

doi:10.3969/j.issn.1007-7545.2023.10.006

氢氟酸解离铍矿新路线中氧化物杂质的浸出热力学

申耀宗^{1,2}, 郭培民^{1,2}, 王磊^{1,2}, 孔令兵^{1,2}, 郭庆³, 谢奕斌³

(1. 钢铁研究总院有限公司, 先进钢铁流程及材料国家重点实验室, 北京 100081;

2. 钢研晟华科技股份有限公司, 北京 100081;

3. 五矿铍业股份有限公司, 湖南 衡阳 421513)

摘要:针对当前铍矿解离中存在的成本和环保等多方面压力, 聚焦铍行业的基础理论, 以氢氟酸为解离介质, 对铍矿进行直接解离得到氟化铍。研究了在氢氟酸体系下, 解离铍矿过程中不同氧化物杂质的浸出热力学, 重点分析了铍矿中 SiO_2 的选择性浸出原理。结果表明: 与铍矿密切相关的多元复合氧化物及不同价态的氧化物杂质都可以和氢氟酸反应, 但所需的热力学条件不同; 不同的氧化物杂质和氢氟酸反应后转化为氟化物, 氟化物作为反应产物, 利用溶解度的差异可以进一步将其去除; SiO_2 是减少氢氟酸消耗的最重要环节, 通过调节溶液温度、HF 浓度和人为添加氟硅酸, 可抑制铍矿中 SiO_2 与氢氟酸反应。

关键词: SiO_2 ; 氢氟酸; 直接解离; 氧化物杂质; 绿柱石; 热力学

中图分类号: TF824

文献标志码: A

文章编号: 1007-7545(2023)10-0042-07

Leaching Thermodynamics of Oxide Impurities in a New Route of Beryllium Ore Dissociation by Hydrofluoric Acid

SHEN Yaozong^{1,2}, GUO Peimin^{1,2}, WANG Lei^{1,2}, KONG Lingbing^{1,2}, GUO Qing³, XIE Yibin³

(1. The State Key Laboratory for Advanced Iron and Steel Processes and Products, Central Iron &

Steel Research Institute (CISRI), Beijing 100081, China;

2. CISRI SunWard Technology Co., Ltd., Beijing 100081, China;

3. China Minmetals Beryllium Co., Ltd., 421513, Hunan, China)

Abstract: In view of the cost and environmental pressure existing in the current beryllium ore dissociation, the subject focuses on the basic theory of beryllium industry and uses hydrofluoric acid as the dissociation medium to obtain beryllium fluoride by direct dissociation of beryllium ore. The leaching thermodynamics of different oxide impurities during the dissociation of beryllium ore in hydrofluoric acid system was studied, with emphasis on the selective leaching principle of SiO_2 from beryllium ore. The results show that multiple complex oxides closely related to beryllium ore and oxide impurities of different valence states can react with hydrofluoric acid, but the required thermodynamic conditions are different. Different oxide impurities are converted into fluorides after reacting with hydrofluoric acid, and fluorides are used as reaction products, which can be further removed by the difference in solubility. SiO_2 is the most important part to reduce the consumption of hydrofluoric acid. By adjusting the solution temperature, HF concentration and artificially adding fluorosilicic acid, the reaction between SiO_2 and hydrofluoric acid in beryllium ore can be inhibited.

Key words: SiO_2 ; hydrofluoric acid; direct dissociation; oxide impurities; beryl; thermodynamics

收稿日期: 2023-06-04

基金项目: 国家重点研发计划项目(2021YFC2902301, 2021YFC2902302)

