$

Исследование зависимости растворения тетрафторбериллата аммония от концентрации гексафторсиликата аммония было проведено на модельных растворах с химически чистыми соединениями при температуре 25°C. Было установлено, что после низкотемпературного фторирования концентрата, содержащего бериллий, фторидом аммония, присутствие в спёке гексафторсиликата аммония уменьшает равновесную концентрацию бериллия в растворе при выщелачивании, причём это особенно резко проявляется для разбавленных по  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$  растворов (до 15%). Из полученных данных авторы работы [95] сделали вывод о необходимости оптимизации соотношения твёрдого (спёка) к объёму раствора (Т:Ж) при выщелачивании.

Для оптимизации Т:Ж при выщелачивании спёка, полученного при фторировании концентрата, содержащего известное количество бериллия, экспериментально и расчётным путем определяют массу сухого остатка (спёка), содержание в нём солей гексафторсиликата аммония и тетрафторбериллата аммония, рассчитывают величину соотношения их концентраций. По величине этого соотношения из зависимости, представленной на рис. 22 определяют предельную

величину концентрации соли бериллия в растворе. По абсолютному количеству и процентному содержанию в растворе  $(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$  рассчитывается, сколько необходимо раствора, в котором будет содержаться вся соль бериллия взятой пробы.

В работах М.А. Михайлова с сотрудниками по фторированию окислов и минералов, в том числе содержащих редкометалльные элементы, представлены экспериментальные и теоретические данные, которые следует рассматривать как основу для развития фторидной и гидрофторидной технологий комплексной переработки минерального сырья, в том числе и отходов Ярославского ГОКа [91–95].

#### 4.2.2. Сульфатные методы

Все разработчики технологий переработки бериллиевых концентратов особое внимание обращают на остаточное содержание бериллия в отходах производства (отвальных кеках), подлежащих захоронению. Для увеличения степени извлечения бериллия в концентраты добавляют кремнезём, известняк или соду. Причем, как упоминается в [84], дошихтовка составляет от 50% и более от исходной массы используемого концентрата, что приводит к резкому увеличению энергозатрат на плавление и увеличению объёма серной кислоты на нейтрализацию щелочных плавов. Анализ достоинств и недостатков бесфлюсовой и флюсовой технологии позволил авторам этого патента сделать вывод, что термическая обработка с флюсами является в экономическом плане более предпочтительной. Этими авторами предложен способ извлечения бериллия из бериллийсодержащих концентратов, включающий шихтовку их с кремний-, кальций- и натрийсодержащими материалами, плавление шихты, водную грануляцию плава, измельчение гранул и серноокислотное выщелачивание соединений бериллия. Исходная шихта представляет собой смесь бериллового и флюорит-берtrandит-фенакитового концентратов. В состав шихты вводили компоненты, содержащие кремний и кальций из расчёта получения соотношения диоксида кремния к оксиду кальция  $\text{SiO}_2/\text{CaO}$ , равного 1,3–1,4, и карбонат натрия из расчёта получения соотношения  $\text{SiO}_2/(\text{Na}_2\text{O}+\text{CaO})$ , равного 1,1–1,3. Предложенный способ обеспечивает повышение извлечения бериллия в раствор до 97–99%.

Известны способы переработки бериллийсодержащего сырья, по которым концентрат берилл сплавляют при 750°С с  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  или  $\text{CaCO}_3$ , затем обрабатывают горячей концентрированной серной кислотой. Из горячего раствора, содержащего сульфаты бериллия, алюминия и другие элементы действием сульфата аммония выделяют алюминий в виде алюмоаммонийных квасцов и сульфат кальция (при охлаждении раствора). Таким приёмом выделяют до 75 % алюминия. Оставшиеся в растворе алюминий и железо осаждают в виде гидроксидов при  $\text{pH}=3,8\div 4,2$ . Очищенный от алюминия и железа раствор обрабатывают гидроксидом натрия и при  $\text{pH}=7,5$  при нагревании раствора до 95-98 °С осаждается  $\beta$ -форма  $\text{Be}(\text{OH})_2$ , которая хорошо фильтруется. Применяют и другой способ выделения гидроксида бериллия из сульфатного раствора. Добавляют в раствор гидроксид натрия до  $\text{pH}=11,5$ , и при кипячении в результате гидролиза  $\text{Na}_2\text{BeO}_2$  образуется гидроксид бериллия. В процессе кипячения  $\text{pH}$  раствора поддерживают на уровне 11,5. Для удержания алюминия и железа в растворе в холодный раствор добавляют комплексообразователь типа натриевой соли этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТА) [70].

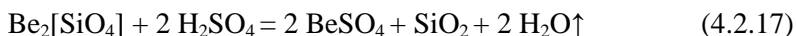
В работе [96] представлены данные по анализу процессов сернокислотного вскрытия бертрандит-фенакит-флюоритового флотоконцентрата. Отмечается, что для бериллиевого концентрата с содержанием бериллия до 2 масс.% сернокислотное вскрытие подразумевает предварительную дорогостоящую высокотемпературную обработку с получением спёка – концентрата с кальцинированной содой и известняком, который гранулируют, измельчают, обрабатывают 93%-ной серной кислотой при температуре 100°С и затем выщелачивают водой. Получают сульфат бериллия, малорастворимый кремнезём и гипс, полученные растворы нейтрализуют аммиачной водой. В результате гидролиза получают малорастворимый  $\text{Be}(\text{OH})_2$ . Как отмечает автор [97], процесс сернокислотного вскрытия концентрата бериллия с предварительной высокотемпературной технологической стадией спекания с содой и известняком экологически вредный (опасный), так как при этом получают большие объёмы отвального бериллий-кремнезём-гипс-содержащего кека со стадии вскрытия гранулированного плава. Кроме того, при таком технологическом процессе неизбежны значительные потери бериллия (до 2,5 масс.%) на стадии осаждения  $\text{Be}(\text{OH})_2$  [84, 97, 98].



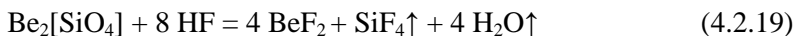
Наличие в концентрате бериллия фтора, как отмечает [96], приводит к тому, что фтор переходит в раствор, связывает бериллий в хорошо растворимый комплекс на стадии осаждения  $\text{Be}(\text{OH})_2$ , что и приводит к потерям бериллия. Для уменьшения потерь бериллия предлагалось использовать метод обесфторивания путём добавления в раствор азотнокислого аммония, но такая технологическая операция всё же приводит к значительным потерям бериллия [98].

В работе [96] установлено положительное влияние степени измельчения концентрата на извлечение бериллия, а также сделано предположение, что наличие флюорита в концентрате приводит к увеличению степени извлечения бериллия за счёт процессов разложения минералов продуктами взаимодействия серной кислоты и флюорита.

В.И. Самойлов с авторами в работе [99] показали возможности гидрометаллургического вскрытия берtrandит-фенакит-флюоритового концентрата Ермаковского месторождения серной кислотой без предварительного спекания с серой и известняком. В результате процесса сульфатизации при температурах до  $300^\circ\text{C}$  происходят следующие реакции:



Кроме реакций (4.2.15–4.2.17) при наличии в зоне реактора HF возможны реакции, способствующие разложению минералов:



Приведённые реакции следует рассматривать как основные технологические операции вскрытия минералов, содержащих бериллий.

В работе [99] рассмотрены технологические этапы прямого серно-кислотного вскрытия бериллиевого концентрата, содержащего следующие элементы, масс. %: Be–3,81; F–10,91; Al–2,27; Ca–19,64; Si–12,0; Fe–4,13; Mn–0,67; Cr–0,005. Вскрытие концентрата проводили 93 %-ной серной кислотой с 2-, 4-, 6-, 8-кратным избытком по отношению к бериллию. Диапазон температур в зоне реакции составлял  $225\text{--}325^\circ\text{C}$ , время процесса от 1 до 14 часов. Выщелачива-

ние авторы проводили водой при Т:Ж=1:5, нейтрализовали растворы до величин рН=3,5 с 2-кратной отмывкой кека 5%-ным раствором  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ . Материальный баланс по элементам оценивали по содержанию фтора и бериллия в растворе и в твёрдых кеках. Оптимальные параметры вскрытия концентрата составили:  $T=275\pm 25^\circ\text{C}$ , время 1,5 часа, избыток кислоты – 4-кратный. В газовую фазу удалялось от 91 до 97% фтора, а извлечение бериллия в сульфатный раствор составило 89,3–96,1%.

