

Глава 2  
ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ДОСТИЖЕНИЙ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ  
ПОЛУЧЕНИЯ ПЕРСПЕКТИВНЫХ МАТЕРИАЛОВ  
ИЗ МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ И ОТХОДОВ  
В РЕСУРСОДОБЫВАЮЩИХ РЕГИОНАХ И ЗАДАЧА ЭЭМ

---

**2.1. Комплексная переработка фторсодержащего минерального сырья  
и отходов Ярославского горно-обогатительного комбината**

(Совместно с Гордиенко П.С., Ярусовой С.Б., Пашниной Е.В., Крысенко Г.Ф.)

**Введение.** Трудно представить многие современные металлургические и химические производства, где бы не использовались соединения фтора [1]. Исследования в области химии фтора и неорганических фторидов особенно интенсивно развивались в годы решения «атомной» проблемы, при разработке технологий урановых материалов. Фторидные технологии перенесены и в технологии производства вольфрама, молибдена, бериллия, скандия, иттрия, лантаноидов, циркония, гафния, титана, тантала, ниобия и других элементов. Спрос на фторирующие реагенты возрастает с каждым годом. Например, на производство урана и редких металлов в США ежегодно расходуется более 100000 т фтора. Производство разнообразных фторирующих реагентов в последние годы выделилось в самостоятельную отрасль.

Основным источником фтора является минерал флюорит (плавиковый шпат)  $\text{CaF}_2$ , который используется для производства фтористоводородной кислоты  $\text{HF}$ , криолита  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$  для алюминиевой промышленности, в качестве флюса в чёрной и цветной металлургии, в производстве стёкол, эмалей, глазурей, в производстве цемента и в других отраслях.

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 флюорита до 42 %. В рудах Пограничного месторождения кроме флюорита, бериллия, редких щелочных металлов содержатся тантал, ниобий, цинк. Запасы цинксодержащей руды составляют 3 млн т [2].

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.

Анализируя данные, касающиеся промышленной переработки флюоритовых руд, можно сделать вывод, что Ярославский горно-обогатительный комбинат (далее – Ярославский ГОК) на протяжении почти тридцати лет практически выпускал только концентрат флюорита, т.е. монопродукцию.

Причин низкой конкурентоспособности концентрата плавикового 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 Монголией на мировой рынок концентрат плавикового шпата содержит до 97 %  $\text{CaF}_2$ . Запасы флюорита в Монголии сосредоточены в основном в месторождениях жильного кварц-флюоритового типа, которые являются легкообогатимыми. Отсюда, рентабельность производства по переработке флюоритсодержащей руды на Ярославском ГОКе на базе Вознесенского и Пограничного месторождений возможна лишь при комплексном подходе к переработке руды с извлечением не только флюорита, но и редкометалльных элементов.

Важно отметить, что на Ярославском ГОКе при переработке флюоритсодержащих руд, ценные компоненты (бериллий, литий, рубидий, цезий, калий) отправлялись в хвостохранилища, которые являются к настоящему времени огромными по запасам техногенными месторождениями ценных редкометалльных элементов. Но эти хвостохранилища представляют экологическую опасность для населения региона, особенно при пылеуносе, так как отходы в хвостохранилищах – это мелкодисперсные материалы 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 оксида 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 [2], запасы хвостов обогащения составляли более 15 млн т. с содержанием в них флюорита 14,3 масс. % (табл. 1).

Согласно анализу представленных проб, проведенному 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 авторами [2] в 35 тыс. т. 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 [3], 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 %).

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 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 большие запасы бериллиевых руд (до 50 % мировых запасов), в том числе в Приморском крае [2].

Таблица 1

**Средние содержания флюорита, оксидов бериллия, лития, рубидия и цезия, %, в рудах и отвальных продуктах Вознесенского и Пограничного месторождений [2]**

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

В 80-е гг. XX в. в СССР уже ставилась задача комплексной переработки минерального сырья. Конкретно для флюоритовых руд упор делался на увеличение степени извлечения флюорита и вовлечение в производство силикокарбонатных 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 [4].

Проблемами комплексной переработки флюоритовых руд Дальнего Востока занимались многие исследовательские коллективы практически с 60-х гг. XX в., в том числе и группа научных сотрудников Института химии Дальневосточного филиала СО АН СССР под руководством Михайлова М.А. Целью исследований была разработка технологических основ выделения редких щелочных элементов из слюдястых концентратов, получаемых на Ярославском ГОКе при выделении флюоритовых концентратов.

В работе [5] отмечалось, что около 35 % от веса выпускаемого Ярославским ГОКом концентрата составляют слюдястые продукты. Для извлечения щелочных металлов из такого продукта с использованием сульфатного метода [6] 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 могли быть получены с использованием метода пирогидролиза флюоритового концентрата, получаемого на этом же комбинате.

### 2.1.1. Флюоритсодержащее минеральное сырьё, его добыча и переработка. Отходы обогащения флюоритсодержащих руд

В начале 90-х гг. XX в. вопросами повышения качества получаемых плавиковошпатовых концентратов продолжали заниматься многие исследователи, в том числе и в Институте химии ДВО РАН. В настоящее время научные 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 авторы приводят некоторые общие сведения об основных компонентах руд и отходов и результаты исследований по комплексной переработке флюоритсодержащих руд и отходов Ярославского ГОКа, а также обобщают ранее проведённые исследования, связанные с данной проблемой.

Фтор – самый активный в природе окислитель, образующий плавиковую кислоту HF, растворяющую как металлы, так и стекло, силикаты и алюмосиликаты. Другими используемыми полезными свойствами фтора являются снижение температуры плавления металлов и рудной шихты, а также спекания керамических смесей при добавке в них фтористых продуктов.

Главный источник фтора – плавиковый шпат, представляет собой природный минерал флюорит состава  $\text{CaF}_2$ , добываемый для нужд промышленности (химической, чёрной металлургии, алюминиевой, атомной энергетики) и применяемый в производстве керамики, стекла, сварочных электродов, цемента и др. Подавляющий объём промышленных фтористых продуктов производится из плавикового шпата, добыча которого в России (по данным 2004 г.) составляла 190 тыс. т, что покрывает до 65 % потребления [7, 8]. В 2011 г. добыча плавикового шпата составила 257 тыс. т [9].

**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 ( $\text{CaF}_2$  более 50 %), средним (35–50 %) и рядовым (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 [10–15].

Российская сырьевая база плавикового шпата по объёму соизмерима с сырьевой базой Китая, ведущего мирового продуцента этого сырья, 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 [9].

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

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: *met spar* – металлургическим сортом (кусковые и тонкодисперсные флотационные концентраты, а также брикеты с содержанием  $\text{CaF}_2 < 95\%$ ) и *acid spar* – кислотным сортом (тонкодисперсные флотационные концентраты с содержанием  $\text{CaF}_2 > 95\%$ ) [16].

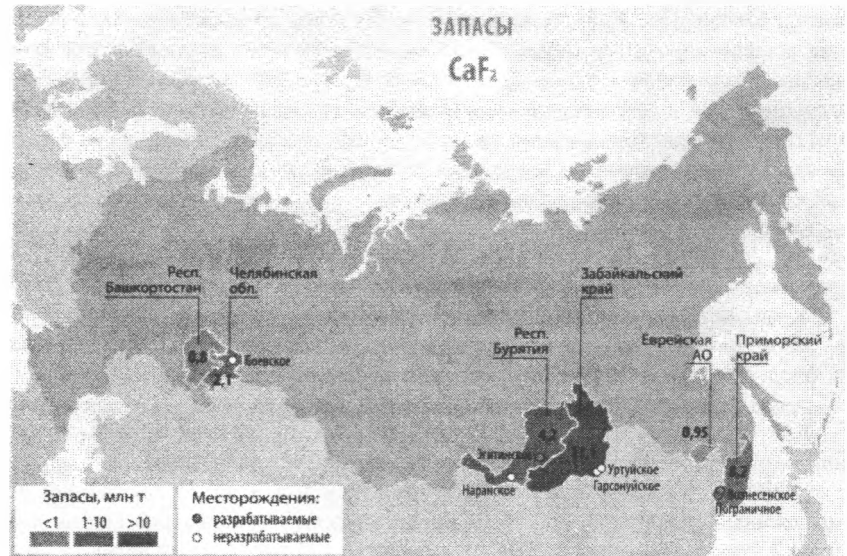


Рис. 1. Основные месторождения плавикового шпата и распределение его запасов по субъектам Российской Федерации, млн т (по состоянию на 2012 г.) [9]

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 технические 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 без-

водного 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 минерального сырья российскими источниками перекрывается лишь на 55–65 %.

Крупнейшим импортером флюоритового концентрата металлургического сорта в мире является Россия. 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, также получающий его из Монголии [16].

Наиболее распространённым методом обогащения флюоритовых руд является флотация [17, 18], 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 объёма 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, тонинной 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 [14]. В результате после переработки руды остаётся большое количество неизвлечённого 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.

Плавиковый 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 плавикового шпата в стране, несмотря на то, что в 2005–2010 гг. добыча компании постоянно снижалась. В 2011 г.

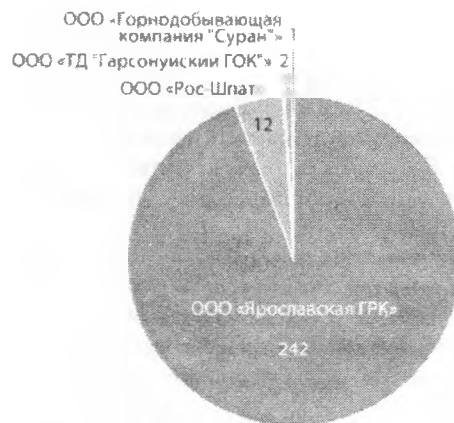


Рис. 2. Добыча плавикового шпата компаниями-производителями в 2012 г., тыс. т [9]

производственные показатели ООО «ЯГРК» существенно улучшились и сохранились на том же уровне в 2012 г., когда было добыто 242 тыс. т плавикового шпата, в том числе 219 тыс. т – на Вознесенском и 23 тыс. т – на Пограничном месторождении (рис. 2). Это составило более 94 % добычи страны. Помимо того, 244 тыс. т флюорита 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 [9].

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

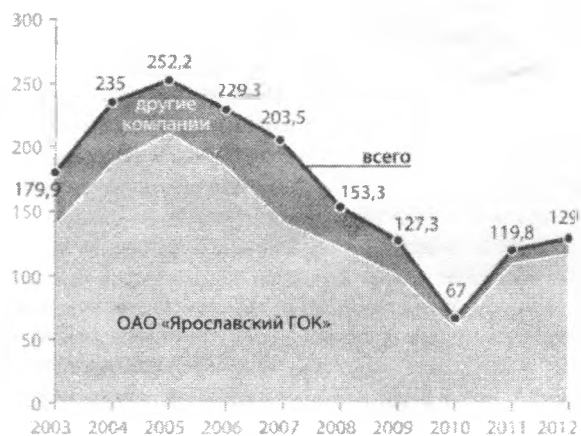


Рис. 3. Динамика производства плавиковошпатовых концентратов ООО «Ярославская ГРК» и другими компаниями до 2012 гг. (тыс. т) [9]

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

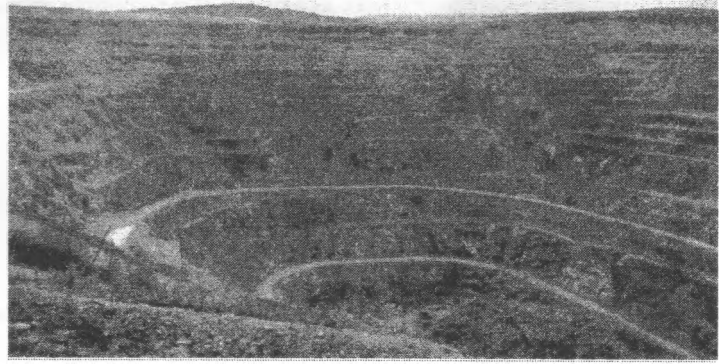


Рис. 4. Карьер на Вознесенском месторождении (Ярославский ГОК) [19]

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 [20].

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, 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.

Как следует из представленной таблицы, 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 [21].



**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
40K	806±118	508±78	менее 65	215±39
	68,5±10	43,2±6,3	менее 5,5	18,3±3,3
226Ra	26,9±7,2	15,4±3,3	22,5±3,7	11,2±2,8
	26,9±7,2	15,4±3,3	22,5±3,7	11,2±2,8
232Th	25,0±7	менее 1	18,5±3,3	14,8±2,9
	32,8±9,2	менее 1,31	24,2±4,3	19,4±3,8
Σ Аэфф, Бк/кг	128,2	59,6	52,2	48,9

Готовой продукцией при обогащении плавикошпатовых руд Ярославского ГОКа является флюоритовый концентрат марок ФФ-92 и ФФ-90 по ГОСТ 29219–91 [22] (табл. 4).

Следует отметить, что сложный состав и мелкокристаллическая структура руд Вознесенского и Пограничного месторождений затрудняют получение концентратов высокого качества, поэтому предприятие планировало строительство линии брикетирования мелкозернистого концентрата с целью получения металлургических сортов плавикошпатового продукта, но данный проект не был реализован.

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 %
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 табл. 5 приведены сравнительные данные по составу концентратов флюорита, поставляемых на рынок Ярославским ГОКом (до 2013 г.) и предприятием Монгольской Народной Республики. Как следует из табл. 5, концентрат Ярославского ГОКа соответствовал требованиям ГОСТ 29219–91 для низших марок типа ФФ-92.

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

черкнуть, что стоимость добычи и производства плавиковошпатовых концентратов в России примерно в 1,5–1,7 раза выше среднемировой [9].

При переработке флюоритового концентрата сернокислотным способом особые требования предъявляются к наличию в концентрате диоксида кремния, так как при его взаимодействии с фтористым водородом образуется летучий  $\text{SiF}_4$ , который при взаимодействии с водой образует кремнефтористоводородную кислоту, загрязняющую основной продукт – плавиковую кислоту, что требует дополнительных затрат по её очистке.