作者简介: 申耀宗(1996-), 男, 博士生; 通信作者: 郭培民(1975-), 男, 博士, 教授级高级工程师

铍具有优异的物理性能及力学性能,在航空航天、原子能、电子生产等多方面关键技术中具有战略性位置,随着科技的发展和未来国防的需求,铍的重要性更加突出^[1-4]。

绿柱石矿是铍冶炼的主要来源矿物之一^[5-6],目前铍冶炼生产中采用高温解离方式,通过添加方解石进行高温熔炼,进而破坏绿柱石相结构,最后通过硫酸浸出得到硫酸铍^[7-9],但铍冶炼中渣矿比偏高,且铍综合收得率偏低^[10-12]。因此,为了进一步突破现有原理所产生的困境,本研究选用国际进口的绿柱石矿,使用氢氟酸作为解离介质,直接解离得到氟化铍。而在氢氟酸解离过程中,不同价态的氧化物杂质又是影响铍纯度的关键成分,李卫^[13]在硫酸法体系通过氨气中和、碱洗等过程脱除铍液中的 Fe_2O_3 、 Al_2O_3 、 CaO 、 MgO 等杂质,ROKADE^[14]利用萃取的方法快速实现铍和铝的分离。为了有效合理地实现后期铍产品的纯化,首先就要对解离过程中存在的杂质进行热力学分析。

本文基于铍行业基础理论,通过对氢氟酸体系下解离铍矿过程中不同价态氧化物杂质浸出热力学研究,重点探讨了 SiO_2 杂质的选择性浸出机理,为氢氟酸解离铍矿新工艺的开发及铍产品的纯化提供理论指导。

1 铍矿解离工艺思路

铍矿原料中含 BeO 约 11%,主要杂质成分为 SiO_2 和 Al_2O_3 。剩余的微量杂质还包括铁、钙、镁、磷、氟等,具体成分(质量分数,%): BeO 10.81、 SiO_2 66.44、 Al_2O_3 19.54、 Fe_2O_3 1.72、 MnO 0.32、 CaO 0.45、 MgO 0.35、 P 0.15、 F 0.038。图 1 为 XRD 分析结果。根据成分及 XRD 分析结果可以判断原料主要

为绿柱石相,并含有莫来石相、氟磷酸钙、赤铁矿等杂质矿相。

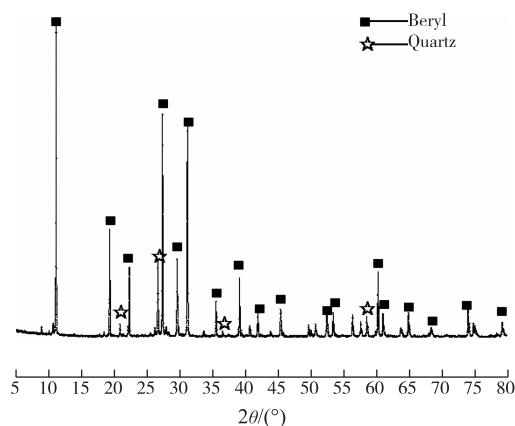


图 1 原矿粉的 XRD 谱

Fig. 1 XRD pattern of raw ore powder

解离浸出新工艺以氢氟酸为介质,对铍矿直接进行解离得到氟化铍。解离工艺流程如图 2 所示。

解离工艺中的绿柱石原料在经过破碎和球磨后得到适合浸出的铍矿粉,和氢氟酸预混,并加热浸出,液固分离后得到含铍溶液。含铍溶液蒸发脱除氟硅酸和氢氟酸,产生的气体再回收氢氟酸便于循环利用,加热后的氟化物利用溶液中氟化物溶解度的差异性进行分离。

根据解离工艺可知,对氧化物杂质浸出热力学研究是合理有效实现铍产品纯化的前提。氢氟酸体系下,解离绿柱石矿的相关可能产物溶解度(100 g 纯水计)数据^[16-19]分别为(g): BeF_2 117.5、 MnF_2 0.60、 AlF_3 0.50、 FeF_3 0.092、 CaF_2 0.001 6、 MgF_2 0.013。本文的吉布斯自由能数据来源于相关文献及热力学数据库^[15]。