Сульфатизацию проводили в трубчатых вращающихся печах (диаметром 1000 мм и длиной 9000 мм) с трёхзонным внешним обогревом печи с температурами в первой зоне до  $450^\circ\text{C}$ , во второй – до  $600^\circ\text{C}$ , в третьей – до  $900^\circ\text{C}$ . Авторы этой публикации не привели обоснования необходимости указанных выше температурных режимов в печи реакторе вскрытия концентрата. При промышленной проверке метода сульфатизации удельный расход 93%-ной серной кислоты составил 1,4–1,8 кг/кг концентрата. (По отношению к содержанию бериллия это составило 3–4-кратный избыток). Контроль степени вскрытия концентрата осуществлялся путём отбора проб и анализом растворов выщелачивания и твёрдых кеков на фтор и бериллий. Авторы [99] показали, что при гидromеталлургическом вскрытии степень обесфторивания составляет 92,1%, а степень извлечения в раствор бериллия достигает 98,0%. По-видимому, данный метод будет реализован в промышленном масштабе, проект промышленного участка этой технологии разрабатывался на Ульбинском металлургическом заводе (г. Усть-Каменогорск, Республика Казахстан).

В работе [100] берилловый концентрат активируют путём его измельчения до получения рентгеноаморфного продукта с крупностью частиц менее 5 мкм. Затем активированный концентрат сульфатизируют серной кислотой (93%) в течение 0,5 ч при температуре  $95\text{--}105^\circ\text{C}$  с непрерывным механическим удалением продуктов реакции с поверхности частиц концентрата и далее в течение 1,5 ч при температуре  $250\text{--}300^\circ\text{C}$ . Следует отметить, что обработка серной кислотой при температуре более  $250^\circ\text{C}$  нежелательна, так как при этом образуются окислы серы, что отрицательно сказывается на дальнейших технологических операциях по очистке продуктов реакции.

Активация бериллиевых концентратов предложена и авторами патента [101]. Способ включает активацию низкосортной смеси бериллиевых концентратов (бертрандит-фенакит-флюоритовый и берилловый), сульфатизацию активированных концентратов серной

кислотой, водное выщелачивание просульфатизированного продукта, разделение пульпы выщелачивания на кек и сульфатный раствор, первую водную отмывку кека от сульфатного раствора, разделение пульпы отмывки на кек и первый промывной раствор, вторую водную отмывку кека от сульфатного раствора, разделение пульпы отмывки на кек и второй промывной раствор, выполнение выщелачивания с замкнутым оборотом сульфатного раствора и частичным оборотом первого промывного раствора на выщелачивание с концентрированием бериллия в сульфатном растворе. При этом выщелачивание, первую и вторую отмывки выполняют в противоточном режиме с замкнутыми оборотами сульфатного раствора, первого и второго промывных растворов соответственно на стадии выщелачивания, первой и второй отмывок до достижения концентрации бериллия в сульфатном растворе 12,65–13,86 г/л.

Авторами [102] рассмотрен способ активации бериллийсодержащего концентрата путём добавления в него фторсодержащих соединений (например, в виде  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{HF}$  и др.) в таком количестве, чтобы содержание фтора в шихте составляло от 8 до 21 масс.%. Приготовленную реакционную смесь обрабатывают серной кислотой (93%) при температуре 250–320°C в течение не менее 0,5 ч. Далее проводят водное выщелачивание просульфатизированного продукта, осаждение чернового гидроксида бериллия из сульфатного раствора, щелочное растворение чернового гидроксида бериллия, разбавление и гидролиз бериллата натрия до технического гидроксида бериллия. Авторы отмечают, что уже при температуре 100–200°C происходит активное взаимодействие шихты с кислотой с образованием газообразного фтористого водорода, который активно реагирует с силикатами бериллия с образованием газообразного фторида кремния, что приводит к деструкции кристаллической решетки минералов бериллия. Газообразный фторид кремния выводят из зоны реакции и утилизируют в отдельном аппарате в виде кремнефтористоводородной кислоты. Подобная активация способствует повышению химической активности минералов бериллия, что обеспечивает глубокое вскрытие шихты серной кислотой при температуре 250–320°C, с образованием водорастворимого сульфата бериллия  $\text{BeSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . При температуре 320°C наблюдается дегидратация двуводного сульфата бериллия до более труднорастворимого  $\text{BeSO}_4$ . Исходя из этого факта, авторы рекомендуют не превышать указанных в патенте температур сульфатизации, так как это приводит

к снижению извлечения бериллия в сульфатный раствор в процессе водного выщелачивания на 3–6%. При снижении содержания фтора в реакционной массе менее 8 масс.% резко падает извлечение бериллия из концентрата, и, таким образом, возрастают его потери. Увеличение содержания фтора в шихте выше 21 масс.% нецелесообразно, так как это не даёт повышения полноты вскрытия концентрата и, кроме того, может привести к быстрой коррозии оборудования.

При переработке берtrandит-фенакит-флюоритового концентрата авторы патента [103] решали задачу получения гидроксида бериллия. Для этого концентрат сульфатизировали серной кислотой при температуре 250–300°C, просульфатизированный концентрат выщелачивали водой, разделяли полученную при выщелачивании пульпу на раствор сульфата бериллия и малорастворимый кек, осуществляли водную промывку кека от раствора сульфата бериллия и разделяли пульпу на промывной раствор и малорастворимый кек. Гидроксид бериллия осаждали из раствора сульфата бериллия, объединённого с промывным раствором, аммиачной водой и отделяли от сбросного маточного раствора сульфата аммония. Сбросной маточный раствор сульфата аммония обрабатывали известковым молоком из расчёта 11–13 г оксида кальция на 1 г бериллия в гидроксиде бериллия, полученную пульпу выдерживали в течение 50–70 мин при температуре 95–100°C до выделения из раствора аммиака и образования пульпы гипса. Аммиак абсорбировали, а пульпу гипса разделяли на гипс и раствор, который оборачивают в замкнутом цикле на стадии выщелачивания просульфатизированного концентрата, промывки кека и абсорбции аммиака. В данном патенте не рассмотрены технологические режимы выделения таких макропримесей, как алюминий, железо и др. Подобный способ получения гидроксида бериллия из бериллового концентрата с его предварительной механоактивацией предложен и в патенте [104].

### **4.2.3. Щелочная переработка бериллиевых концентратов**

В патенте [105] предложено обрабатывать бериллийсодержащий концентрат или смесь концентратов в автоклаве гидроксидом натрия (с концентрацией 400–450 г/л) при температуре 250–260°C в присутствии оксида кальция при мольном отношении  $\text{CaO}:\text{SiO}_2$ , равном 1,1–1,3. В обрабатываемой шихте должно быть выдержано соотношение  $\text{Na}_2\text{O}:\text{BeO}$ , равное 12–13, время выдержки в автоклаве – 4–5 часов.

На использовании гидроксида натрия для извлечения редких металлов основана и комбинированная флотационно-химическая схема переработки руд Ярославского ГОКа, описанная в работе [62] и включающая щелочную обработку силикатной части, образующейся после флотационного разделения исходной руды.

#### **4.2.4. Переработка отходов Ярославского ГОКа с целью извлечения соединений бериллия**

В Институте химии ДВО РАН проведён ряд экспериментов по переработке проб отходов флюоритовой флотации, отобранных в хвостохранилище Ярославского ГОКа. Химический, элементный и фазовый состав отходов приведён в главе 1 (раздел 1.2). Вскрытие отходов проводили по нескольким схемам с использованием одного реагента, либо нескольких реагентов последовательно по стадиям обработки:

- вскрытие отходов сульфатом аммония с дошихтовкой фторидом кальция;
- сернокислотное вскрытие отходов;
- вскрытие отходов фторидом аммония с последующей обработкой серной кислотой;
- вскрытие отходов гидродифторидом аммония с последующей обработкой серной кислотой;
- вскрытие отходов серной кислотой (после предварительного отжига) с дошихтовкой фторидом кальция и последующим сплавлением непрореагировавшей части с карбонатом калия и дальнейшей переработкой серной кислотой.