Таблица 5

**Сравнительные характеристики флюоритовых концентратов различных месторождений**

Наименование показателей	Поставщик – МНР, ст. Бор-Ундур	Поставщик – Ярославский ГОК, пос. Ярославский
Массовая доля, %		
$\text{CaF}_2$	96,4	90,1
$\text{SiO}_2$	2,9	2,5
$\text{CaCO}_3$	0,6	2,1
$\text{Al}_2\text{O}_3$	0,14	1,7
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	0,10	0,12
Плотность, $\text{г/см}^3$	3,093	3,138
Насыпная плотность, $\text{г/см}^3$		
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
+0,10	10	<1
+0,063	20	6
+0,05	10	4
+0,028	20	15
-0,028	37	75

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

В зоне взаимодействия концентрата с серной кислотой, при нагревании, конечным продуктом окислительно-восстановительной реакции может быть  $\text{SO}_2$ . Образование диоксида серы возможно при взаимодействии углерода с серной кислотой ( $\text{C} + 2\text{H}_2\text{SO}_4 = \text{CO}_2 + 2\text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ , где окислителем является  $\text{S}^{+6}$ , а восстановителем – С). При нагреве серной кислоты до температуры 296,2 °С (температура кипения концентрированной серной кислоты) происходит её разложение с образованием  $\text{SO}_3$ . Это

необходимо учитывать при отработке технологических режимов при сернокислотном вскрытии минералов.

Исходя из требований к чистоте фтористоводородной кислоты, в технологии её производства предусмотрены операции по очистке её от кремнефтористой и серной кислот. 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). Вопросами изменения технологии переработки руд Вознесенского и Пограничного месторождений занимались и занимаются многие научные коллективы.

**Отходы обогащения флюоритсодержащих руд.** Как упоминалось выше, в результате переработки флюоритсодержащих руд, после флотационных процессов накапливаются так называемые техногенные отходы со средним содержанием  $\text{CaF}_2$  в них, до 15–20 % (в исходной руде содержится около 40 %  $\text{CaF}_2$ ). За период работы Ярославского ГОКа образовались горы отвалов, опоясывающих посёлок Ярославский, загрязняющих окружающую среду и занимающих земли, пригодные для ведения сельскохозяйственных работ [20]. Согласно расчётам, выполненным в Институте химии по методикам [23, 24], 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 отходов Ярославского ГОКа показал, что фазовый состав отходов характеризуется наличием таких основных компонентов, как  $\text{CaF}_2$  (флюорит),  $\text{SiO}_2$  (кварц),  $\text{CaCO}_3$  (кальцит) (рис. 5).

Содержание основных компонентов (масс. %) определяли методами химического анализа (табл. 6).

Поскольку фторидные руды, перерабатываемые Ярославским ГОКом, по своему минералогическому составу относятся к карбонатно-слюдисто- флюоритовому типу, их состав представлен (помимо флюорита, кварца и кальцита) светлыми слюдами (преимущественно лепидолитом, мусковитом) и алюмосиликатами различного типа (табл. 7). Щелочные металлы во флюоритовых рудах входят в состав слюд и после флотации остаются в отходах.

Отходы Ярославского ГОКа исследовали 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) и масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС) выполнены в Дальневосточном геологическом институте ДВО РАН.

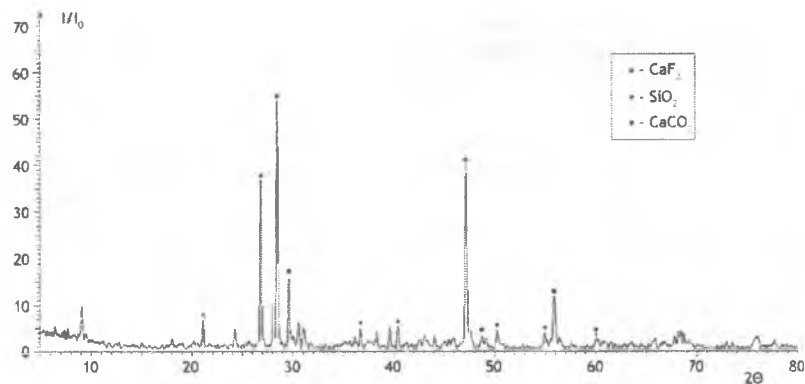


Рис. 5. Дифрактограмма отходов Ярославского горно-обогатительного комбината

Таблица 6

Данные химического анализа отходов Ярославского ГОКа (1 – по данным ИХ ДВО РАН; 2 – по данным заводской лаборатории Ярославского ГОКа)

Компонент	Содержание, масс. %	
	1	2
CaF <sub>2</sub>	26,48	29,6
CaCO <sub>3</sub>	10,66	10,3
SiO <sub>2</sub>	29,82	24,9

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	Мусковит (KAl <sub>2</sub> 20(Si <sub>3</sub> Al) <sub>0,975</sub> O <sub>10</sub> (OH) <sub>1,72</sub> O <sub>0,28</sub> ), CaF <sub>2</sub> , α-кварц, кальцит, сфалерит

В табл. 8. приведено содержание основных макрокомпонентов в отходах Ярославского ГОКа [25]. Данные получены с использованием метода атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой на спектрометре CAP 6500 DUO (Thermo Scientific Corporation, USA).

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

Масс-спектрометрический анализ выполнен на квадрупольном масс-спектрометре Agilent 7500 с (Agilent Technologies, США). Результаты определения содержания элементов в исследуемых отходах приведены в табл. 9.

Таблица 9

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

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

Согласно данным, представленным в табл. 9, в исследуемой пробе содержание оксида бериллия BeO равно ~ 0,2 масс. %. По данным работы [2], содержание оксида бериллия в рудах Вознесенского и Пограничного месторождений составляет 0,06 и 0,247–0,37 % соответственно. Если учесть, что мощности переработки руд на Ярославском ГОКе с 90-х гг. XX в. сокращались, то к моменту остановки комбината всё же общие запасы отходов составляют порядка 30 млн т с общим содержанием 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 ГОК 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 представленной таблицы, по крупности образец на 60 % представлен классом  $-0,16+0,05$ . Существенных различий в фазовом составе по классам крупности не наблюдается.

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

Как упоминалось выше, в настоящее время Be, Li, Rb, 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 складываются в хвостохранилищах.

Таким образом, отходы Ярославского ГОКа представляют собой крупное техногенное редкометалльное месторождение. Если учесть, что в отходах Ярославского ГОКа содержится более 20 % флюорита, то становится очевидной целесообразность 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**, полностью удовлетворит потребность России в бериллии и литии [26].

**Переработка флюоритсодержащего минерального сырья и техногенных отходов.** Существует несколько способов переработки флюоритсодержащего минерального сырья: сернокислотное разложение флюоритовых концентратов, высокотемпературный пиролиз гидролиза флюорита и химическое обогащение флюоритовых руд, направленное на снижение концентрации таких примесей, как кальцит и кварц.

*Сернокислотное разложение флюорита.* Современные методы переработки флюоритсодержащего минерального сырья основаны на переработке плавикошпатовых 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 плавиковой 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. 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 % [27].

Сернокислотное разложение флюорита в присутствии  $\text{SiO}_2$ . Предварительная очистка флюоритсодержащего минерального сырья от кремнезёма путём флотационного обогащения приводит к тому, что в отходы переходят слюдястые продукты, содержащие значительное количество щелочных элементов, поэтому в работе [28] было исследовано взаимодействие флюорита с концентрированной серной кислотой в присутствии диоксида кремния.

В качестве исходных веществ для исследования использовали растёртые образцы флюорита (Ф), флюоритового концентрата с содержанием  $\text{CaF}_2$  92 % (ФК-92), слюдино-флюоритовой руды с содержанием  $\text{CaF}_2$  39,8 % (СФР) и слюды мусковит с размерами частиц 20–44 мкм, 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
	$\text{CaF}_2$	$\text{CaCO}_3$	$\text{SiO}_2$	
Ф	100			$\text{CaF}_2$
ФК-92	92,0	1,9	2,45	$\text{CaF}_2$
СФР	39,8	4,3	18,0	Мусковит ( $\text{KAl}_2\text{20}(\text{Si}_3\text{Al})_0\text{975}\text{O}_{10}(\text{OH})_1\text{72O}_{0\text{28}}$ ), $\text{CaF}_2$ , $\alpha$ -кварц, ортоклаз ( $\text{K}_4\text{Al}_4\text{Si}_{12}\text{O}_{32}$ )

Все образцы получены с Ярославского ГОКа.

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, убыли 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 аргонной плазмой.

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 70–130 °С разлагается с выделением одной молекулы  $\text{HF}$ , а затем при 130–270 °С происходит доразложение флюорита с выделением второй молекулы  $\text{HF}$ . Первая стадия протекает в кинетической области, а вторая – в диффузионной [29].

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  $120^\circ\text{C}$ .

Из приведённых кинетических кривых видно, что добавление рассчитанного по уравнению (1.3.2) количества  $\alpha$ -кварца (рис. 6, б) за 2 ч взаимодействия при температуре  $120^\circ\text{C}$  повышает степень извлечения фтора при сернокислотном разложении флюорита (рис. 6, а) примерно на 15 %. Кроме того, степень извлечения фтора при сернокислотном разложении флюоритового концентрата с содержанием  $\text{CaF}_2$  92 % (рис. 6, в) 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 (1.3.2) 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, изучено влияние связанного в слюдах диоксида кремния на степень извлечения фтора при сернокислотном разложении. Было установлено, что присутствие слюды понижает степень извлечения фтора, как это видно из приведённой кинетической кривой для слюдисто-флюоритовой руды СФР (рис. 6, д), что является результатом более сложного процесса, протекающего в этом случае взаимодействия.

При проведении сернокислотного разложения модельной смеси, состоя-

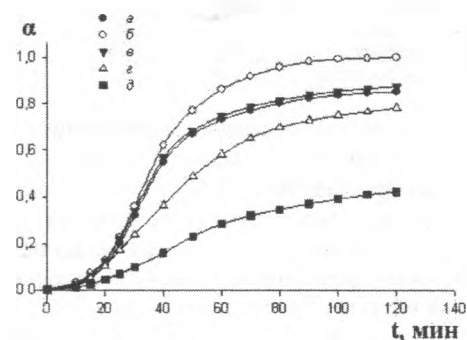


Рис. 6. Зависимость степени извлечения фтора  $\alpha$  от времени  $t$  (мин) при сернокислотном разложении флюорита при температуре  $120^\circ\text{C}$ : а – минерал флюорит; б – минерал флюорит (или ФК-92) в присутствии  $\alpha$ -кварца; в – флюоритовый концентрат ФК-92; г – минерал флюорит в присутствии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



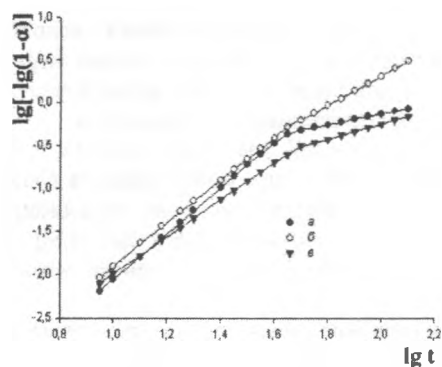


Рис. 7. Логарифмическая зависимость степени извлечения фтора  $\lg[-\lg(1-\alpha)]$  от времени  $\lg t$  (мин) при сернокислотном разложении флюорита при температуре  $120^\circ\text{C}$ : *a* – минерал флюорит; *б* – минерал флюорит в присутствии  $\alpha$ -кварца; *в* – минерал флюорит в присутствии 18 % слюды

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  $120^\circ\text{C}$  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 °С за 2 ч сернокислотного вскрытия полное извлечение фтора происходит уже и в случае смеси флюорита и 18 % слюды. С другой стороны, при 120 °С 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 фторсодержащего сырья, 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 SiO<sub>2</sub> не меняет характера взаимодействия, однако скорость взаимодействия и степень извлечения фтора понижаются, и полное извлечение фтора достигается при повышении температуры взаимодействия до 140–150 °С.

*Комплексный подход к переработке флюоритсодержащего сырья и техногенных отходов Ярославского ГОКа сернокислотным способом.* Флюоритовым рудам часто сопутствуют щелочные металлы. Как известно, сырьевая база Ярославского горно-обогатительного комбината содержит соединения лития, рубидия и цезия. При существующем способе очистки фторсодержащего сырья от кремнезёма путем флотационного обогащения щелочные металлы остаются в отходах. Поэтому данная проблема требует комплексного подхода к переработке флюоритсодержащего сырья и отходов его переработки с извлечением не только фтора, но и редких щелочных металлов.

*Выделение щелочных металлов при сернокислотном разложении флюоритсодержащего сырья и техногенных отходов Ярославского ГОКа.* Фторидные руды Вознесенского месторождения, которое разрабатывал Ярославский ГОК, по своему минералогическому составу относятся к карбонатно-слюдисто-флюоритовому типу. Щелочные металлы во флюоритовых рудах входят в состав слюд и после флотации остаются в отходах.

Слюды – группа широко распространённых породообразующих минералов сложного и непостоянного состава. Представляют собой гидроксил- и фторсодержащие алюмосиликаты слоистой структуры с общей формулой R<sub>1</sub>R<sub>2</sub>[AlSi<sub>3</sub>O<sub>10</sub>](OH, F)<sub>2</sub>, где R<sub>1</sub> = K, Na; R<sub>2</sub> = Al, Mg, Fe, Li.

В работе [31] показана возможность вскрытия слюдистых продуктов методом спекания слюдистых минералов с NH<sub>4</sub>F при 200–250 °С 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 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. При этом получали растворимые Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и сульфаты других щелочных элементов и алюминия. Следует отметить, что для полного разложения лепидолита проводили предварительное сплавление минерала в стеклообразную массу при 1090 °С и измельчение. Без предварительного сплавления лепидолит разлагали серной кислотой при медленном повышении температуры до 320–330 °С [32].

В работах [33–35] изучено 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 (1.3.2).

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  $\text{CaF}_2$  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.

Таблица 13

Содержание основных компонентов и фазовый состав исходных образцов

Образец	Содержание, масс. %			Данные рентгенофазового анализа
	$\text{CaF}_2$	$\text{CaCO}_3$	$\text{SiO}_2$	
СФР	39,8	4,3	18	$\text{CaF}_2$ , $\alpha$ -кварц, мусковит $(\text{KAl}_2\text{20}(\text{Si}_3\text{Al})_{0,975}\text{O}_{10}(\text{OH})_{1,72}\text{O}_{0,28})$ , ортоклаз $(\text{K}_4\text{Al}_4\text{Si}_{12}\text{O}_{32})$
ФО-1	29,6	10,3	24,9	$\text{CaF}_2$ , кварц, $\text{CaCO}_3$ , анортит $(\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8)$
ФО-2	15,4	26,5	31,1	мусковит $(\text{KAl}_2\text{20}(\text{Si}_3\text{Al})_{0,975}\text{O}_{10}(\text{OH})_{1,72}\text{O}_{0,28})$ , $\text{CaF}_2$ , $\alpha$ -кварц, кальцит, сфалерит

Контроль за прохождением реакции осуществляли по количеству выделившегося фторид-иона, убыли массы 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 °С 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  $\text{CaF}_2$ , равно как и повышение температуры взаимодействия, приводит к повышению степени разложения лепидолита. Так при 180 °С лепидолит при сернокислотном разложении в присутствии  $\text{CaF}_2$  уже на 85 % переходит в раствор. Эти результаты указывают на возможность перевода щелочных металлов в водорастворимые соединения в процессе сернокислотного вскрытия необогащённого флюоритсодержащего сырья.

Сернокислотное вскрытие слюдисто-флюоритовой руды и техногенных отходов Ярославского ГОКа проводили с одновременным обесфториванием и обескремниванием исследуемого материала в виде летучего тетрафторида кремния согласно уравнению (1.3.2). 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 и содержанию находящегося в образце фторида кальция. 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.

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 топомическое уравнение Колмогорова-Ерофеева [30].

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-я стадия		2-я 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

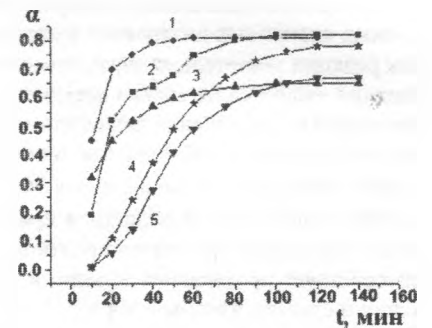


Рис. 8. Зависимость степени извлечения фтора  $\alpha$  от времени  $t$  (мин) при сернокислотном разложении при температуре  $155^\circ\text{C}$ : 1 – минерал флюорит; 2 – отходы с добавлением флюорита; 3 – отходы; 4 – слюдисто-флюоритовая руда; 5 – слюдисто-флюоритовая руда с добавлением кварца

Из приведённых данных следует, 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 трудно-растворимые соединения щелочноземельных металлов, 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.

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

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, из которой видно, что фильтрат содержит сульфаты алюминия, кальция, магния, железа, цинка и щелочных металлов. Таким образом, сернокислотное вскрытие необогащённого фторсодержащего сырья и отходов флюоритовой флотации в данных условиях позволило извлечь щелочные металлы в раствор, из которого после разделения и концентрирования по традиционной технологии [36] они могут быть получены в виде солей или гидроксидов.

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

Из анализа кривой потенциометрического титрования раствора сульфата кальция было найдено, что появление первых признаков выпадения гидроксида кальция в виде мути из раствора начинается при  $\text{pH} = 11,09$ . Дальнейшее прибавление щёлочи несколько замедляет подъём кривой. Конечная точка титрования на кривой отсутствует,

Из приведённых данных следует, 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 трудно-растворимые соединения щелочноземельных металлов, 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.

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

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, из которой видно, что фильтрат содержит сульфаты алюминия, кальция, магния, железа, цинка и щелочных металлов. Таким образом, сернокислотное вскрытие необогащённого фторсодержащего сырья и отходов флюоритовой флотации в данных условиях позволило извлечь щелочные металлы в раствор, из которого после разделения и концентрирования по традиционной тех-

нологии [36] они могут быть получены в виде солей или гидроксидов.

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

Из анализа кривой потенциометрического титрования раствора сульфата кальция было найдено, что появление первых признаков выпадения гидроксида кальция в виде мути из раствора начинается при  $\text{pH} = 11,09$ . 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 °С составляет 0,165 г в 100 г H<sub>2</sub>O, а в присутствии щелочных металлов она значительно повышается [37].

Анализируя кривую потенциометрического титрования раствора сульфата магния видно, что водный раствор этой соли имеет щелочную реакцию среды с рН равным 8,15. При добавлении первых капель КОН рН резко увеличивается и при значении 10,12, раствор начинает мутнеть. Дальнейшее прибавление щёлочи приводит к увеличению осаждения Mg(OH)<sub>2</sub>. При рН 10,17–10,2 наблюдается выпадение густого белого осадка гидроксида магния. Согласно графику на рис. 9, границы рН гидролиза сульфата магния 10,12–11,8.

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

Из литературы известно [38], что растворимость Al(OH)<sub>3</sub> зависит от рН среды. Минимальная растворимость наблюдается при рН 6,0–7,8, а при рН > 9 гидроксид алюминия растворяется с образованием гидроксосоли. Анализ кривых потенциометрического титрования сульфата алюминия раствором КОН (рис. 9, кривая 2) показывает, что гидролиз сульфата алюминия в водном растворе протекает при рН в интервале 3,17–7,32 и сопровождается образованием осадка Al(OH)<sub>3</sub>, который при дальнейшем прибавлении ионов OH<sup>-</sup> растворяется, образуя гидроксоалюминат калия K[Al(OH)<sub>4</sub>].

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 рН=3,75 происходит образование основной соли. Дальнейшее увеличение рН 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-рыжеватоый оттенок за счет образования Fe(OH)<sub>3</sub>. Согласно [39], осаждение гидроксида трёхвалентного железа из его солей, кроме фтористой, 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

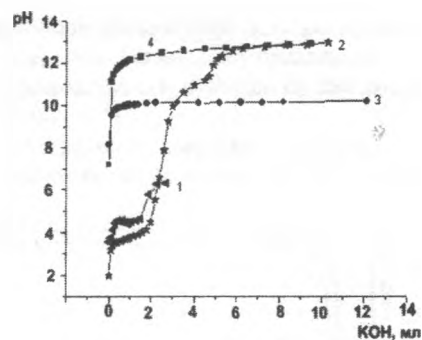
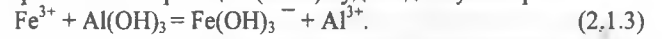


Рис. 9. Кривые потенциометрического титрования водных растворов 0,2 М раствором КОН: 1 – Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> · 7H<sub>2</sub>O; 2 – Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> · 18H<sub>2</sub>O; 3 – MgSO<sub>4</sub>; 4 – CaSO<sub>4</sub>

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 полагать, что равновесие в реакции (1.3.3) будет сдвинуто вправо:



Гидролиз солей щелочных металлов сопровождается образованием гидроксидов этих металлов, однако видимых изменений раствора и выпадения осадка вследствие

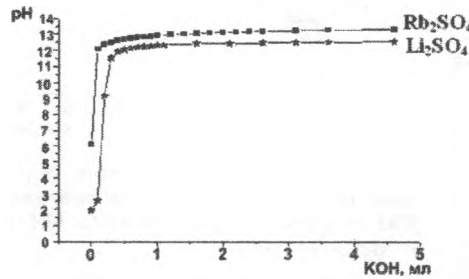


Рис. 10. Кривая потенциометрического титрования растворов сульфатов рубидия и лития

высокой растворимости гидроксидов лития и рубидия не наблюдается. Анализ кривых потенциометрического титрования растворов сульфатов щелочных металлов показал, что гидролиз солей рубидия и лития сопровождается значительным подъёмом кривой: в случае лития до pH 12, в случае рубидия до pH 12,8 (рис. 10).

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.

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 по схеме, представленной на рис. 11.

*Переработка побочных продуктов сернокислотного вскрытия флюоритсодержащего минерального сырья.* В работах [33–35, 40–45] рассмотрена возможность комплексной переработки флюоритсодержащего сырья и техногенных отходов Ярославского ГОКа при сернокислотном вскрытии с извлечением не только фтора, редких щелочных металлов, но и переработкой полученных побочных продуктов вскрытия на пользующиеся спросом материалы, что позволит решить экологическую проблему, а также утилизировать полученные побочные продукты.

На основании проведённых исследований предложена принципиальная технологическая схема сернокислотного разложения флюоритсодержащего

Таблица 16  
Содержание элементов в перерасчёте 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



минерального сырья (и техногенных отходов) с извлечением фтора в виде фторида аммония, попутным извлечением щелочных металлов в виде растворимых солей или гидроксидов и получением аморфного кремнегеля высокой чистоты, являющегося 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 получен гипс  $\text{CaSO}_4\cdot n\text{H}_2\text{O}$ , который широко применяется в строительной индустрии (рис. 11, 12).

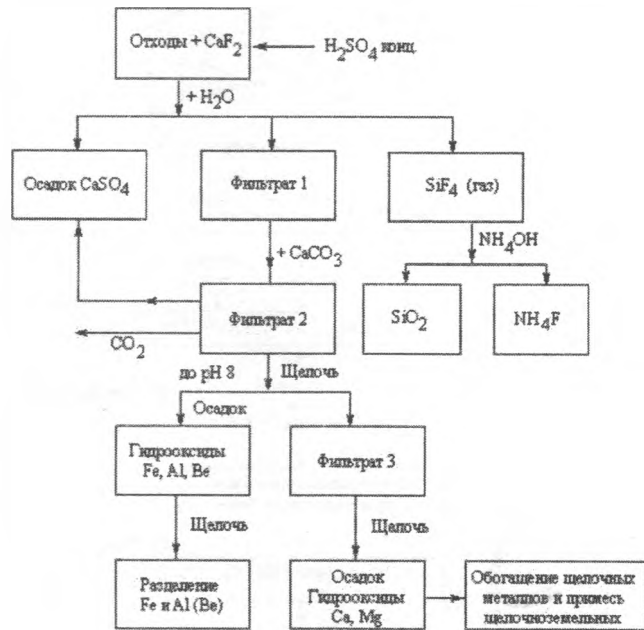
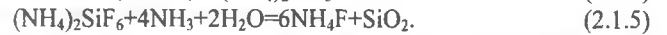


Рис. 11. Схема извлечения щелочных металлов при сернокислотной переработке флюоритсодержащего сырья

Процесс сернокислотного вскрытия флюоритсодержащего сырья (или техногенных отходов) вела с одновременным обесфториванием и обескремниванием исследуемого материала в виде летучего тетрафторида кремния.

Тetraфторид кремния улавливали 15 %-ным раствором фторида аммония, с последующим гидролизом образующегося гексафторосиликата аммония раствором аммиака согласно уравнениям:



При аммиачном гидролизе гексафторосиликата аммония получен фторид аммония и аморфный диоксид кремния с содержанием основного компонента 99,95 % и суммарным содержанием примесей 0,05 % (без учёта воды и фтора) (табл. 17). Удельная поверхность аморфного диоксида кремния составляет 267,6 м<sup>2</sup>/г. Особенности взаимосвязи методов синтеза аморфного диоксида кремния из гексафторосиликата аммония с его физико-химическими свойствами исследованы в работе [46].

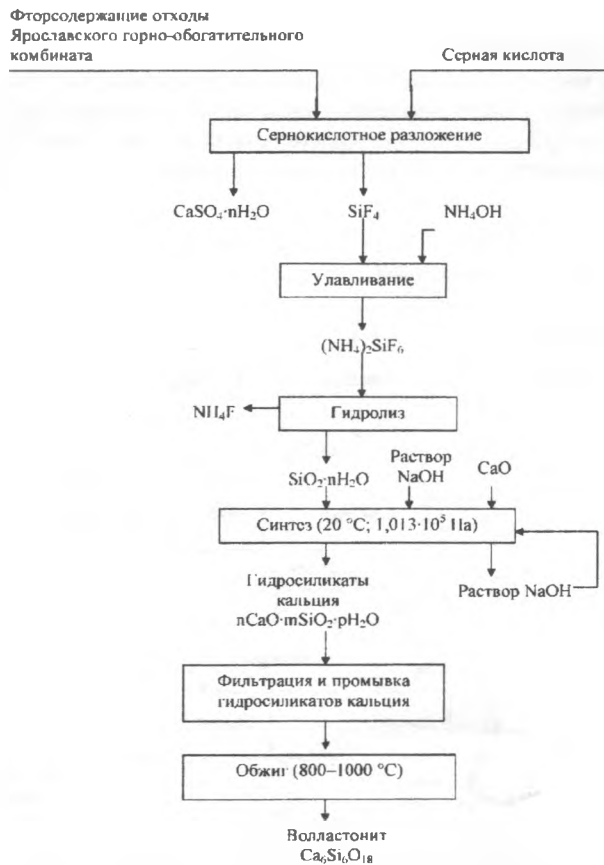


Рис. 12. Сернокислотная схема переработки техногенных отходов (необогащённого флюоритового сырья Ярославского горно-обогатительного комбината) [44]

Раствор фторида аммония путём упаривания целесообразно переводить в гидродифторид аммония, который является кристаллическим веществом, по своей реакционной способности сопоставимым с газообразным фтористым водородом, однако более удобным для хранения и использования в качестве фторирующего реагента. Для снижения влажности полученный продукт рекомендуется центрифугировать до содержания влаги ~1,7 %, чтобы готовый продукт не слёживался при хранении [40–42].