##### ***Сульфатная переработка отходов***

Вскрытие отходов проведено с использованием сульфата аммония  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , взятых в массовом соотношении отходов и сульфата аммония, равном 1:2,5, с добавлением 0,3 от массы отходов фторида кальция. После тщательного перемешивания смесь нагревали до  $340^\circ\text{C}$  и выдерживали при этой температуре 40 мин. При нагреве выделялась газовая составляющая (белый дым). Как ранее установлено, в газовой фазе присутствуют пары воды,  $\text{SiF}_4$ ,  $\text{NH}_3$ . Сухой остаток в виде слёка заливали водой. Согласно данным рентгенофазового анализа, после фильтрации фазовый состав осадка характеризуется наличием дифракционных пиков, относящихся к сульфату и карбонату кальция, и пиков, относящихся к фазам с межплоскостными расстояниями

8,08 и 7,43 Å. Анализ полученного фильтрата на наличие в нём бериллия показал, что при таких режимах вскрытия в раствор перешло ~30% бериллия, находящегося в отходах (за 100% принято содержание бериллия в отходах, определённое методом ИСП-МС (табл. 9)).

С увеличением сульфата аммония в шихте до 3,7 и фторида кальция до 1 по отношению к массе отходов при таких же условиях спекания, как и в вышеописанном эксперименте, в раствор переходит не более 30% бериллия. Из полученных результатов следует, что присутствующие в отходах минералы, содержащие бериллий, вскрываются частично. Можно предположить, что это может быть связано как с кинетическими процессами вскрытия из-за различной дисперсности частиц бериллийсодержащего минерала, так и с наличием в составе отходов нескольких разновидностей минералов, не вскрывающихся при описанных условиях.

При вскрытии отходов серной кислотой в соотношении твёрдой и жидкой фаз, равном 1:2,2, при кипячении в течение 1 ч с последующим выщелачиванием и анализом фильтрата на бериллий установлено, что в раствор переходит приблизительно столько же бериллия, что и в экспериментах с сульфатом аммония. Установлено, что фазовый состав осадок после выщелачивания частично представлен фенакитом  $\text{Be}_2\text{SiO}_4$ .

### **Переработка отходов фторидом аммония и серной кислотой**

Отходы смешивали с фторидом аммония в соотношении масс 1:1,2, прогревали при 200°C с последующим подъёмом температуры до 400°C и выдержкой в течение 1 ч. При обработке фторидом аммония происходит взаимодействие карбоната кальция и силикатов с фторидом аммония с выделением летучих продуктов в виде аммиака и  $\text{CO}_2$ . При такой обработке удаётся избавиться от карбонатной компоненты в отходах. Дополнительно образуется фторид кальция, который наряду с природным флюоритом при последующей обработке участвует в разложении минералов, входящих в состав отходов.

После выдержки отходов при 400 °C в течение часа образовавшуюся массу промывали водой, фильтрат упаривали для последующего анализа на наличие в нём бериллия и щелочных металлов. Осадок подвергали обработке концентрированной серной кислотой. Соотношение масс осадка и кислоты составляло 1:2. Смесь нагревали при постоянном перемешивании до полного удаления летучих продуктов реакции (паров воды,  $\text{SiF}_4$ ,  $\text{NH}_3$ ). Полученную массу по-

сле охлаждения выщелачивали водой. После фильтрования в фильтрате методом атомно-абсорбционного анализа определяли содержание бериллия по отработанной методике.

Как и в предыдущих экспериментах по вскрытию отходов сульфатом аммония и серной кислотой, в данном эксперименте при последовательной обработке отходов фторидом аммония при 200°C с дальнейшим повышением температуры до 400°C и окончательной обработке концентрированной серной кислотой, максимальное содержание бериллия в анализируемом растворе не превышает 30% от находящегося в пробе.

И при таких технологических переделах мелкодисперсные отходы Ярославского ГОКа полностью не вскрываются. В оставшемся после выщелачивания осадке, составляющем 6–8 % от исходной массы пробы отходов, находится до 70% бериллия анализируемой пробы.

### ***Переработка отходов гидродифторидом аммония и серной кислотой***

Отходы Ярославского ГОКа смешивали с гидродифторидом аммония  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  в массовом соотношении 1:2, нагревали при температуре 125°C, выдерживали при этой температуре 1,5 ч; полученный спёк нагревали до 400°C. При данной температуре наблюдается выделение летучих продуктов – фторидных соединений кремния  $\text{SiF}_4$ , аммиака. Сухой остаток после прогрева в течение 1 ч вскрывали концентрированной серной кислотой при кипячении, а затем полученную массу выщелачивали.

По данным рентгенофлуоресцентного анализа, в сухом остатке смеси после нагрева до 400°C содержание элементов следующее, масс.% (без учёта легких элементов): Ca–51,65; Al–29,02; Fe–5,47; K–4,41; Si–3,01; Mg–2,31; Zn–1,12; S–0,75; Rb–0,61; Ti–0,49; Sr–0,41; Pb–0,33; Mn–0,17; Sn–0,11.

После обработки серной кислотой и выщелачивания в сухом остатке содержание элементов следующее, масс. % (без учёта легких элементов): Ca–49,05; Al–18,024; Fe–1,52; K–1,95; Si–3,23; Mg–2,31; Zn–0,17; S–24,80; Rb–0,56; Ti–0,09; Sr–0,19; Pb–0,16; Sn–0,14; Cu – 0,04.

По данным рентгенофазового анализа, в составе сухого остатка присутствуют дифракционные линии, относящиеся только к безводному  $\text{CaSO}_4$  с примесью двуводного гипса. При анализе раствора выщелачивания атомно-абсорбционным методом установлено, что со-

держание в них бериллия в перерасчёте к содержанию бериллия в исходной пробе отходов не превышает 30%, т.е. технологические приёмы обработки отходов фторидом и бифторидом аммония приводят к одинаковым конечным результатам по извлечению бериллия на рассматриваемых технологических стадиях. Первоначальная стадия, связанная с нагревом смеси фторида или гидрофторида аммония с отходами при медленном повышении температуры приводит к разложению (взаимодействию) карбоната кальция, выделению диоксида углерода, образованию дифторида кальция, который на стадии взаимодействия с серной кислотой участвует в реакциях вскрытия алюмосиликатов (слоуд) с выделением (через газовую фазу) летучих продуктов реакции  $\text{SiF}_4$  с последующим получением из них аморфного диоксида кремния (при аммиачном гидролизе) и фторидных солей аммония, о чём упоминалось в главе 1 (раздел 1.3.2).

В общем виде принципиальная технологическая схема переработки отходов фтораммонийными солями (с учётом баланса по бериллию) представлена на рис. 24.

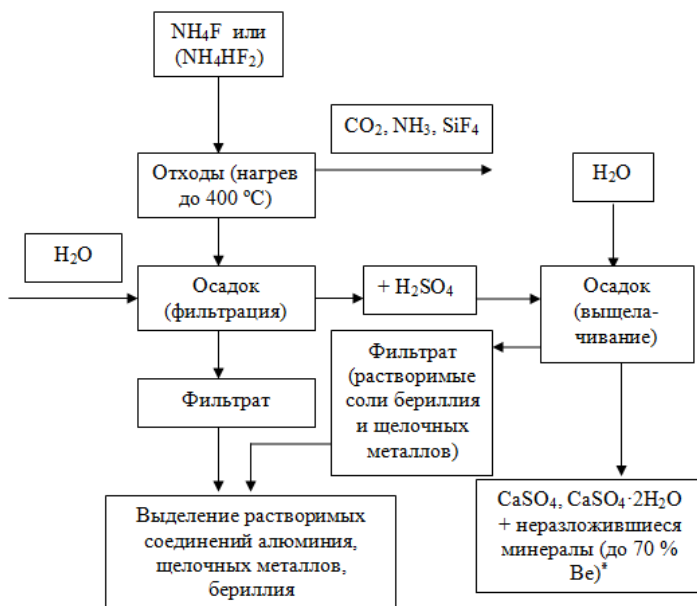


Рис. 24. Принципиальная технологическая схема переработки отходов Ярославского ГОКа фтораммонийными солями (\* – содержание бериллия в исходной пробе отходов, равное 0,073 %, принято за 100 %)



## *Переработка отходов серной кислотой и карбонатом калия*

Известен ряд технологических решений, показывающих, что предварительный отжиг бериллийсодержащих концентратов способствует увеличению степени извлечения бериллия при исследуемых технологических пределах.

В процессе исследования элементного состава отходов было установлено наличие битум-содержащих компонентов, которые, как известно, гидрофобизируют минералы, что снижает кинетические параметры их взаимодействия с водными растворами вскрывающих реагентов, и, в конечном итоге, должны влиять на степень извлечения элементов и декоративные свойства получаемых продуктов, используемых в том числе и в производстве стройматериалов, сорбентов, пигментов и др.

Для удаления битумных компонент из анализируемых проб проведен окислительный отжиг при температурах до 700°C. Следующая технологическая стадия – вскрытие отоженных отходов с дошихтовкой флюорита в соотношении 1:2 (по содержанию флюорита в отходах) серной кислотой при соотношении массы отходов к массе серной кислоты 1:1,5 при температуре кипения (до 200°C). Оптимальное соотношение масс исходного сырья (отходов) и  $\text{CaF}_2$  может быть оптимизировано при отработке технологических режимов данного этапа вскрытия. После выщелачивания и фильтрации получившийся осадок методом седиментации разделяли на две фракции. Более плотная, не прореагировавшая с кислотой часть отходов, составляет примерно 5 % от исходной массы.

В фильтрате после вышеназванных технологических стадий содержится до 27% бериллия от содержания его в анализируемой пробе. Содержание элементов в фильтрате следующее (масс.%): Be–0,02; Al–5,0; Fe–0,94; Cs–0,002; Rb–0,1; Li – 0,09.

Непрореагировавшую часть отходов (~5–6 % от исходной массы) сплавляют с карбонатом калия  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (соотношение масс – 1:2) при температуре 900–1000°C с последующим взаимодействием полученного спека с концентрированной серной кислотой и последующим выщелачиванием, фильтрованием и определением в фильтрате растворимых форм соединений химических элементов, входящих в состав отходов. Установлено, что в фильтрате после вышеназванных технологических стадий содержится до 70 % бериллия от содержания его в анализируемой пробе. Содержание элементов в фильтрате следующее (масс.%): Be – 0,06; Al – 15,7; Fe – 0,2; Cs – н/о; Rb – н/о; Li – 0,02.

Один из вариантов принципиальной технологической схемы переработки флюоритсодержащих отходов, включающий их предварительную декарбонизацию с последующей сернокислотной обработкой и сплавлением непрореагировавшей части отходов с карбонатом калия, приведен на рис. 25 [27].

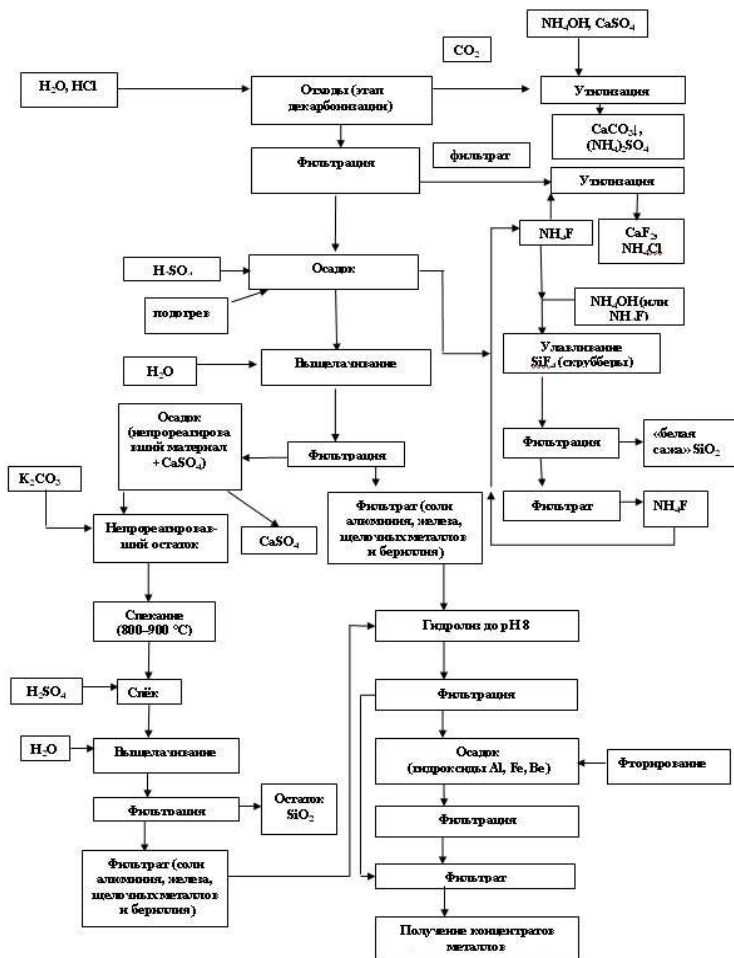


Рис. 25. Принципиальная технологическая схема переработки отходов Ярославского ГОКа с их предварительной декарбонизацией с последующей сернокислотной обработкой и использованием карбоната калия

Таким образом, предлагаемые принципиальные технологические схемы переработки отходов Ярославского ГОКа, включающие несколько последовательных стадий, при соответствующей доработке позволят полностью извлекать бериллий и получать ряд других ценных компонентов (в том числе фтораммонийные соли, щелочные металлы), а также попутные продукты в виде гипса, аморфного диоксида кремния.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

---

---

Следует сделать некоторые выводы из обзора работ, в которых предлагаются различные методы (но не реальные технологии!) переработки отходов уже бывшего Ярославского ГОКа, который с сентября 2013 г. был закрыт на реконструкцию, по утверждению «хозяев» ГОКа. Прежде чем анализировать возможные технологические схемы переработки флюоритовых руд и отходов Ярославского ГОКа, обращаем внимание на тот факт, что месторождения, используемые до 2013 г. Ярославским ГОКом, являются источником не только флюоритовой руды, но и содержат бериллий, литий, рубидий, цезий, тантал, ниобий, и другие стратегически важные для России элементы. При переработке флюоритовых руд Be, Li, Rb, Cs не извлекались, хотя флюорит составляет не более 20% стоимости всех редкометалльных продуктов. Эти попутные компоненты концентрировались в хвостах флюоритовой флотации и складировались в хвостохранилищах.

В то же время с распадом СССР наша страна лишилась тех промышленных комплексов, которые занимались производством редкометалльной продукции, в том числе и стратегически важных металлов, таких как бериллий и литий, необходимых как для оборонной, атомной промышленности, так и для бурно развивающихся отраслей по выпуску коммуникационного оборудования. Основные производственные мощности остались в Казахстане. В России добыча и производство рудных концентратов с 1989 г. не ведётся, что привело к импортозависимости страны в этом промышленном сегменте. Это, конечно, парадоксальная ситуация для страны, имеющей огромные запасы бериллиевых руд, в том числе и в Приморском крае.

Как уже указывалось выше, Ярославский ГОК сотрудничал с профильными институтами РФ, но их разработки не внедрялись в производство. Ведущие сотрудники Ярославского ГОКа совместно с исследователями Всероссийского института минерального сырья (ВИМС) проводили расчёты, показывающие, что при комплексном

подходе к переработке руд и отходов флюоритовой флотации комбинат имел бы на порядок больше товарной продукции, удовлетворяя запросы Российской Федерации не только во флюорите, но и в бериллии и литии. Причем всё это может быть получено только при комплексной переработке уже существующих отходов, накопившихся за годы работы комбината.

Отходы Вознесенского и Пограничного месторождений – это мелкодисперсный порошок с размером зерен до 40 мкм при более чем 70%-ным содержанием зёрен с размером менее 20 мкм. Таким образом, эти отходы, содержащие  $\text{CaF}_2$  и редкометалльные элементы, уже находятся на поверхности в мелкодисперсном состоянии, что значительно снижает энергозатраты в случае их комплексной переработки.