Следует отметить, что аморфный диоксид кремния находит широкое применение в качестве армирующего наполнителя для силиконового каучука в производстве резины, пластмасс, в качестве загустителей масла для приготовления консистентных смазок, в качестве наполнителя в парфюмерии и в производстве пигментов на основе силикатов.

Содержание примесей в аморфном кремнегеле

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

Кроме того, авторы данной работы показали возможность получения перспективных и экологически безопасных материалов (гидросиликатов кальция и волластонита) с использованием аморфного диоксида кремния, что позволит утилизировать полученный побочный продукт.

Известно, 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) [47–49].

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 осадка при  $1050^\circ\text{C}$  в течение 30 мин [50].

После обжига полученного образца при  $1050^\circ\text{C}$  в течение 1 ч рентгенограмма содержит характерные дифракционные пики, относящиеся к  $\text{CaSiO}_3$  – волластониту моноклинной модификации (рис. 13). Содержание свободного  $\text{CaO}$  в волластоните, определённое газообъёмным методом по содержанию  $\text{CaCO}_3$  в исследуемых образцах, составляет 1,6 масс. % [44, 50].

*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:



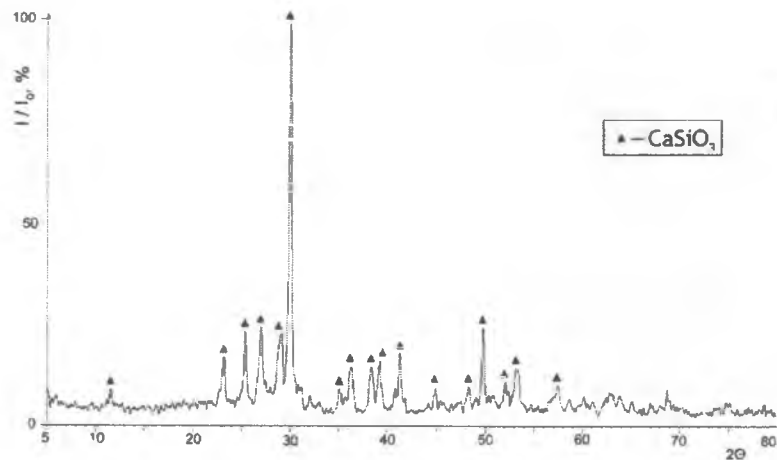


Рис. 13. Дифрактограмма продукта синтеза волластонита с использованием диоксида кремния, полученного при сернокислотной переработке отходов Ярославского ГОКа

Так, в Дальневосточном филиале имени В.Л. Комарова Академии наук СССР такие исследования велись под руководством М.А. Михайлова. Они установили, что фториды II группы периодической системы химических элементов способны вступать в реакцию с перегретым водяным паром с заметной скоростью уже при температуре 500 °С, изучили кинетику процессов разложения фторидов металлов с помощью перегретого водяного пара и достигли количественного превращения фторида кальция и флюорита в окись кальция. Введение в плавиковый шпат двуокиси кремния и проведение процесса в твердой фазе при 1200–1250 °С обеспечило получение 25 %-ной плавиковой кислоты при высокой скорости процесса и 90–95 %-ном извлечении фтора [51, 52].

Процесс пирогидролита флюоритовых руд в твердом состоянии не нашёл промышленного применения вследствие экстенсивности и низкой концентрации плавиковой кислоты. Интенсификация процессов пирогидролита 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 [53].

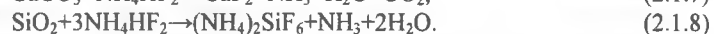
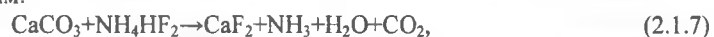
Достоинством методов пирогидролита является то, что они не вносят каких-либо ограничений на качество флюоритового продукта, не связаны с расходом серной кислоты и других продуктов основной химической промышленности. Однако промышленное осуществление их вызывает значительные трудности, обусловленные большой агрессивностью газовой фазы к металлам и сплавам при температуре процесса, высокой ре-

акционной способностью к огнеупорным материалам окиси кальция, образующейся при реакции, и необходимостью точного регулирования расхода водяного пара.

*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 гидрофторида и фторида аммония [54, 55]. Применение этого метода к низкосортным флотационным флюоритовым продуктам позволяет получать плавикошпатовый концентрат для химической промышленности из бедных отвалных 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 флюоритосодержащего сырья с применением кристаллических фторида и бифторида аммония. В работе [55] при использовании гидрофторида аммония концентрат смешивали с  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  и нагревали до 180–200 °С. Кальцит при этом переходит во фторид кальция, а кварц – в гексафторосиликат аммония согласно уравнениям:



При нагревании выше 300 °С гексафторосиликат аммония удаляется. В результате такой обработки концентрация флюоритового концентрата повышалась с 92 до 97 %.

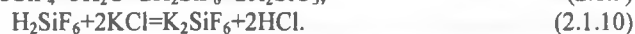
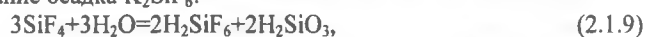
Используемые для химического обогащения флюорита фториды аммония по стоимости фтора сопоставимы с флюоритовыми концентратами ФФ-97А,Б. Поэтому для химического обогащения флюоритовых концентратов можно использовать растворы кремнефтористоводородной кислоты как более дешёвого фторирующего реагента. Такая обработка также позволяет повысить качество флюоритовых концентратов до марок ФФ-95-97 [56].

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

*Переработка фторсодержащих концентратов с использованием электродуговых и плазменных устройств.* Как было отмечено выше, в Институте химии ДВО РАН в 70-е гг. прошлого столетия Михайловым М. А. была обоснована пирогидролитическая схема переработки флюоритосодержащих концентратов перегретым паром [51, 52]. Введение в зону реакции диоксида кремния увеличивало скорость процесса пирогидролитического 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 пирогидролитического гидролиза, авторы данной работы совместно с сотрудниками Дальневосточного федерального университета провели «сухой» процесс сплавления флюорита с двуокисью кремния с использованием электродуговой установки. В качестве ис-

ходных 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 [57]. Соляную кислоту, выделяющуюся в количестве, эквивалентном фтору, оттитровывали. Осадок отделяли от раствора, промывали холодной дистиллированной водой при температуре 10 °С, высушивали при температуре 105 °С. Согласно данным рентгенофазового анализа, дифракционные пики на рентгенограмме соответствовали  $K_2SiF_6$ .

В результате проведенных 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) найдёт применение в производстве фторсодержащих реагентов взамен процессам пирогидролиза и сульфатной технологии.

*Комбинированные флотационно-химические схемы переработки флюоритсодержащих руд Ярославского ГОКа.* Примером комбинированной флотационно-химической схемы применительно к рудам Ярославского ГОКа является, схема, предложенная авторами работы [58].

На рис. 14 приведена флотационно-гидрохимическая схема переработки редкометалльных флюоритсодержащих руд Вознесенского месторождения, разработанная коллективом сотрудников ВИМСа [58].

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 [59,60]. Выщелачивание осуществляется раствором гидроксида натрия с концентрацией 200–400 г/л при температуре 180–260 °С 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.

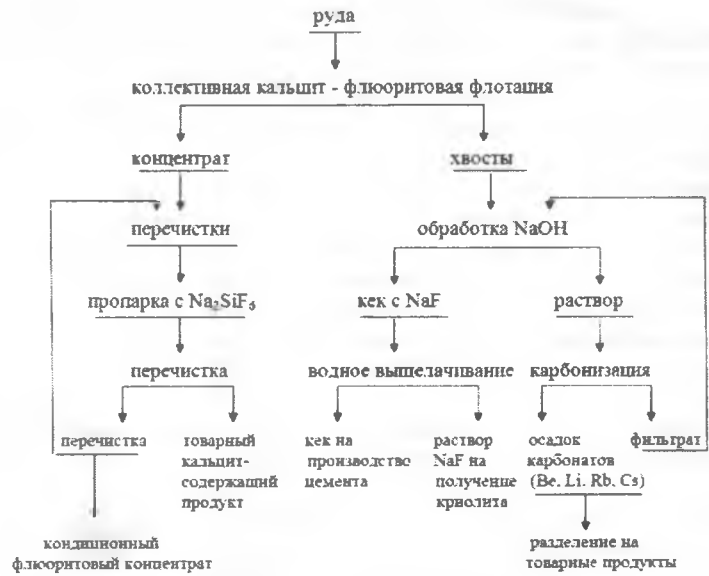


Рис. 14. Флотационно-гидрохимическая схема переработки руд Вознесенского месторождения [58]

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. Состав хвостов флюоритовой флотации, в %: 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. 18.

Таблица 18

**Химический состав продуктов гидрохимического выщелачивания, %, вес. [58]**

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 [58] отмечают, что при автоклавной обработке флюорита солями алюминия (NaAlO<sub>2</sub>) при повышенных давлениях в раствор переходят все ценные компоненты – редкие металлы, но из-за низкого содержания их 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 °С 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-магниевом 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.

*Комплексная переработка фторсодержащих отходов Ярославского ГОКа с получением фторида натрия.* В [61, 62] рассматривался вопрос получения из фторсодержащих отходов фторида натрия, который использовался для флотационного обогащения флюоритсодержащего сырья при получении концентратов ФФ-92 Ярославского ГОКа. Ежегодные затраты фторида натрия составляли до 1000 т и поставлялись из европейской части России. Для решения этой частной задачи было предложено получать фторид натрия, используя процесс спекания отходов с содой.

В предлагаемом исследовании предпринята попытка переработки отходов комбината с содержанием основных компонентов  $\text{CaF}_2$  – 29,64 %;  $\text{CaCO}_3$  – 10,31 %;  $\text{SiO}_2$  – 24,88 %. Результат анализа фторсодержащих отходов, выполненного в лаборатории рентгеновских методов ДВГИ ДВО РАН методом рентгенофлуоресцентного анализа, приведён в табл. 19.

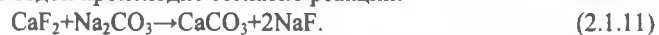
Таблица 19

Состав фторсодержащих отходов флюоритовой руды, масс. %

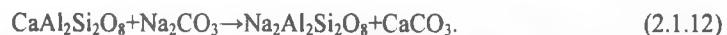
$\text{SiO}_2$	$\text{TiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{MnO}$	$\text{MgO}$	$\text{CaO}$	$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{K}_2\text{O}$	$\text{P}_2\text{O}_5$	S	Cl
24,88	0,04	5,11	1,05	0,07	1,56	23,67	0,45	1,09	0,05	0,087	0,002

Рентгенофазовый анализ (РФА) отходов Ярославского ГОКа подтверждает присутствие фаз:  $\text{CaF}_2$  (флюорит);  $\text{SiO}_2$  (кварц);  $\text{CaCO}_3$  (кальцит) и  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  (анортит).

Переработка фторидной составляющей отходов ( $\text{CaF}_2$ ) на фторид натрия в процессе спекания отходов с содой происходит согласно реакции:



Спекание осуществлялось в муфельной печи при 900 °С в течение 1 часа. РФА полученного спека показал наличие следующих фаз:  $\text{NaF}$  (фторид натрия);  $\text{CaCO}_3$  (кальцит);  $\text{CaF}_2$  (флюорит) и  $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  (нефелин). Фторид натрия образовывался в результате спекания фторида кальция с содой по реакции 1.3.11, а нефелин – по реакции 1.3.12:



Затем слёк выщелачивался водой с получением 4 % раствора фторида натрия, а осадок отделялся от раствора на фильтре, после чего упариванием раствора выделялся кристаллический фторид натрия (рис. 15). По данным спектрального анализа,  $\text{NaF}$ , выделенный из отходов, содержит следующие микропримеси:  $\text{Al} > 0,01$ ;  $\text{Mg} \sim 0,1$ ;  $\text{Si} \sim 0,01$ ;  $\text{Li} \sim 0,01$ .



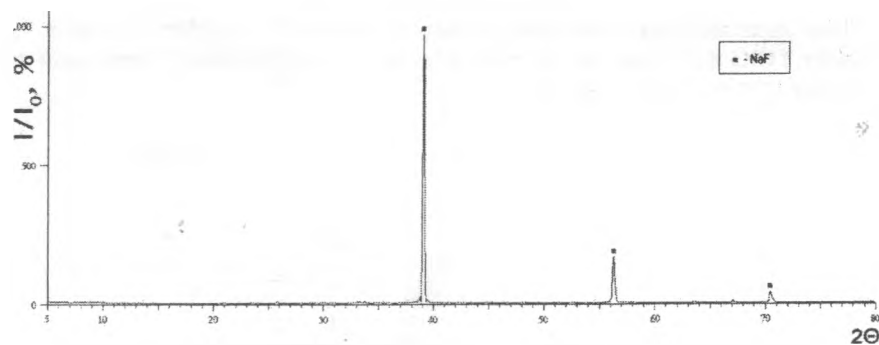
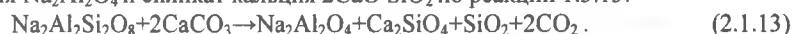


Рис. 15. Дифрактограмма фторида натрия, полученного в результате выщелачивания продуктов спекания отходов Ярославского ГОКа и соды

Полученный из фторсодержащих отходов фторид натрия может быть использован на Ярославском ГОКе в процессе флотации сырья. Шлам, содержащий фазу:  $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ , полученный выщелачиванием спёка, после повторного обесфторивания подвергался дальнейшей комплексной переработке по традиционной схеме, разработанной для нефелиновых руд. Под комплексностью переработки нефелинового сырья подразумевается возможность получения нескольких полезных продуктов, например, глинозёма, соды, сырья для цементной промышленности. Для реализации комплексной переработки фторсодержащих отходов Ярославского ГОКа важным фактором является также наличие месторождения известняков (месторождение «Дачное») следующего химического состава, 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 измельчались и смешивались в таких соотношениях, чтобы получить в спёке водорастворимый алюминат натрия  $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{O}_4$  и силикат кальция  $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  по реакции 1.3.13:



Спекание шихты проводилось при 1200–1290 °С. Полученный спёк выщелачивался обратным алюминатно-содовым раствором. Выщелачивание совмещалось с размолом спёка. Алюминатно-шламовая пульпа после размола разделялась на фильтре, шлак промывался и после этого направлялся на получение цемента.