Однако, как уже отмечалось выше, Ярославский ГОК выпускал в основном монопродукцию – плавиковый концентрат марок ФФ-90 и ФФ-92. Такие марки флюоритового концентрата не относятся к высококачественным, и их не используют для получения безводного фтористого водорода, в качестве компонента сварочных электродов, из-за высокого содержания серы и кремния. В стоимости товарной продукции, выпускаемой ООО «РГРК», на флюоритовый концентрат приходилось 90–92%, а на выпускаемый цинковый концентрат – не более 8–10%. В некоторые годы (до 2012 г.) на предприятии выпускали флюоритовые брикеты, но в объемах реализуемой товарной продукции это составляло не более 0,1% от общей стоимости.

В 2007 г. исполнительный директор ООО «РГРК» Г.Ю. Зуев обращался в Институт химии ДВО РАН с предложением о проведении лабораторных исследований технологии производства фтористоводородной кислоты, об организации полупромышленных испытаний указанной технологии, о разработке технологического регламента на проектирование цеха по производству фтористоводородной кислоты и проектировании данного цеха. Руководство ООО «РГРК» в итоге так и не приняло решение о разработке этой тематики, а в Институте химии ДВО РАН на основе проведенных исследований, результаты которых приведены в данной монографии, предложена и экспериментально обоснована принципиально новая технологическая схема комплексной переработки существующих отходов Ярославского ГОКа, содержащих до 20% флюорита, и исходной руды, которая подготовлена для флотационных технологических переделов.

Изначально при анализе проб руд и отходов Ярославского ГОКа не ставилась задача определения всех элементов, входящих в их состав, даже не требовалось определения таких важных элементов как бериллий и литий. Конечной целью определения состава проб было установление процентного содержания основного компонента  $\text{CaF}_2$  и основных «вредных» примесей ( $\text{CaCO}_3$  и  $\text{SiO}_2$ ) при получении высококачественных концентратов. Образцы руд, которые были исследованы, являлись источником флюорита, и никакие другие компоненты извлекать на Ярославском ГОКе не планировалось, поэтому содержание в пробах руд сопутствующих редких элементов не проводилось.

Впоследствии сотрудниками Института химии ДВО РАН параллельно с другими научно-исследовательскими институтами РФ были получены данные по элементному и химическому составу проб хвостов обогащения, особое внимание было уделено содержанию в них щелочных металлов и бериллия. Проведён ряд экспериментов для оценки возможности их извлечения применительно к отходам обогащения флюоритовых руд Ярославского ГОКа.

Имеется принципиальная разница между задачей, поставленной и не осуществленной руководством ООО «РГРК», и тем, что было предложено в Институте химии ДВО РАН. Руководство ООО «РГРК» планировало получение фтористоводородной кислоты из производимого ими флюоритового концентрата, получаемого флотационным методом. А в предлагаемой Институтом химии ДВО РАН принципиальной технологической схеме в качестве реагента вскрытия используется серная кислота, а в качестве объекта переработки рассматриваются отходы и подготовленная для флотации измельченная руда с дошихтовкой (по необходимости) флюоритом  $\text{CaF}_2$  или кварцем  $\text{SiO}_2$ . При таком методе сернокислотного вскрытия в качестве продуктов реакции образуется тетрафторид кремния, который улавливается раствором  $\text{NH}_4\text{F}$  (или  $\text{NH}_4\text{OH}$ ) с последующим отделением высокочистого аморфного диоксида кремния и получением из раствора солей  $\text{NH}_4\text{F}$  и  $\text{NH}_4\text{HF}_2$ , которые могут использоваться для получения фторида алюминия.

Без учета стоимости полученных концентратов солей металлов, продукция, получаемая по предлагаемой сульфатной технологии переработки отходов с получением фторидных солей, аморфного диоксида кремния, гипса, в несколько раз выше стоимости получаемого концентрата  $\text{CaF}_2$  марок ФФ-92 и ФФ-90.

Как утверждают руководители компании «РУСАЛ», необходимо заменить гидрохимический («мокрый») способ производства фтористого алюминия на современный «сухой» способ. Для «мокрого» способа может использоваться флюорит марки ФФ-90, и к настоящему моменту такая технология не применяется в мировой практике производства фторида алюминия. Для «сухого» способа производства фторида алюминия, в лучшем случае, необходимы не концентраты марки ФФ-97, как планирует руководство компании «РУСАЛ», а фтораммонийные соли, которые и целесообразно использовать для производства фторида алюминия.

Если для получения высокообогащенного концентрата ФФ-97 необходима новая технология обогащения и новое современное оборудование, то для получения фтораммонийных солей из существующих отходов и исходного сырья, подготовленного для флотации, необходима, прежде всего, серная кислота, причем в качестве продуктов реакции будут получены фотраммонийные соли (для «сухого» способа производства фторида алюминия и сопутствующие продукты: гипс, аморфный диоксид кремния и концентраты солей (гидроксидов) металлов, присутствующих в исходной руде и отходах, в том числе, и гидроксиды бериллия).

Бериллиевое сырьё в настоящее время в России не добывается, но корпорацией «Металлы Восточной Сибири» вместе с ОАО «РОСНАНО» заявлено о проекте по разработке Ермаковского месторождения с производительностью по руде 25–30 тыс. тонн в год, что позволит обеспечить Россию бериллием в течение 17–20 лет, не более. Пока же Россия продолжает импортировать бериллиевую продукцию, при этом характерен рост поставок бериллиевой бронзы. Кардинальное улучшение ситуации в России с производством и потреблением редкоземельных и редкометалльных металлов должно быть связано с реализацией Государственной программы Российской Федерации «Развитие промышленности и повышение её конкурентоспособности на период до 2020 года» (от 15.04.2015 г.), где отдельно выделена подпрограмма 15 «Развитие промышленности редких и редкоземельных металлов».

Согласно данным, полученным в Институте химии ДВО РАН, содержание оксида бериллия  $\text{BeO}$  в отходах Ярославского ГОКа составляет ~ 0,2 масс. %. Исходя только из этих данных, не составляет труда рассчитать, что к моменту остановки комбината общие запасы отходов составляют порядка 30 млн. т с общим содержанием

BeO не менее 60 тыс. т. Эти данные требуют дополнительной проверки и усреднения по всему объёму хвостохранилища. По данным Отдела геологии и лицензирования департамента по недропользованию по Дальневосточному федеральному округу, согласно которым в хвостохранилищах Ярославского ГОКа по состоянию на 01.01.2014 г. учтено 28049,2 тыс. т отходов флотации флюоритового концентрата, в которых содержится: 0,1281% (~35,9 тыс. т) оксида бериллия.

Складывается впечатление, что ни ОАО «РОСНАНО», ни Министерство промышленности и торговли РФ не рассматривало возможность комплексной переработки так называемых отходов Ярославского ГОКа с извлечением бериллия, щелочных металлов и фтора, хотя по факту они являются крупными техногенными месторождениями, содержащими данные компоненты. Если на Ермаковском месторождении необходимо добывать руду с последующим получением бериллиевых концентратов, то в хвостохранилищах Ярославского ГОКа накоплены десятки миллионов тонн мелкодисперсных хвостов флотационного обогащения, образовавшихся при получении флюоритовых концентратов.

В статье М.А. Комарова и др. [106] отмечается, что «в настоящее время отсутствует единый регламентированный подход к изучению и систематизации техногенных месторождений, а решающим фактором вовлечения техногенных месторождений в разработку должна стать экономическая целесообразность их разработки при условии развития и промышленного использования передовых инновационных технологий переработки вторичного материала. Вовлечение в хозяйственный оборот техногенных месторождений позволит решить некоторые важные проблемы минерально-сырьевого комплекса страны и улучшить экологическую ситуацию».

Приведённые в обзоре данные по переработке флюоритовых руд Вознесенского рудного района Приморского края, о состоянии отходов, накопившихся за годы работы Ярославского ГОКа, о потребности промышленности РФ в редкометалльных элементах указывает на важность проблемы, которую необходимо решать, чтобы в ближайшее время дать научно-обоснованные технологические режимы комплексной переработки и утилизации отходов. Создание производства по комплексной переработке отходов Ярославского ГОКа позволит решить и другую, не менее важную для России проблему – социальную, а именно создание новых рабочих мест и закрепление кадров на Дальнем Востоке.



## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

---

---

1. Федеральная целевая программа отходы // Экологический вестник России. – 2009. – № 2. – С. 22–29.
2. Успехи химии фтора / под ред. А.П. Сергеева. – М.: Химия, 1964. – 576 с.
3. Дьяченко, А.Н. Фторидные технологии – будущее химической промышленности / А.Н. Дьяченко, А.А. Андреев // Журнал «Химия и бизнес». – 2009. – № 5. – С. 101–104.
4. Архипов, Г.И. Минеральные ресурсы горнорудной промышленности Дальнего Востока. Обзор состояния и возможности развития / Г.И. Архипов. – М: Издательство «Горная книга», 2011. – 830 с.
5. Куприянова, И.И. Бериллиевые руды России: минерально-сырьевая база, технологические и экологические проблемы / И.И. Куприянова, Е.П. Шпанов, С.И. Ануфриева // Минеральное сырье. Сер. геолого-экономическая. – 2005. – № 18.– М.: Изд-во ВИМС, 2005. – 68 с.
6. Основные направления развития народного хозяйства СССР на 1976–1980 годы. – М: Политиздат, 1976. – 95 с.
7. Михайлов, М.А. Выделение редких щелочных элементов из слюдястых минералов / М.А. Михайлов, О.Е. Преснякова, Р.С. Прищепо // Редкие щелочные элементы. – Пермь: Изд-во Пермского политехнического института, 1969. – С. 289–295.
8. Остроушко, Ю.И. Литий, его химия и технология / Ю.И. Остроушко, П.И. Бучихин, В.В. Алексеева и др. – М.: Атомиздат, 1960. – 171 с.
9. Боярко, Г.Ю. Добыча и потребление фтористого минерального сырья в России. Ч. 1 / Г.Ю. Боярко, В.Ю. Хатьков // Известия Томского политехнического университета. – 2004. – Т. 307, № 2. – С. 165–169.

10. Боярко, Г.Ю. Добыча и потребление фтористого минерального сырья в России. Ч. 2 / Г.Ю. Боярко, В.Ю. Хатьков // Известия Томского политехнического университета. – 2004. – Т. 307, № 3. – С. 132–136.

11. Государственный доклад «О состоянии и использовании минерально-сырьевых ресурсов Российской Федерации за 2012». – М.: Информационно-аналитический центр «Минерал». – С. 283–288. (URL:<http://mineral.ru/Facts/russia/161/539>).

12. Коплус, А.В. Минерально-сырьевая база мира и России: состояние, освоение и перспективы развития. Плавленый шпат / А.В. Коплус // Минеральное сырье. Сер. геолого-экономическая. – 2000. – № 5. – М.: ВИМС, 2000. – 86 с.

13. Файзиев, А.Р. Минералогия, генезис и закономерности размещения флюоритовых месторождений / А.Р. Файзиев. – М.: Высш. шк., 1991. – 314 с.

14. Методологические рекомендации по применению классификации запасов к месторождениям плавленого шпата / Министерство природных ресурсов Российской Федерации. – М.: ВИМС, 2005. – 44 с.

15. Плавленый шпат // Методические рекомендации по применению Классификации запасов месторождений и прогнозных ресурсов твердых полезных ископаемых. – М.: ФГУ ГКЗ (по заказу МПР), 2007. – 36 с.

16. Ханчук, А.И. Геология и полезные ископаемые Приморского края / А.И. Ханчук, В.В. Раткин, М.Д. Рязанцева, В.В. Голозубов. – Владивосток: Дальнаука, 1995. – 34 с.

17. Рязанцева, М.Д. Флюорит и его свойства / М.Д. Рязанцева. – Владивосток: Дальнаука, 2004. – 72 с.

18. Обзор рынка флюорита (плавленого шпата) в СНГ // Исследовательская группа «Инфолайн». – М., 2013. 76 с.

19. Фатьянов, А.В. Состояние обогащения флюоритовых руд / А.В. Фатьянова, С.Б. Леонов, Л.В. Каташин. – М.: Цветметинформация, 1972. – 65 с.

20. Велешко, Н.А. / Н.А. Велешко, Л.Д. Кожевников, С.Н. Спиринов, Э.Д. Раков // Журнал неорганической химии. – 1977. – Т. 22, № 41. – С. 3172–3174.

21. ОАО «Ярославский ГОК». – URL: <http://primorye.fareastgeology.ru/mining/gok1.htm>

22. Куракин, С.А. Геологическая служба Приморья (50 лет со дня основания) / С.А. Куракин; сост. М.Д. Рязанцева. – Владивосток: Дальнаука, 2000. – 159 с.

23. ГОСТ 30108–94. Материалы и изделия строительные. Определение удельной эффективной активности естественных радионуклидов. – М.: ГОССТРОЙ РОССИИ; М.: Изд-во стандартов, 1995. – 3 с.

24. ГОСТ 29219–91. Концентраты плавикошпатовые кислотные и керамические. Технические условия. – М.: Комитет стандартизации и метрологии СССР, 1992. – 6 с.

25. Федосенко, О.А. Расчёт класса опасности отходов / О.А. Федосенко // Экология производства. – 2004. – № 5. – С. 31–41.

26. Приказ Министерства природных ресурсов РФ от 15.06.2001 г. № 511 «Об утверждении Критериев отнесения опасных отходов к классу опасности для окружающей природной среды».

27. Гордиенко, П.С. Комплексная переработка отходов Ярославского ГОКа / П.С. Гордиенко, Е.В. Пашнина, С.Б. Ярусова: материалы Национального форума по устойчивому развитию. – М., 2014. – 8 с.

28. Официальный сайт ФГУП «Всероссийский научно-исследовательский институт минерального сырья им. Н.М.Федоровского» (ФГУП «ВИМС»). – URL: <http://vims-geo.ru/>

29. Волоснев, А.В. Изучение влияния механоактивации плавикового шпата на его реакционную способность при серноокислотном разложении / А.В. Волоснев, С.Л. Невар, В.Н. Сапранов и др.: тезисы докладов IX Всесоюзного симпозиума по химии неорганических фторидов, г. Череповец, 3–6 июня 1990 г. – М.: МХТИ, 1990. – С. 99.

30. Крысенко, Г.Ф. Изучение процесса серноокислотного разложения флюорита в присутствии диоксида кремния / Г.Ф. Крысенко, П.С. Гордиенко, Д.Г. Эпов // Журнал неорганической химии. – 2009. – Т. 54, № 12. – С. 1958–1961.

31. Зайцев, В.А. Производство фтористых соединений при переработке фосфатного сырья / В.А. Зайцев, А.А. Новиков, В.И. Родин. – М.: Химия, 1982. – 248 с.

32. Болдырев, В.В. Методы изучения кинетики термического разложения твердых веществ / В.В. Болдырев. – Томск: Из-во ТГУ, 1958. – С. 62.

33. Михайлов, М.А. Разложение фторидов металлов второй группы перегретым водяным паром / М.А. Михайлов // Труды ДВ филиала СО АН СССР. Сер. химическая. – 1961. – № 5. – С. 49–65.

34. Михайлов, М.А. Получение плавиковой кислоты пирогидролизом флюоритовых руд / М.А. Михайлов // Исследование минерального сырья Дальнего Востока. – Владивосток: ДВНЦ АН СССР, 1977. – С. 79–84.

35. Родин, В.И. Получение плавиковой кислоты высокотемпературным гидролизом флюоритовых руд в циклонных печах / В.И. Родин, С.Е. Ефимов, В.А. Зайцев и др.: тезисы докладов V Всесоюзного симпозиума по химии неорганических фторидов, 27–30 июня 1978 г., г. Днепропетровск, 1978. – М.: Наука, 1978. – С. 250.

36. Раков, Э.Г. / Э.Г. Раков и др. // Известия вузов. Химия и химическая технология. – 1977. – Т. 20, № 2. – С. 289–291.

37. Мельниченко, Е.И. Химическая доводка флюоритового концентрата ФФ-92 / Е.И. Мельниченко, Д.Г. Эпов, Н.М. Лапташ, С.А. Полищук: тезисы докладов XV Менделеевского съезда «Химические проблемы экологии», 1993. Т. 4. – Минск: Наука, 1993. – С. 124–125.

38. Оборина, З.А. Усовершенствование процесса химического обогащения флюоритовых концентратов / З.А. Оборина, Л.М. Устюгова, А.И. Стрекалов, В.П. Харитонов: тезисы докладов IX Всесоюзного симпозиума по химии неорганических фторидов, 3–6 июня 1990 г., г. Череповец, 1990 г. – М., 1990. – С. 245.