Алюминатный раствор, содержащий 80 г/л  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , перед выделением из него гидроксида алюминия подвергался обескремниванию по традиционной технологии [63, 64]. В результате карбонизации алюмината натрия (очищенными газами печей спекания) в растворе образуется сода, а в осадке гидроксид алюминия по реакции 1.3.14:



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

Принципиальная технологическая схема комплексной переработки отходов Ярославского ГОКа на фторид натрия, глинозём, сырьё для производства цемента и волластонита представлена на рис. 16.

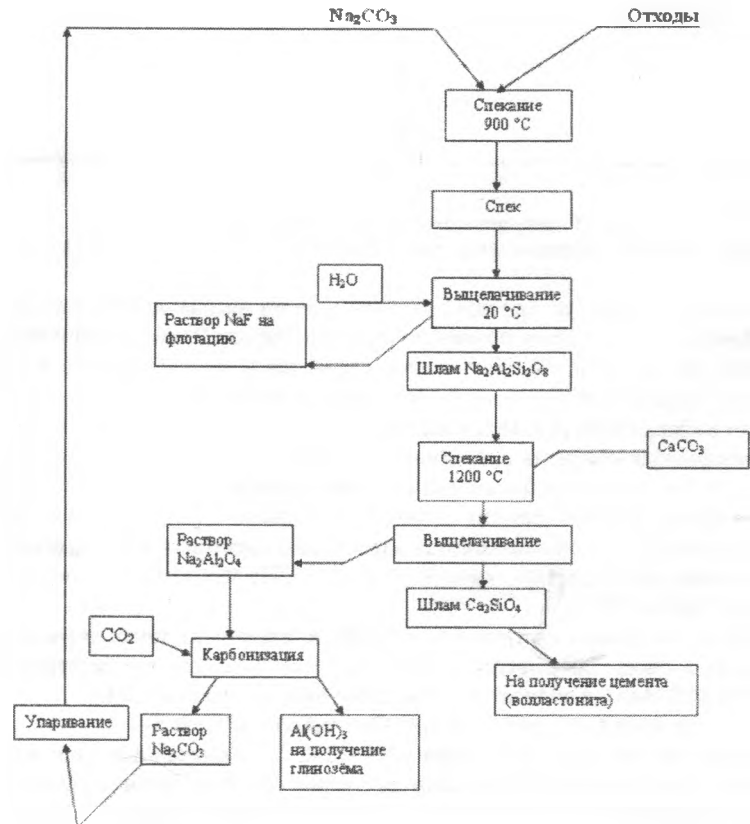


Рис. 16. Принципиальная технологическая схема переработки фторсодержащих отходов Ярославского горно-обогатительного комбината [61, 62]

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, для получения портландцемента и волластонита, используемого в качестве наполнителя в производстве керамики, пластмасс, резинотехнических изделий, композиционных полимерных и металлокерамических материалов.

Следует отметить, что рассмотренная технологическая схема не решает проблемы комплексной переработки отходов Ярославского ГОКа. Это один из частных вариантов удовлетворения потребностей комбината во фториде натрия, используемого при

флотационном процессе, в кальцинированной соде, а также для выделения глинозёма, двухкальциевого силиката и волластонита. Приведённые в работе [61, 62] технологические данные по получению фторида натрия не содержат сведений, касающихся форм нахождения соединений бериллия и щелочных металлов в продуктах спекания и выщелачивания. Такое невнимание к названным 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 [65] вновь обратился к вопросу комплексной переработки руд Вознесенского и Пограничного месторождений, к анализу рентабельности комбината. В очередной раз авторы [65] отмечают, что отходы флюоритовой флотации содержат редкометалльные элементы (Be, Li, Rb, Cs). Ряд научных коллективов выполнили технологические исследования (ВИМС, Гиредмет, ВАМИ, ИХТРЭМС, ЛГИ, ВНИИХТ) и предлагали 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 [2] 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 создания 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 2 и 3, приведены некоторые общие сведения, в том числе и о переработке литий- и бериллийсодержащего сырья и результаты исследований по извлечению лития и бериллия из отходов Ярославского ГОКа, выполненных в Институте химии ДВО РАН.

#### 2.1.2. Литий: свойства и применение. Переработка литиевых концентратов

*Литий: общие сведения, производство и применение.* По запасам лития Россия занимает одно из ведущих мест в мире. По данным [2], значительные запасы лития находятся на территории Кольского полуострова, в Туве и Забайкалье. В РФ до 80 % литиевой продукции поставляется ОАО «Новосибирский завод химконцентратов».

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 по прогнозам аналитиков спрос возрастёт до 300 тыс. т в год в ближайшее десятилетие.

Соединения лития занимают особое положение среди щелочных металлов [66] и по некоторым свойствам ближе к щелочноземельному металлу магнию.

Содержание лития в земной коре, по оценкам специалистов, составляет  $2,7 \cdot 10^{-3}$ – $6,5 \cdot 10^{-3}$  масс. %. 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  $\text{KLi}_{1,5}\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{F},\text{OH})_2$  ( $\text{K}_2\text{Li}_3\text{Al}_5\text{Si}_6\text{O}_{20}(\text{F},\text{OH})_4$ ), циннвальдит  $\text{KLiFeAl}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}\text{F}_2$ .

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 [67] 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.

Основные отрасли, где используется литий – это производство энергоёмких аккумуляторов, в фармацевтической и химической промышленности. Соединения лития применяются в производстве керамики, глазури, при получении алюминия, стекла, в производстве алюминиевых сплавов, в производстве сегнетоэлектриков (танталат лития), литиевых и полимерных литий-ионных батарей.

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 авиационной промышленности 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.

Стёкла с добавлением лития обладают повышенной химической устойчивостью, повышается их прозрачность для ультрафиолетовых и инфракрасных лучей. Стёкла с содержанием 5,5–15 %  $\text{Li}_2\text{O}$ , 60–65 %  $\text{SiO}_2$ , 2–25 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$  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 до 4000 ккал/кг, что значительно больше, чем у обычного реактивного топлива керосина – 2300 ккал/кг.

Перхлорат лития ( $\text{LiClO}_4$ ), нитрат лития ( $\text{LiNO}_3$ ) 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. Металлоорганические 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.

Согласно прогнозу, приведенному на сайте <http://www.cmmarket.ru> [70], с учётом ежегодного роста рынка на 7–12 % между 2016 и 2020 годами, как ожидается, литиевый рынок может испытать нехватку производственных мощностей, и могут потребоваться дополнительные новые производственные источники. Данные по объёмам добычи лития до 2012 г. приведены на рис. 17.

Структура потребления лития по отраслям применения 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 последней четверти XX в. наблюдается устойчивый рост производства и потребления лития и его соединений в отраслях промышленности, указанных выше [68, 69].

Мировое потребление лития увеличилось с 12,800 т в 2000 г. до 22,600 т в 2008 г. Спрос снизился приблизительно на 13 % в 2009 г., ввиду мирового экономического кризиса, однако полностью восстановился в 2010 г., приблизительно до 24,500 т. Крупные автомобилестроители предсказывают, что сектор гибридных и полных электромобилей будет устойчиво расти и достигнет доли на рынке автомобилей в 10–30 % к 2020 г.

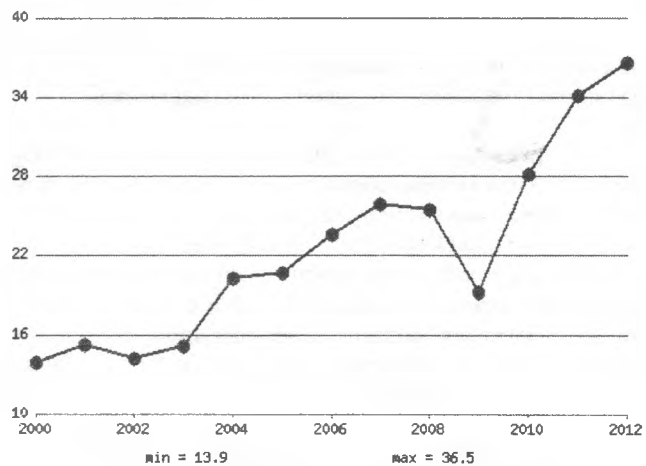


Рис. 17. Добыча лития в мире (тыс.т) по данным US Geological Survey [70]

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 [70].

**Переработка литиевых концентратов.** Переработка литиевых концентратов возможна несколькими способами: сернокислотным, известковым, известково-хлоридным. Сернокислотный способ может быть применён для литиевых концентратов всех типов. Вскрытие концентратов серной кислотой производят при температуре 250–300 °С с последующим выщелачиванием продуктов реакции в виде сульфатов, из которых осаждают карбонат лития.

Для извлечения лития из лепидолита сернокислотным способом перед обработкой кислотой его отжигают при температуре ~1100 °С. При этой температуре происходит образование стекломассы, которую затем измельчают и обрабатывают концентрированной серной кислотой при температуре до 330 °С [66]. При выщелачивании 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 др. растворимые сульфаты химических элементов, 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 °С. 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 отфильтрованного раствора выделяют карбонат лития. Этот способ переработки усложняется при вскрытии рассыпных, сложных по минералогическому составу литий-содержащих концентратов.

В работе [66] приведено описание известкового способа переработки литиевых концентратов (сподумена и лепидолита), суть которого заключается в их спекании при температурах 900–950 °С для лепидолита и 1150–1200 °С для сподумена с мелом или известью с последующим выщелачиванием спека водой, из полученного раствора гидроксида лития при выпарке получают моногидрат  $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Основные реакции процесса:



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



Если в концентрате, в минералах присутствует калий, 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 кажется простым, но он имеет ряд существенных недостатков: он применим к богатым по литию концентратам, но извлечение лития и для таких концентратов всё же 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 слюдисто-флюоритовых и топаз-флюоритовых рудах Вознесенского и Пограничного месторождения литий представлен в виде лепидолита.

В 70-е гг. XX в. на Ярославском ГОКе получали слюдястый 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 [5]. Фторирование слюдястого продукта авторы работы [5] проводили фтористым аммонием в интервале температур 200–300 °С с количеством 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 Н-форме и аниониты АВ-17 и ЭДЭ-10П в Сl-форме. Применение в качестве элюента раствора соли 0,2 н серной кислоты позволило авторам [5] отделить щелочные элементы от двух и трёхвалентных ионов, но разделить щелочные элементы такими технологическими приёмами не удалось. Применение раствора 0,2 н  $\text{H}_2\text{SO}_4$  с добавкой 60 % ацетона позволяет выделить литий, но лучшие результаты были получены при использовании элюента на основе раствора 0,2 н  $\text{H}_2\text{SO}_4$  с добавкой 60 % метанола. В такой раствор извлекается как калий, так и рубидий. Следует заметить, что авторы упомянутой выше работы не анализировали исследуемый слюдястый продукт на наличие в нём бериллия.

Предлагаемые способы извлечения лития применительно к флюоритовым рудам и отходам Ярославского ГОКа подробно описаны в главе 1 [31–35, 58].

### 2.1.3. Бериллий: производство и применение.

#### Переработка бериллиевых концентратов

Бериллий до 30-х гг. XX в. практического применения не имел, но с 60-х гг. XX в. в связи с развитием атомной энергетики спрос на бериллий, сплавы бериллия резко возрос, возросло и его производство в виде концентратов, и составляло тогда ~10 тыс. т.

**Производство и применение бериллия.** Бериллиевые месторождения расположены во многих регионах земного шара. В табл. 20 приведены данные по запасам бериллийсодержащих руд в различных странах мира (на 2007 г.).

США в настоящее время – крупнейший производитель продуктов бериллия, и в то время как у них действительно есть большие известные запасы, особенно в Юте, есть несколько других важных известных глобальных залежей бериллия. Имеются большие месторождения бериллия в Бразилии и Центральной Африке, а также в России. Америка, Центральная Африка и Восточная Европа, имеют самые большие и рентабельные месторождения. Новый поставщик бериллия – Казахстан, который недавно объявил об открытии нескольких крупных месторождений в результате работы, сделанной 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.

Получение бериллия из руды – трудоёмкий процесс по причине его высокой активности к кислороду при повышенных температурах. Соединённые Штаты, Китай и Казахстан – только эти три страны в настоящее время производят бериллий.

Запасы оксида бериллия на начало 2007 г., тыс. т,  
и средние содержания оксида бериллия в рудах, %, в странах мира [71]

Страна	Запасы общие	Доля в мире, %	Запасы подтвержденные	Средние содержания 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	...
Д. Р. 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 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 т, из которых около 200 т пришлось на США, 25 т – на Китай, а еще несколько тонн – на Казахстан. На рис. 18 представлены данные по производству бериллия, т, в мире.

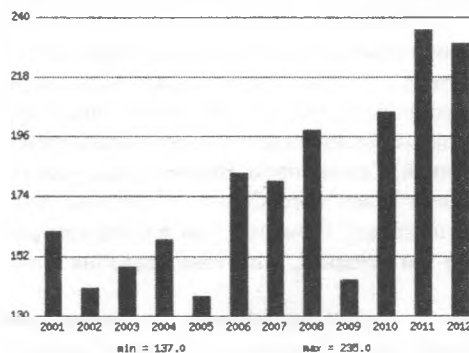


Рис. 18. Данные по производству бериллия в мире (представлены US Geological Survey)

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 точ-



ных оптических компонентах, инерционных системах наведения, в спутниковом оборудовании и в переносном электронном оборудовании [72].

Бериллий незаменим в атомной промышленности [73]. Кроме элементов конструкции самолёта, бериллий также используется в газовых и нефтедобывающих промышленности, автомобильной промышленности и компьютерной электронике, формах для выдувания и инструментах впрыскивания. Другие области применения 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 автомобилях. Бериллий в автомобильной электронике также широко используется в качестве модулей для компьютерных систем управления двигателем, приводов головок для двигателей и различных датчиков.

Бериллий имеет превосходные тепловые особенности, антимагнитный и прозрачный к рентгену. В результате его прозрачности бериллий используется широко в литографии рентгена для воспроизводства микроминиатюрных интегральных схем и используется почти исключительно во всех генераторах рентгена. Бериллий также широко используется в реакторах и других областях атомной промышленности.

В 2012 г. объём мирового потребления бериллия, согласно оценкам, 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 страны 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 рис. 19 приведена диаграмма мирового потребления бериллия на 2013 г.; в табл. 21 приведены данные по динамике потребления бериллия, т, за период с 2008 по 2012 гг.

Цена на чистый бериллий в последние годы находится в районе 500 долл./кг. Геологическая служба США в настоящее время предоставляет данные по изменению среднегодовой стоимости единицы бериллия в медно-бериллиевой сплаве. Динамика изменения цен на бериллий в мире представлена на рис. 20.

Из графика стоимости такой единицы видно, что цены на бериллий в последнее десятилетие выросли примерно вдвое (рис. 20), в основном по причине роста спроса на этот металл на мировом рынке и ограниченности объёмов его первичного производства [72]. Бериллий относится к самым лёгким конструкционным металлам.

В [66] приведены некоторые свойства бериллия.

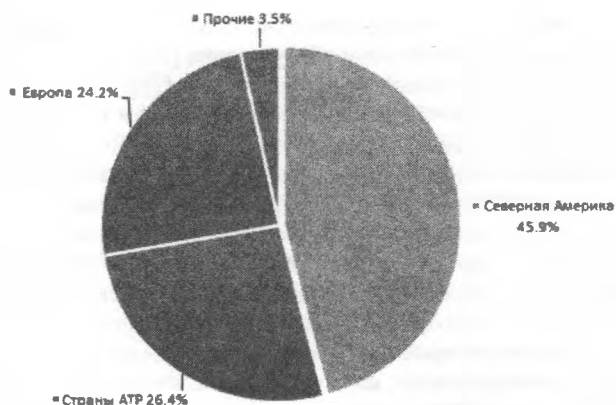


Рис. 19. Мировое потребление бериллия по данным 2013 г. [74]

Таблица 21

**Потребление бериллия в мире, т**

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

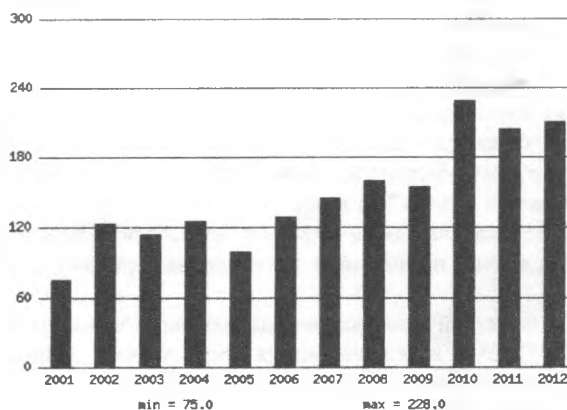


Рис. 20. Динамика цен на бериллий, долл./фунт

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  $Al_2Be_3Si_6O_{18}$ . Остальные минералы встречаются сравнительно редко (фенакит  $Be_2SiO_4$ , хризоберилл  $Al_2BeO_4$ , гельвин  $Mn_8[BeSiO_4]_6 \cdot S_2$  и др.). Наиболее распространены силикаты, а также бораты и фосфаты [73].

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 РФ, производство рудных концентратов бериллия не ведется с 1989 г. Забайкальский регион рассматривается в качестве базы для организации производства бериллия, лития, тантала и ниобия в РФ. Резервными объектами освоения являются крупнейшие редкометалльно-флюоритовые месторождения – Вознесенское и Пограничное Приморского края.

**Переработка бериллиевых концентратов.** Для высокосортного бериллового концентрата (с содержанием  $\text{BeO}$  более 10 %) известны, в основном, два промышленных процесса вскрытия берилла: фторидный и сернокислотный (сульфатный) [75–80].

*Фторидные методы.* Использование фторирующих реагентов при вскрытии бериллийсодержащих минералов описано в работах [81–83]. В качестве реагентов применяли фтористый водород, фториды щелочных металлов и аммония, кремнефториды натрия и аммония, «железный криолит», гидратированные фториды железа и алюминия, фторид кальция [81].

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 [75–80], извлечение бериллия составляет не более 90 %, а при наличии в концентрате кальция степень извлечения уменьшается из-за образования слаборастворимого фторбериллата кальция [77]. Как отмечается в [75], использование гексафторсиликата натрия для вскрытия концентратов нежелательно, так как это вещество является инсектицидом и отравляющим для человека, а 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 легкоосквашиваемых серной кислотой плавок с переводом бериллия в раствор.

В работе [84] авторы предлагают получать фторбериллат аммония непосредственно из бериллийсодержащего сырья после его бесфлюсовой плавки с последующим выщелачиванием плава в гидротермальных условиях при температуре 150–180 °С и  $\text{pH} = 7,5\text{--}9,0$  в течение 2–5 ч водным раствором бифторида аммония, при мольном отношении фтора к бериллию, равном 10–15. Плав 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 [85, 86]. В качестве фторирующего реагента использована фтораммонийная соль  $\text{NH}_4\text{F}$  (рис. 21). Как видно из рис. 21, предлагаемая технологическая схема включает возврат в процесс фторида аммония, получение оксида бериллия, оксида кремния и фторида кальция.

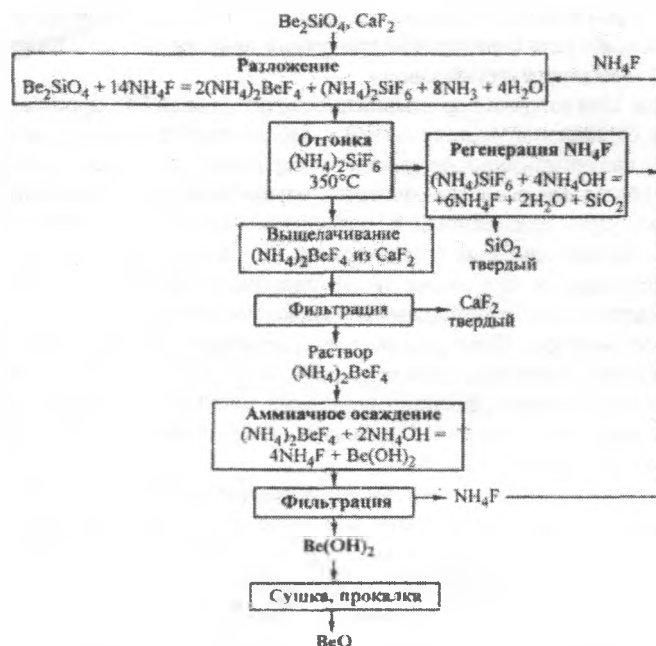


Рис. 21. Технологическая схема фтороаммонийной переработки флюорит-фенакитового концентрата [85]

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 [87]. В работе [87] 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 °С, соотношении Т:Ж=1:(6–7,5), 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 °С, при этом степень извлечения бериллия в раствор составляет 98–99 %. В работе указывается 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 [87] режимы вскрытия бериллийсодержащего сырья с извлечением бериллия до 99 % нельзя считать оптимальными для другого

типа сырья. Этот способ переработки бериллийсодержащего сырья целесообразно применить для вскрытия отходов Ярославского ГОКа, содержащего соединения щелочных металлов и в значительных объемах флюорит.

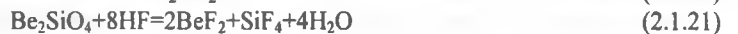
В [81] отмечается, что при высоких температурах при фторировании берилла фтористым водородом, кислыми и средними фторидами натрия и аммония наблюдается полное фторирование всех его составляющих согласно уравнению:



С понижением температуры фторирование становится избирательным, и при 600 °С взаимодействие берилла с бифторидом аммония описывается уравнением [83]:



В [88] представлены результаты исследования процессов взаимодействия фенакита с фтористым водородом. Актуальность такого исследования (начиная с 70-х гг. 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 [88] проведено исследование процессов фторирования не только фенакита, но и окислов алюминия, железа, кремния и бериллия. Для интервала температур 100–700 °С проведён расчет энергии Гиббса реакций:



В табл. 22 приведены результаты расчётов энергии Гиббса.

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

Таблица 22

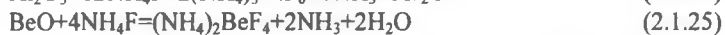
**Термодинамические характеристики процессов фторирования окислов фтористым водородом [88]**

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	10550	18310	25980	33620	41210
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>	-29050	-19920	-8330	1920	13260	25610	38550
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	12540	16070	19690	23380	27160

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

Фторирование окислов алюминия и железа при повышенных температурах связано с большими энергозатратами, и необходимо применять безводный фтористый водород. При вскрытии фенакита HF образование фтористого бериллия происходит до 200 °С, а при более высоких температурах продуктами реакции являются окись бериллия и тетрафторид кремния. В [88] 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.

В институте химии ДВО РАН Михайловым М.А. 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 [89] приведены результаты фторирования вышеназванных соединений до 600 °С. Для исследования были взяты окислы, наиболее часто встречающиеся в концентратах, содержащих минерал фенакит:



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 °С сублимируется и улавливается в скрубберах или в аппаратах конденсации. Водные растворы  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$  подвергаются 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 °С образуется двойная соль  $(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4 \cdot \text{NH}_4\text{F}$ , а при температуре выше 200 °С (при 240 °С) – эта соль разлагается на  $(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$  и  $\text{NH}_4\text{F}$ , а при температуре 280 °С  $(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$  разлагается с образованием  $\text{NH}_4\text{F}$  и  $(\text{NH}_4)\text{BeF}_3$ , которая, в свою очередь, при температуре 385 °С разлагается на  $\text{NH}_4\text{F}$  и  $\text{BeF}_2$ .

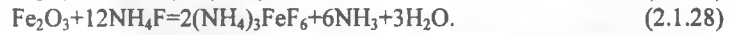
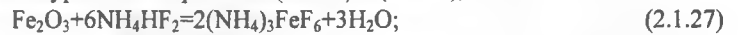
В работе [89] был сделан вывод, что фторирование вышеназванных окислов и минералов начинается при низких температурах, достигает максимума скорости фторирования при 200–270 °С с образованием фтораммонийных комплексных соединений, что не позволяет провести избирательного фторирования взятых компонентов. Было показано, что при 300–500 °С происходит термическая диссоциация комплексных фторидов аммония с выделением газообразных продуктов реакции. Степень диссоциации, 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 [90] были представлены результаты низкотемпературного фторирования (150–300 °С) окислов бериллия, алюминия, кремния и минералов фенакита, турмалина и мусковита. Наибольшая степень превращения для окиси бериллия установлена при избытке фторирующего реагента 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 °С) и

трифторбериллат аммония при температуре выше 250 °С. И при низкотемпературном фторировании фтористым аммонием бериллиевых концентратов авторами работы [90] 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 [81].

В работе [91] представлены результаты исследования процессов фторирования Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> фторидом и бифторидом аммония при нагревании шихты, с соотношением компонентов согласно уравнениям реакций (3.2.13) и (3.2.14), до 600 °С:



Исследования проведены с применением автоматической термовесовой установки с тиглями из платиновой фольги. Наблюдаемый при 170 °С эндотермический эффект авторы [91] связывают с образованием соединения (NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>FeF<sub>6</sub>, которое при 210 °С начинает диссоциировать, и на термограммах регистрируются эндотермические эффекты при 310 и 390 °С. Последний эффект связан с образованием окиси железа в результате пирогидролитической влажной воздуха трифторида железа (FeF<sub>3</sub>), образовавшегося при термической диссоциации комплексной соли (NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>FeF<sub>6</sub>. При температуре 500 °С скорость пирогидролитической FeF<sub>3</sub> очень высокая, поэтому выдержка при этих температурах будет способствовать на последующих этапах технологии снижению загрязнения бериллиевых растворов соединениями железа.

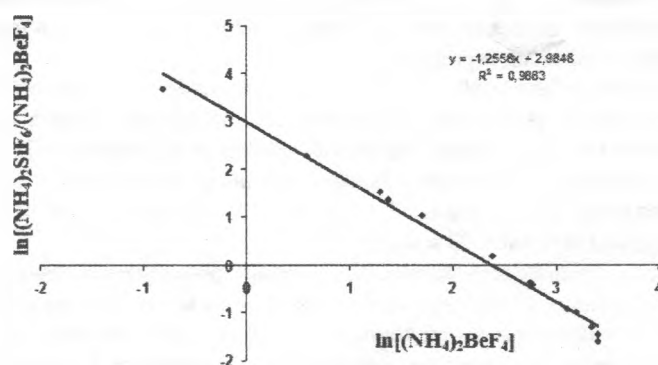
В технологической схеме, предложенной в работе [59], после отделения кремния возгоном тетрафторбериллат аммония выщелачиванием извлекали в раствор (растворимость (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>BeF<sub>4</sub> до 32 %). В раствор переходят и растворимые соли железа и алюминия. Очистка раствора (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>BeF<sub>4</sub> 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. XX в.) в [92] были представлены результаты исследования процессов совместной растворимости тетрафторбериллата и гексафторсиликата аммония в присутствии гексафторалюмината аммония (NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub> 0,3 г 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 исследования приведены в табл. 23 и на рис. 22.

Исследование зависимости растворения тетрафторбериллата аммония от концентрации гексафторсиликата аммония было проведено на модельных растворах с химически чистыми соединениями при температуре 25 °С. 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 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> растворов (до 15 %). Из полученных данных авторы работы [92] сделали вывод о необходимости оптимизации соотношения твёрдого (спёка) к объёму раствора (Т:Ж) при выщелачивании.