39. Рысс, И.Г. Химия фтора и его неорганических соединений / И.Г. Рысс. – М.: Госхимиздат, 1956. 718 с.

40. Химия и технология редких и рассеянных элементов. Ч. I. / под ред. К.А. Большакова. – М.: Высшая школа, 1976. – 368 с.

41. Гордиенко, П.С. Комплексная переработка фторсодержащих руд с извлечением фтора и редких щелочных металлов / П.С. Гордиенко, Г.Ф. Крысенко, В.А. Колзунов, С.Б. Ярусова, Е.В. Пашнина // Вестник ДВО РАН. – 2009. – № 4. – С. 94–96.

42. Гордиенко, П.С. Комплексная переработка фторсодержащих руд с извлечением фтора и редких щелочных металлов / П.С. Гордиенко, Г.Ф. Крысенко, С.Б. Ярусова, В.А. Колзунов, Е.В. Пашнина: материалы Международной конференции по химии «Основные тенденции развития химии в начале XXI века», 21–24 апреля 2009 г. – СПб., 2009. – С. 204–205.

43. Гордиенко, П.С. Извлечение щелочных элементов при сернокислотной переработке флюоритсодержащего сырья / П.С. Гордиенко, Г.Ф. Крысенко, Д.Г. Эпов, Е.В. Пашнина, С.Б. Ярусова, В.А. Колзунов // Химическая технология. – 2011. – Т. 12, № 11. – С. 641–646.

44. Полуэктов Н.С., Мешкова С.Б., Полуэктова Е.Н. Аналитическая химия лития. – М.: Наука, 1975. 203 с.

45. Фрумина Н. С. Аналитическая химия кальция. – С. П.- М: Наука, 1974. С. 10–11.

46. Тихонов В. Н. Аналитическая химия алюминия – М.: Наука, 1971. С.16– 17.

47. Новоселова А. В. Об осаждении гидроокисей железа и бериллия из фтористых соединений // Журнал общей химии. 1946. Т.16, вып. 4–5. С. 509–521.

48. Гордиенко П.С., Колзунов В.А., Зорина Л.Г., Кайдалова Т.А., Достовалов В.А., Ярусова С.Б. Получение неорганических материалов из фторсодержащего сырья // Принципы и процессы создания неорганических материалов: Межд. Симпозиум, 12–15 апр. 2006 г., Хабаровск: [сб. матер.]. – Хабаровск: Изд-во ТОГУ, 2006. С. 113 – 114.

49. Гордиенко П.С., Колзунов В.А., Ярусова С.Б., Буланова С.Б., Супонина А.П., Кайдалова Т.А. Получение экологически безопасных материалов из минерального сырья // Перспективные материалы. 2008. Специальный выпуск (6). Часть 2. С. 454–457.

50. Гордиенко П.С., Крысенко Г.Ф., Колзунов В.А., Ярусова С.Б., Буланова С.Б., Супонина А.П., Пашнина Е.В. Перспективы комплексной переработки фторсодержащего сырья и техногенных отходов // Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал). 2009. № 4. С. 311–319.

51. Гордиенко П.С., Крысенко Г.Ф., Ярусова С.Б., Эпов Д.Г., Колзунов В.А., Пашнина Е.В. Комплексная переработка флюоритсодержащего сырья и техногенных отходов // Сб. материалов Международной конференции по химии и химической технологии. 13–17 сентября 2010, республика Армения, г. Ереван. Ин-т общей и неорганической химии. 2010. С. 186–189.

52. Ярусова С.Б. Синтез силикатов кальция в многокомпонентных системах и их физико-химические свойства: рукопись дис. ... канд. хим. наук / Институт химии ДВО РАН. – Владивосток, 2010. 128 с.

53. Гордиенко П.С., Крысенко Г.Ф., Ярусова С.Б., Пашнина Е.В. Комплексная переработка отходов Ярославского ГОКа // Тезисы докладов Международной конференции по химической технологии, г. Москва, 18–23 марта 2012 г. Т. 4. С. 132–135.

54. Айлер Р. Химия кремнезема. В 2-х томах: Пер. с англ./ Под ред. В.П. Прянишникова. – М.: Мир. 1982. 1127 с.

55. Крысенко Г.Ф., Эпов Д.Г., Медков М.А. Получение аморфного  $\text{SiO}_2$  с развитой удельной поверхностью из гексафторсиликата аммония // Химическая технология. 2010. Т.11, № 12. С. 706–710.

56. Мельниченко Е.И., Крысенко Г.Ф., Мельниченко М.Н. Испарение  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$  в присутствии  $\text{SiO}_2$  // Журн. неорган. химии. 2006. Т. 51. № 1. С. 33-37.

57. Г.Ф. Крысенко, Е.И. Мельниченко, Д.Г. Эпов. Удаление остаточного фтора из диоксида кремния // Журнал «Энциклопедия инженера-химика», 2009, № 1, С. 52-55.

58. Гладун В.Д., Акатьева Л.В., Андреева Н.Н., Холькин А.И. Получение ксонотлита и перспективы его применения // Химическая технология. 2000. № 11. С. 2–9.

59. Гладун В.Д., Акатьева Л.В., Андреева Н.Н., Холькин А.И. Получение и применение синтетического волластонита из природного и техногенного сырья // Химическая технология. 2004. № 9. С.4–11.

60. Тюльнин В.А., Ткач В.Р., Эйрих В.И., Стародубцев Н.П. Волластонит: уникальное минеральное сырье многоцелевого назначения. М.: Издательский дом «Руда и металлы», 2003. 144 с.

61. Ярусова С.Б., Черепанова М.В., Гордиенко П.С., Пушкарь В.С. Синтез волластонита из природного диоксида кремния и техногенных отходов // Экология и промышленность России. Февраль, 2012. С. 24 – 27.

62. Ануфриева С.И., Журкова З.А., Кузнецов В.П., Костенко Г.И. Комплексная переработка руд Ярославского ГОКа // Цветные металлы. 2000. № 9. С. 101–103.

63. Журкова З.А., Лурье Ю.С. и др. // Научн. тр.: Комплексная переработка минерального сырья при технологической оценке руд разведываемых месторождений. – М.: ВИМС, 1988. С.85.

64. Журкова З.А., Липпа Л.А., Троицкий В.В. // Научно-технические достижения и передовой опыт в области геологии и разведки недр: Инф. сборник. – М.:ВИЭМС, 1991, № 5.

65. Гордиенко П.С., Колзунов В.А., Зорина Л.Г., Кайдалова Т.А., Холькин А.И., Ярусова С.Б. Комплексная переработка фторсодержащих отходов флюоритовых руд // Химическая технология. 2007. Т. 8, № 12. С. 571–574.

66. Гордиенко П.С., Колзунов В.А., Ярусова С.Б., Буланова С.Б., Супонина А.П. Комплексный подход к переработке флюоритовых руд и фторсодержащих отходов // Intersibfluorine – 2008: III Межд. сибирский семинар, 1–6 сент. 2008 г., Владивосток: [сб. науч. тр.]. – Владивосток: LAINS, 2008. С. 85–89.

67. Данциг С.Я., Андреева Е.Д., Пивоваров В.В. и др. Нефелиновые породы – комплексное алюминиевое сырьё. М.: Недра, 1988. 190 с.

68. Нефелиновое сырьё /Под. ред. Петров В.П. М.: Наука, 1978. 191 с.

69. Саенко И.В., Черных С.И. Состояние и перспективы использования минерально-сырьевой базы ОАО «Ярославского ГОКа» (Приморский край) // Минерально-сырьевые ресурсы. Маркшейдерия и недропользование. 2006. № 1 (21). январь–февраль. С.15–18.

70. Алексеев С.В., Алексеева Л.П. Литиеносные рассолы Далдыно-Алакитского района (Западная Якутия) // География и природные ресурсы. 2008. № 2. С. 103–108.

71. Зеликман А.Н., Коршунов Б.Г. Металлургия редких металлов // Учебник для вузов, 2-е изд. – М.: Metallurgia, 1991. 432 с.

72. Плеханов С.И., Наумов А.В., Кошкин К.Н. О современном состоянии мирового рынка лития // Автономная энергетика: технический прогресс и экономика. 2011. № 28. С. 3–12.

73. Колобов Г.А., Николаев И.В., Нестеренко Т.Н., Карпенко А.В. Современное состояние технологий получения легких редких металлов из вторичного сырья // Metallurgia. 2014. Вип. 1 (31). С. 85–90.

74. Мировой рынок лития. – URL: <http://www.cmmarket.ru/markets/liworld.htm>

75. Бериллий. – URL: <http://www.mineral.ru/Facts/stat/124/203/index.html>

76. Мировой рынок бериллия. – URL: <http://www.cmmarket.ru/markets/beworld.htm>

77. Новоселова А.В., Бацанова Л.Р. Аналитическая химия бериллия. – М.: Наука, 1966. 222 с.

78. Мировой рынок бериллия. – URL: <http://www.ereport.ru/articles/commod/beryllium.htm>

79. Пат. 2107742 Российская Федерация. Способ извлечения бериллия из бериллийсодержащих концентратов / З.А. Журкова, В.Е. Матясова, Н.Г. Матясов, В.И. Самойлов. – № 96122092/02; заявл. 18.11.96; опубл. 27.03.98, Бюл. № 26.

80. Стефанюк С.Л. Металлургия магнезия и других легких металлов. – М.: Металлургия, 1985. 200 с.

81. Эверест Д. Химия бериллия. – М.: Химия, 1968. 224 с.

82. Уайт Д., Берк Дж. Бериллий. – М.: Издательство иностранной литературы, 1960. 616 с.

83. Бериллий. Наука и технология / Под ред. Д. Вебстера, Г. Дж. Лондона и др. Пер. с англ. под ред. Г.Ф. Тихинского, И.И. Папирова. – М.: Металлургия, 1984. 624 с.

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

85. Дж. Дарвин, Дж. Бадерри. Бериллий. – М.: Изд-во иностранной литературы, 1962. С. 18–65.

86. Pat. 2399178 U.S.A. Process for the treatment of beryl / М.Н. Furland Solf. – 1946. 5 p.

87. Пат. 2265576 Российская Федерация. Способ получения фторбериллата аммония / В.Д. Федоров, М.Л. Коцарь, Л.В. Дегтярева, Е.И. Сулягина, А.М. Попов. – № 2004117183/15; заявл. 08.06.04; опубл. 10.12.05, Бюл. № 34.

88. Андреев А.А., Дьяченко А.Н., Крайденко Р.И. Фторирование бериллиевых концентратов фторидами аммония // Журнал прикладной химии. 2008. Т.81, вып.2. С 190–194.

89. Пат. 2333891 Российская Федерация. Способ разложения бериллиевых концентратов / А.А. Андреев, А.Н. Дьяченко, Р.И. Крайденко. – № 2006139578/15; заявл. 07.11.06; опубл. 20.09.08, Бюл. № 26.

90. Пат. 2310605 Российская Федерация. Способ получения фторбериллата аммония / В.В. Шаталов, В.И. Никонов, М.Л. Коцарь, Т.А. Доброскокина, В.В. Лазаренко, А.М. Попов, А.С. Медведев. – № 2006112894/15; заявл. 19.04.06; опубл. 20.11.07, Бюл. № 32.

91. Михайлов М.А., Ведерникова Т.И., Таранец Л.Г. Фторирование фенакита и некоторых окислов фтористым водородом // В сб. «Химические и физико-химические методы выделения соединений



легких и редких элементов». – Владивосток: ДВНЦ АН СССР, 1968. С. 23–35.

92. Михайлов М.А., Эпов Д.Г., Таранец Л.Г. Высокотемпературное фторирование некоторых окислов и минералов фторидом и бифторидом аммония // В сб. «Химические и физико-химические методы выделения соединений легких и редких элементов». – Владивосток: ДВНЦ АН СССР, 1968. С. 36–43.

93. Михайлов М.А., Ведерникова Т.И., Таранец Л.Г. Низкотемпературное фторирование минералообразующих окислов берилла фтористым аммонием // В сб. «Химические и физико-химические методы выделения соединений легких и редких элементов». – Владивосток: ДВНЦ АН СССР, 1968. С. 44–52.

94. Михайлов М.А., Эпов Д. Г., Таранец Л.Г. О поведении окиси железа во фторидных процессах вскрытия бериллиевых минералов // В сб. «Химические и физико-химические методы выделения соединений легких и редких элементов». – Владивосток: ДВНЦ АН СССР, 1968. С. 53–58.

95. Михайлов М.А., Блищенко Н.С. Совместная растворимость тетрафторбериллата и гексафторсиликата аммония // В сб. «Химические и физико-химические методы выделения соединений легких и редких элементов». – Владивосток: ДВНЦ АН СССР, 1968. С. 59–64.

96. Самойлов В.И. Разработка технологии серноокислотного вскрытия берtrandит-фенакит-флюоритового флотоконцентрата // Журнал прикладной химии. 2006. Т.79, вып.6. С. 889–892.

97. Самойлов В.И., Борсук А.Н., Задорин В.С. и др. // Сборник докладов Международной научно-практической конференции «Минерально-сырьевые ресурсы тантала, ниобия, бериллия, циркония и фтора: геология, экономика, технология». – Усть-Каменогорск: АО УМЗ, 2003. С. 210–216.

98. Самойлов В.И., Борсук А.Н. Методы совместной переработки берtrandита, фенакита и берилла в гидрометаллургии бериллия. – Усть-Каменогорск: Медиа-Альянс, 2005. 200 с.

99. Самойлов В.И., Борсук А.Н., Маслов А.А., Жерин И.И. Гидрометаллургическое вскрытие берtrandит-фенакит-флюоритового концентрата на Ульбинском металлургическом заводе // Химическая технология. 2007. Т. 8, № 7. С. 316–318.

100. Пат. 2313489 Российская Федерация. Способ извлечения бериллия из берилловых концентратов / В.С. Аксютенко, В.В. Коч-

нев, С.П. Ошлаков, В.И. Самойлов, Б.В. Сырнев, Е.В. Франц, С.Г. Цораева, Ю.В. Шахворостов. – № 2006129072/15; заявл. 10.12.06; опубл. 27.12.07, Бюл. № 36.

101. Пат. 2309121 Российская Федерация. Способ переработки бериллиевых концентратов / А.Н. Борсук, В.С. Задорин, А.А. Кишлянова, В.И. Самойлов. – № 2006126912/15; заявл. 24.07.06; опубл. 27.10.07, Бюл. № 30.

102. Пат. 2309122 Российская Федерация. Способ переработки бериллийсодержащих концентратов / А.Н. Борсук, В.С. Задорин, И.О. Леваневский, В.А. Романов, В.И. Самойлов, Ю.М. Сосунов, Ю.В. Шахворостов. – № 2006126906/15; заявл. 24.07.06; опубл. 27.10.07, Бюл. № 30.

103. Пат. 2325326 Российская Федерация. Способ переработки берtrandит-фенакит-флюоритовых концентратов / Т.А. Винокурова, В.С. Задорин, В.И. Самойлов, А.Н. Борсук, Г.М. Мутанов, В.А. Рыбакова, Б.К. Кенжалиев, Е.С. Синельников. – № 2006139559/15; заявл. 07.11.06; опубл. 27.05.08, Бюл. № 15.

104. Пат. 2353582 Российская Федерация. Способ получения гидроксида бериллия / В.И. Зеленин, В.И. Самойлов, Н.А. Куленова, В.А. Агапов, Т.А. Винокурова, В.В. Карташов, Э.И. Денисова. – № 2008104447/15; заявл. 05.02.08; опубл. 27.04.09, Бюл. № 12.

105. Пат. 2264986 Российская Федерация. Способ получения гидроксида бериллия / В.Д. Федоров, М.Л. Коцарь, Л.В. Дегтярева, Е.И. Сутягина, Т.А. Доброскокина, Л.М. Мельникова. – № 2004117184/15; заявл. 08.06.04; опубл. 27.11.05, Бюл. № 33.

106. Комаров М.А., Алискеров В.А., Кусевич В.И., Заверткин В.Л. Горно-промышленные отходы–дополнительный источник минерального сырья // Минеральные ресурсы России. Экономика и управление. 2007. № 4. URL: <http://www.vipstd.ru/gim/content/view/407/197/>].