Состав насыщенных  $(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$  и  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$  растворов [92]

№ 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. 22. Зависимость логарифма величины отношения концентраций солей кремния и бериллия в растворе от логарифма концентрации соли бериллия в растворе  $\ln[(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4]$ 

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 (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 Михайлова М.А. 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 [88–92].

*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. Причём, как упоминается в [75], дошихтовка составляет от 50 % и более от исходной массы используемого концентрата, что приводит к резкому увеличению энергозатрат на расплав и 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, и ими предложен способ извлечения бериллия из бериллийсодержащих концентратов, включающий шихтовку их с кремний-, кальций- и натрийсодержащими материалами, плавление шихты, водную грануляцию плава, измельчение гранул и сернокислотное выщелачивание соединений бериллия. Исходная шихта представляет собой смесь бериллового и флюорит-бертрандит-фенакитового концентратов. В состав шихты вводили компоненты, содержащие кремний и кальций, из расчёта получения соотношения  $\text{SiO}_2/\text{CaO}$  диоксида кремния к оксиду кальция, 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 %.

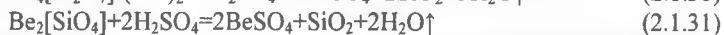
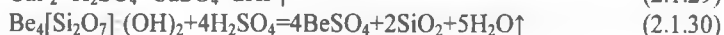
Известны способы переработки бериллийсодержащего сырья, когда концентрат берилл сплавляют при 750 °С с  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  или  $\text{CaCO}_3$ , затем обрабатывают горячей концентрированной серной кислотой. Из горячего раствора, содержащего сульфаты бериллия, алюминия и др. элементы действием 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  $\text{pH} = 3,8\text{--}4,2$ . Очищенный от алюминия и железа раствор обрабатывают гидроксидом натрия и при  $\text{pH} = 7,5$  при нагревании раствора до 95–98 °С, из раствора осаждается  $\beta$ -форма  $\text{Be}(\text{OH})_2$ , которая хорошо фильтруется. Применяют и другой способ выделения гидроксида бериллия из сульфатного раствора. Добавляют гидроксид натрия в раствор 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) [66].

В работе [93] представлены данные по анализу процессов сернокислотного вскрытия берtrandит-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 % серной кислотой при температуре 100 °С, 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 [93], 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  $\text{Be}(\text{OH})_2$  [80, 94,95].

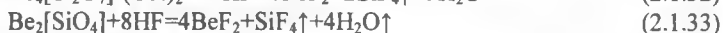
Наличие в концентрате бериллия фтора, как отмечает [93], приводит к тому, что фтор переходит в раствор, связывает бериллий в хорошо растворимый комплекс на стадии осаждения  $\text{Be}(\text{OH})_2$ , что и приводит к потерям бериллия. Для уменьшения потерь бериллия предлагалось использовать метод обесфторивания путём добавления в раствор азотнокислого аммония, но такая технологическая операция всё же приводит к значительным потерям бериллия [95].

В работе [93] 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 [96] показали возможности гидromеталлургического вскрытия берtrandит-фенакит-флюоритового концентрата Ермаковского месторождения серной кислотой без предварительного спекания с серой и известняком. В результате процесса сульфатизации при температурах до 300 °С происходят следующие реакции:



Кроме реакций (3.2.15–3.2.17) при наличии в зоне реактора  $\text{HF}$  возможны реакции, способствующие разложению минералов:



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

В работе [96] рассмотрены технологические этапы прямого сернокислотного 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 проводилось 93 % серной кислотой с 2-,4-,6-,8-кратным избытком по от-

ношению к бериллию, диапазон температур в зоне реакции 225–325 °С, время процесса от 1 до 14 часов. Выщелачивание авторы работы [96] проводили водой при Т:Ж = 1:5, нейтрализовали растворы до величин рН = 3,5 с 2-х кратной отмывкой кека 5 % 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: Т = 275±25 °С, время 1,5 часа, избыток кислоты 4-х кратный. В газовую фазу удалялось от 91 до 97 % фтора, а извлечение бериллия в сульфатный раствор составило 89,3–96,1 %.

Сульфатизация проводилась в трубчатых вращающихся печах (диаметром 1000 мм и длиной 9000 мм) с трёхзонным внешним обогревом печи с температурами в первой зоне – до 450 °С, во второй – до 600 °С, в третьей – до 900 °С. Авторы этой публикации не привели обоснования необходимости указанных выше температурных режимов в печи реакторе вскрытия концентрата. При промышленной проверке метода сульфатизации удельный расход 93 % 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 [96] показали, что при гидрометаллургическом 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 [97] 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 95–105 °С с непрерывным механическим удалением продуктов реакции с поверхности частиц концентрата и далее в течение 1,5 ч при температуре 250–300 °С. Следует отметить, что обработка серной кислотой при температуре более 250 °С 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 [98]. Способ включает активацию низкосортной смеси бериллиевых концентратов (бертрандит-фенакит-флюоритовый и берилловый концентраты), 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 [99] рассмотрен способ активации бериллийсодержащего концентрата путём добавления в него фторсодержащих соединений (в виде, например,  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{HF}$  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 °С в течение не менее 0,5 ч. Далее проводят водное выщелачивание просульфатизированного продукта, осаждение черного гидроксида бериллия из сульфатного раствора, щелочное растворение черного гидроксида бериллия, разбавление и гидролиз бериллата натрия до технического гидроксида бериллия. Авторы отмечают, что уже при температуре 100–200 °С 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 деградации кристаллической решетки минералов бериллия. Газообразный фторид кремния выводится из зоны реакции и утилизируется 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 °С, с образованием водорастворимого сульфата бериллия –  $\text{BeSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . При температуре 320 °С наблюдается дегидратация двухводного 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 бертрандит-фенакит-флюоритового концентрата авторы патента [100] решали задачу получения гидроксида бериллия. Для этого концентрат сульфатизировали серной кислотой при температуре 250–300 °С, 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 °С 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 [101].

*Щелочная переработка бериллиевых концентратов.* В патенте [102] предлагается обрабатывать бериллийсодержащий концентрат или смесь концентратов в автоклаве гидроксидом натрия (с концентрацией 400–450 г/л) при температуре 250–260 °С 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 [58] и включающая щелочную обработку силикатной части, образующейся после флотационного разделения исходной руды.

*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 300 °С 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 спёка 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 °С с последующим подъёмом температуры до 400 °С 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 °С 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 после 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 °С с дальнейшим повышением температуры до 400 °С и окончательной обработке концентрированной серной кислотой, максимальное содержание бериллия в анализируемом растворе не превышает 30 % от находящегося в пробе.

И при таких технологических пределах 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 °С, выдерживали при этой температуре 1,5 ч; полученный спёк нагревали до 400 °С. 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 °С 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 содержание 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 гидродифторида 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 схема переработки отходов фтораммонийными солями (с учётом баланса по бериллию) представлена на рис. 23.

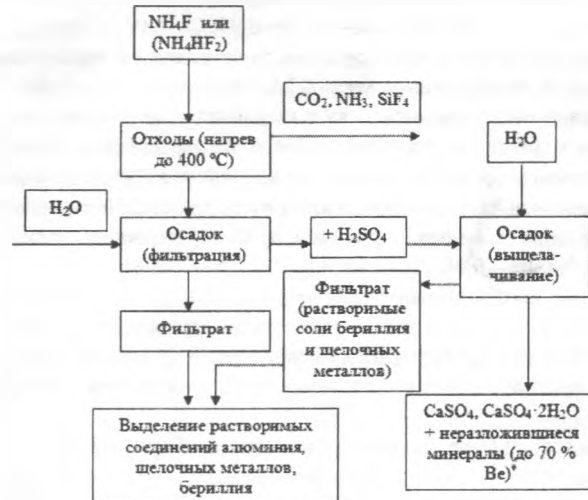


Рис. 23. Принципиальная технологическая схема переработки отходов Ярославского ГОКа фтораммонийными солями (\* – содержание бериллия в исходной пробе отходов, равное 0,073 %, принято за 100 %)

*Переработка отходов серной кислотой и карбонатом калия.* Известен ряд технологических решений, показывающих, что предварительный отжиг бериллийсодержащих концентратов способствует увеличению степени извлечения бериллия при извлекаемых 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 °С. Следующая технологическая стадия – вскрытие отожженных 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 °С). 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 1000 °С с последующим взаимодействием полученного слёка 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.

Таким образом, предлагаемая схема переработки отходов Ярославского ГОКа, включающая несколько последовательных стадий, позволяет полностью извлекать бериллий и получать ряд других ценных компонентов (в том числе фтораммонийные соли, щелочные металлы), а также попутных продуктов в виде гипса, аморфного диоксида кремния.

**Выводы.** 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 др. стратегически важные для России элементы. Как упоминалось выше, Be, Li, Rb, Cs при переработке флюоритовых руд 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 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 упоминалось 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 в бериллии, литии, флюорите. 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.

Как упомянуто 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, кремния.

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.

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 г.» (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 ВеО 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 ВеО 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. [103] 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.

Часть приведенных в данной работе результатов будет использована в докторской диссертации Ярусовой С.Б.

Работа выполнена при поддержке гранта Программы фундаментальных исследований ДВО РАН «Дальний Восток» (проект № 15-1-3-017).

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Успехи химии фтора / Под ред. А.П. Сергеева. – М.: Химия, 1964. 576 с.
2. Архипов Г.И. Минеральные ресурсы горнорудной промышленности Дальнего Востока. Обзор состояния и возможности развития. – М.: Издательство «Горная книга», 2011. 830 с.
3. Куприянова И.И., Шпанов Е.П., Ануфриева С.И. Бериллиевые руды России: минерально-сырьевая база, технологические и экологические проблемы // Минеральное сырье. Серия геолого-экономическая. 2005. № 18. – М.: Изд-во ВИМС, 2005. 68 с.
4. Основные направления развития народного хозяйства СССР на 1976–1980 годы. – М.: Политиздат, 1976. 95 с.
5. Михайлов М.А., Преснякова О.Е., Прищепко Р.С. Выделение редких щелочных элементов из слюдяных минералов // В сб. «Редкие щелочные элементы». – Пермь: Изд-во Пермского политехнического института, 1969. С. 289–295.
6. Остроушко Ю.И., Бучихин П.И., Алексеева В.В. и др. Литий, его химия и технология. М.: Атомиздат, 1960. 171 с.
7. Боярко Г.Ю., Хатьков В.Ю. Добыча и потребление фтористого минерального сырья в России. Часть 1. // Известия Томского политехнического университета. 2004. Т. 307, № 2. С. 165–169.
8. Боярко Г.Ю., Хатьков В.Ю. Добыча и потребление фтористого минерального сырья в России. Часть 2. // Известия Томского политехнического университета. 2004. Т. 307, № 3. С. 132–136.
9. 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>).
10. Коплус А.В. Минерально-сырьевая база мира и России: состояние, освоение и перспективы развития. Плавленый шпат // Минеральное сырье. Серия геолого-экономическая. 2000. № 5. – М.: ВИМС, 2000. 86 с.
11. Файзиев А.Р. Минералогия, генезис и закономерности размещения флюоритовых месторождений. – М.: Высшая школа, 1991. 314 с.
12. Методологические рекомендации по применению классификации запасов к месторождениям плавленого шпата / Министерство природных ресурсов Российской Федерации. – М.: ВИМС, 2005. 44 с.
13. Плавленый шпат // Методические рекомендации по применению Классификации запасов месторождений и прогнозных ресурсов твердых полезных ископаемых. – М.: ФГУ ГКЗ (по заказу МПР), 2007. 36 с.
14. Ханчук А.И., Раткин В.В., Рязанцева М.Д., Голозубов В.В. Геология и полезные ископаемые Приморского края. – Владивосток: Дальнаука, 1995. 34 с.
15. Рязанцева М.Д. Флюорит и его свойства. – Владивосток: Дальнаука, 2004. – 72 с.
16. Обзор рынка флюорита (плавленого шпата) в СНГ // Исследовательская группа «Инфомай». – М., 2013. 76 с.
17. Фатьянов А.В., Леонов С.Б., Каташин Л.В. Состояние обогащения флюоритовых руд. – М.: Цветметинформация, 1972. 65 с.
18. Велешко Н.А., Кожевников Л.Д., Спирин С.Н., Раков Э.Д. // Журнал неорганической химии. 1977. Т. 22, № 41. С. 3172–3174.
19. ОАО «Ярославский ГОК». – URL: <http://primorye.fareastgeology.ru/mining/gok1.htm>
20. Куракин С. А. // Геологическая служба Приморья (50 лет со дня основания). / сост. Рязанцева М. Д. – Владивосток: Дальнаука, 2000. 159 с.
21. ГОСТ 30108–94. Материалы и изделия строительные. Определение удельной эффективной активности естественных радионуклидов. – М.: ГОССТРОЙ РОССИИ; М.: Изд-во стандартов, 1995. 3 с.
22. ГОСТ 29219–91. Концентраты плавленых кислотных и керамических. Технические условия. – М.: Комитет стандартизации и метрологии СССР, 1992. 6 с.

23. Федосенко О.А. Расчёт класса опасности отходов // *Экология производства* 2004. № 5. С. 31–41.
24. Приказ Министерства природных ресурсов РФ от 15.06. 2001 г. № 511 «Об утверждении Критериев отнесения опасных отходов к классу опасности для окружающей природной среды».
25. Гордиенко П.С., Пашнина Е.В., Ярусова С.Б. Комплексная переработка отходов Ярославского ГОКа // *Материалы Национального форума по устойчивому развитию*, г. Москва, 23 декабря 2014 г. 8 с.
26. Официальный сайт ФГУП «Всероссийский научно-исследовательский институт минерального сырья им. Н.М.Федоровского» (ФГУП «ВИМС»). – URL: <http://vims-geo.ru/>
27. Волоснев А.В., Невар С.Л., Сапранов В.Н. и др. Изучение влияния механоактивации плавикового шпата на его реакционную способность при сернокислотном разложении // *Тезисы докладов IX Всесоюзного симпозиума по химии неорганических фторидов*, г. Череповец, 3–6 июня 1990 г. – М.: МХТИ, 1990. С. 99.
28. Крысенко Г.Ф., Гордиенко П.С., Эпов Д.Г. Изучение процесса сернокислотного разложения флюорита в присутствии диоксида кремния // *Журнал неорганической химии*. 2009. Т. 54, № 12. С. 1958–1961.
29. Зайцев В.А., Новиков А.А., Родин В.И. Производство фтористых соединений при переработке фосфатного сырья. – М.: Химия, 1982. 248 с.
30. Болдырев В.В. Методы изучения кинетики термического разложения твердых веществ. – Томск: Из-во ТГУ, 1958. С. 62.
31. Михайлов М.А., Преснякова О.Е., Прищепо Р.С. Выделение редких щелочных металлов из слюдяных минералов // В сб. «Редкие щелочные элементы» / Под ред. В.Е. Площева. – Пермь: Изд-во Пермского политехнического института, 1969. С. 289–295.
32. Химия и технология редких и рассеянных элементов. ч. I. / Под ред. К.А. Большакова. – М.: Высшая школа, 1976. 368 с.
33. Гордиенко П.С., Крысенко Г.Ф., Колзунов В.А., Ярусова С.Б., Пашнина Е.В. Комплексная переработка фторсодержащих руд с извлечением фтора и редких щелочных металлов // *Вестник ДВО РАН*. 2009. № 4. С. 94–96.
34. Гордиенко П.С., Крысенко Г.Ф., Ярусова С.Б., Колзунов В.А., Пашнина Е.В. Комплексная переработка фторсодержащих руд с извлечением фтора и редких щелочных металлов // *Материалы Международной конференции по химии «Основные тенденции развития химии в начале XXI века»*, 21 – 24 апреля 2009 г., г. Санкт-Петербург, 2009. С.204–205.
35. Гордиенко П.С., Крысенко Г.Ф., Эпов Д.Г., Пашнина Е.В., Ярусова С.Б., Колзунов В.А. Извлечение щелочных элементов при сернокислотной переработке флюоритсодержащего сырья. // *Химическая технология*. 2011. Т. 12, № 11. С. 641–646.
36. Остроушко Ю.И., Бучихин П.И., Алексеева В.В. и др. Литий, его химия и технология. – М.: Атомиздат, 1960. 171 с.
37. Фрумина Н. С. Аналитическая химия кальция. – С. П.- М : Наука, 1974. С. 10–11.
38. Тихонов В. Н. Аналитическая химия алюминия – М.: Наука, 1971. С.16– 17.
39. Новоселова А. В. Об осаждении гидроксидов железа и бериллия из фтористых соединений // *Журнал общей химии*. 1946. Т.16, вып. 4–5. С. 509–521.
40. 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.
41. 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.
42. 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.
43. 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 хи-*

- мической технологии. 13–17 сентября 2010, республика Армения. г. Ереван. Ин-т общей и неорганической химии. 2010. С. 186–189.
44. 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.
45. 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.
46. Крысенко Г.Ф., Эпов Д.Г., Медков М.А. Получение аморфного SiO<sub>2</sub> с развитой удельной поверхностью из гексафторсиликата аммония // Химическая технология. 2010. Т.11, № 12. С. 706–710.
47. 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.
48. 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.
49. 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.
50. 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.
51. Михайлов М.А. Разложение фторидов металлов второй группы перегретым водяным паром // Труды ДВ филиала СО АН СССР, серия химическая. 1961. № 5. С. 49–65.
52. Михайлов М.А. Получение плавиковой кислоты пиролизом флюоритовых руд // В сб. «Исследование минерального сырья Дальнего Востока». – Владивосток: ДВНЦ АН СССР, 1977. С. 79–84.
53. Родин В.И., Ефимов С.Е., Зайцев В.А. и др. Получение плавиковой кислоты высокотемпературным гидролизом флюоритовых руд в циклонных печах // Тезисы докладов V Всесоюзного симпозиума по химии неорганических фторидов, 27–30 июня 1978 г., г. Днепропетровск, 1978. – М.: Наука, 1978. С. 250.
54. Раков Э.Г. и др. // Известия вузов. Химия и химическая технология. 1977. Т. 20, № 2. С. 289–291.
55. Мельниченко Е.И., Эпов Д.Г., Лапташ Н.М., Полищук С.А. Химическая доводка флюоритового концентрата ФФ-92 // Тезисы докладов XV Менделеевского съезда «Химические проблемы экологии», 1993. Т. 4. – Минск: Наука, 1993. С. 124–125.
56. Оборина З.А., Устюгова Л.М., Стрекалов А.И., Харитонов В.П. Усовершенствование процесса химического обогащения флюоритовых концентратов // Тезисы докладов IX Всесоюзного симпозиума по химии неорганических фторидов, 3–6 июня 1990 г., г. Череповец, 1990 г. – М.: 1990. С. 245.
57. Рысс И.Г. Химия фтора и его неорганических соединений. – М.: Госхимиздат, 1956. 718 с.
58. Ануфриева С.И., Журкова З.А., Кузнецов В.П., Костенко Г.И. Комплексная переработка руд Ярославского ГОКа // Цветные металлы. 2000. № 9. С. 101–103.
59. Журкова З.А., Лурье Ю.С. и др. // Науч. тр.: Комплексная переработка минерального сырья при технологической оценке руд разведываемых месторождений. – М.: ВИМС, 1988. С.85
60. 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.
61. 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.
62. 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.
63. Данциг С.Я., Андреева Е.Д., Пивоваров В.В. и др. Нефелиновые породы –комплексное алюминиевое сырье. М.: Недра, 1988. 190 с.

64. Нефелиновое сырье / Под. ред. Петров В.П. М.: Наука, 1978. 191 с.
65. 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.
66. Зеликман А.Н., Коршунов Б.Г. Металлургия редких металлов // Учебник для вузов, 2-е изд. – М.: Metallurgy, 1991. 432 с.
67. Алексеев С.В., Алексеева Л.П. Литиеносные рассолы Далдыно-Алаkitского района (Западная Якутия) // География и природные ресурсы. 2008. № 2. С. 103–108.
68. 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.
69. Колобов Г.А., Николаев И.В., Нестеренко Т.Н., Карпенко А.В. Современное состояние технологий получения легких редких металлов из вторичного сырья // Metallurgy. 2014. Вып. 1 (31). С. 85–90.
70. Мировой рынок лития. – URL: <http://www.cmmarket.ru/markets/liworld.htm>
71. Бериллий. – URL: <http://www.mineral.ru/Facts/stat/124/203/index.html>
72. Мировой рынок бериллия. – URL: <http://www.cmmarket.ru/markets/beworld.htm>
73. Новоселова А.В., Бацанова Л.Р. Аналитическая химия бериллия. – М.: Наука, 1966. 222 с.
74. Мировой рынок бериллия. – URL: <http://www.ereport.ru/articles/commod/beryllium.htm>
75. 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.
76. Стефанюк С.Л. Металлургия магнезия и других легких металлов. – М.: Metallurgy, 1985. 200 с.
77. Эверест Д. Химия бериллия. – М.: Химия, 1968. 224 с.
78. Уайт Д., Берк Дж. Бериллий. – М.: Издательство иностранной литературы, 1960. 616 с.
79. Бериллий. Наука и технология / Под ред. Д. Вебстера, Г.Дж. Лондона и др. Пер. с англ. под ред. Г.Ф. Тихинского, И.И. Папинова. – М.: Metallurgy, 1984. 624 с.
80. Силина Г.Ф., Зарембо Ю.И., Бертина Л.Э. Бериллий: химическая технология и металлургия. – М.: Атомиздат, 1960. 120 с.
81. Дж. Дарвин, Дж. Бадерри. Бериллий. – М.: Изд-во иностранной литературы, 1962. С. 18–65.
82. Уайт Д., Берк Дж. Бериллий. Монография. – М.: Изд-во иностранной литературы, 1960. 616 с.
83. Pat. 2399178 U.S.A. Process for the treatment of beryl / M.H. Furland Solf. – 1946. 5 p.
84. Пат. 2265576 Российская Федерация. Способ получения фторбериллата аммония / В.Д. Федоров, М.Л. Коцарь, Л.В. Дегтярева, Е.И. Сутягина, А.М. Попов. – № 2004117183/15 ; заявл. 08.06.04 ; опубл. 10.12.05, Бюл. № 34.
85. 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.
86. 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.
87. 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.
88. 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.
89. 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.
90. 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.
91. Михайлов М.А., Эпов Д. Г., Таранец Л.Г. О поведении окиси железа во фторидных про-

- цессах вскрытия бериллиевых минералов // Химические и физико-химические методы выделения соединений легких и редких элементов. – Владивосток: ДВНЦ АН СССР, 1968. С. 53–58.
92. 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.
93. Самойлов В.И. Разработка технологии сернокислотного вскрытия берtrandит-фенакит-флюоритового флотоконцентрата // Журнал прикладной химии. 2006. Т.79, вып.6. С. 889–892.
94. 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.
95. Самойлов В.И., Борсук А.Н. Методы совместной переработки берtrandита, фенакита и берилла в гидрометаллургии бериллия. – Усть-Каменогорск: Медиа-Альянс, 2005. 200 с.
96. 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.
97. Пат. 2313489 Российская Федерация. Способ извлечения бериллия из берилловых концентратов / В.С. Аксютенко, В.В. Кочнев, 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.
98. 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.
99. 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.
100. 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.
101. 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.
102. 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.
103. 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/>.

## 2.2. Влияние механической активации на процесс карбидизации вольфрамовых природных материалов

(Совместно с Ри Хосеном, В.Л. Бутухановым, Т.Б. Ершовой, Е.В. Храмовой  
Вестник АМГУ. Вып. 11. 2001. С. 52–55)

Представляет практический интерес механическая активация шеелита и вольфрамитов с целью снижения энергетических затрат при вскрытии минерального сырья вольфрама.

Среди возможных способов, позволяющих создать активные состояния в твёрдом теле с целью ускорения реакций, проводимых с термической обработкой, можно выделить следующие:

**ИЗБРАННЫЕ ТРУДЫ  
ПРОФЕССОРА  
А.Д. ВЕРХОТУРОВА**

**Том II**  
**ПОЛУЧЕНИЕ  
НОВЫХ МАТЕРИАЛОВ  
ИЗ МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ  
И ПРОИЗВОДСТВЕННЫХ ОТХОДОВ  
ДАЛЬНЕВОСТОЧНОГО РЕГИОНА**



Министерство транспорта Российской Федерации  
Федеральное агентство железнодорожного транспорта  
Федеральное государственное бюджетное  
образовательное учреждение высшего образования  
«Дальневосточный государственный университет путей сообщения»  
Институт водных и экологических проблем ДВО РАН  
Институт материаловедения ДВО РАН

К 80-летию со дня рождения

**ИЗБРАННЫЕ ТРУДЫ**  
**ПРОФЕССОРА А.Д. ВЕРХОТУРОВА**

В II томах

Том II

**ПОЛУЧЕНИЕ НОВЫХ МАТЕРИАЛОВ**  
**ИЗ МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ И ПРОИЗВОДСТВЕННЫХ**  
**ОТХОДОВ ДАЛЬНЕВОСТОЧНОГО РЕГИОНА**

Под редакцией доктора биологических наук Б.А. Воронова  
и доктора технических наук Ю.А. Давыдова

Хабаровск  
Издательство ДВГУПС  
2016

УДК 620.22(062.552)  
ББК ЖЗя54  
И 328

Рецензенты:

Доктор технических наук, профессор кафедры «Литейное производство и технология металлов» Тихоокеанского государственного университета *С.Н. Химухин*  
Доктор технических наук, заведующий лабораторией  
Института горного дела ДВО РАН *В.С. Литвинцев*

Научные редакторы:

Макиенко В.М – доктор технических наук, профессор  
Дальневосточного государственного университета путей сообщения  
Коневцов Л.А. – научный сотрудник Института материаловедения  
Хабаровского научного центра ДВО РАН

**И 328** Избранные труды профессора А.Д. Верхотурова. В 2 т. Т. 2. Получение новых материалов из минерального сырья и производственных отходов Дальневосточного региона / под ред. д-ра биол. наук Б.А. Воронова и д-ра техн. наук Ю.А. Давыдова. – Хабаровск : Изд-во ДВГУПС, 2016. – 466 с. : ил.  
ISBN 978-5-262-00767-7

Во втором томе изложены результаты исследований и обобщений А.Д. Верхотурова, в том числе совместно с его учениками, а также научными сотрудниками ряда академических институтов и университетов (особенно ДВГУПС), с которыми он проводил совместные работы в области развития науки о материалах. Представлены оригинальные работы по обоснованию и формированию нового этапа в науке о материалах – материалогии, а также результаты исследований по возможности создания новых перспективных материалов, полученных при воздействии концентрированными потоками энергии на концентраты и отходы производства. Показана значительная роль отечественных учёных в развитии материаловедения и формировании нового этапа в науке о материалах. Установлено, что полученные материалы из минерального сырья и отходов горного производства могут успешно использоваться в качестве электродных материалов для сварки, легирующих электродов при электроискровом легировании, инструментальных и конструкционных материалов.

На основании проведённых исследований сделан вывод, что основные научные положения материалогии являются одним из основных подходов для решения проблемы устойчивого развития ресурсодобывающих регионов, в том числе Дальневосточного, а также проблемы экологической безопасности биосферы при получении и использовании материалов.

Книга рассчитана на широкий круг читателей, интересующихся проблемой получения перспективных материалов, устойчивого развития ресурсодобывающих регионов, а также специалистов в области материаловедения, горного дела, металлургии, машиностроения, специалистов в области сварки, защитных и упрочняющих покрытий, инструментального производства и экологии.

УДК 620.22(062.552)  
ББК ЖЗя54

ISBN 978-5-262-00767-7

© ДВГУПС, 2016