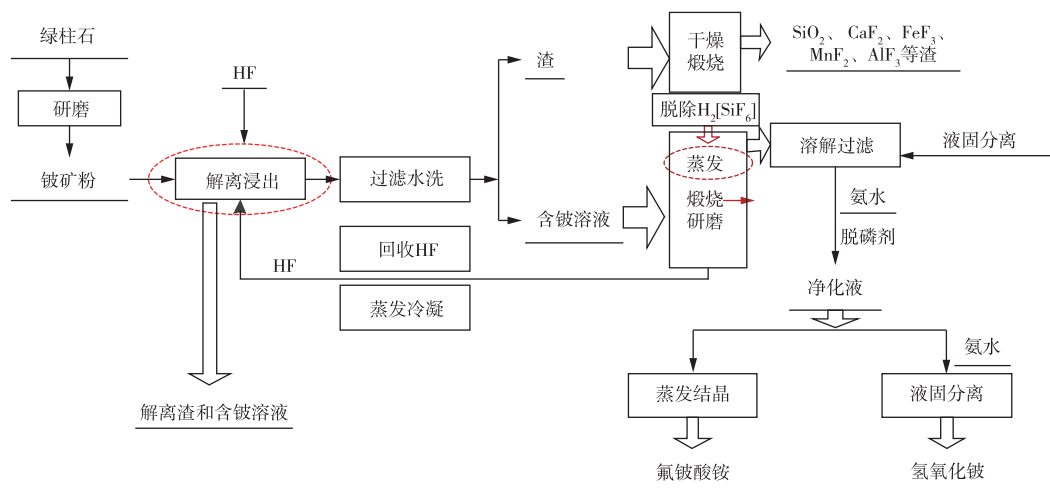


图 2 氢氟酸解离铍矿工艺流程图

Fig. 2 Process flow chart of hydrofluoric acid dissociation beryllium ore

2 氧化物杂质浸出热力学

2.1 三价氧化物的浸出热力学

根据原料杂质成分可知,三价氧化物主要包括 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 ,其中 Al_2O_3 是铍矿主相成分之一, Fe_2O_3 是铍矿的杂质之一。它们与氢氟酸反应的吉布斯自由能与温度的关系见图 3。对应的化学反应^[18-20]为:

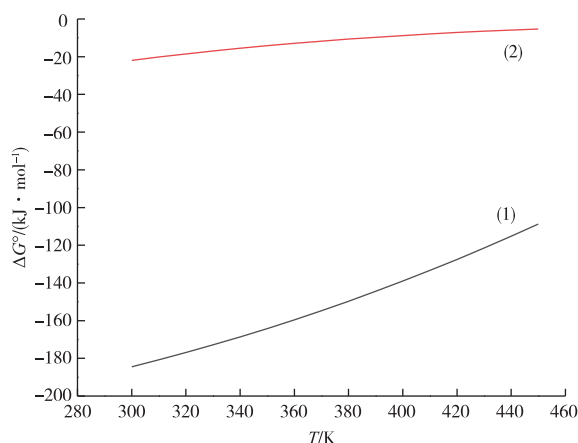


图 3 三价氧化物与 HF 反应的吉布斯自由能

Fig. 3 Gibbs free energy of the reaction of trivalent oxides with HF

根据图 3 中曲线可以看出, Al_2O_3 的浸出能力更强, Fe_2O_3 的浸出能力相对较弱,但在低温加热条件下,最终也能进入溶液中。如果在高压反应釜内, Fe^{3+} 在 180 °C 以上条件下,吉布斯自由能逐渐趋于 0,此刻, Fe^{3+} 无法被氢氟酸浸出。根据前文溶解度情况进一步分析可知, Al_2O_3 和 Fe_2O_3 在反应转化为氟化物之后,溶解度很低,将会以沉淀物的形式沉淀。

2.2 二价氧化物的浸出热力学

在二价氧化物中,针对碱土氧化物, MgO 和 CaO 及原矿中的 BeO 。如图 4 所示, MgO 、 CaO 和 BeO 都可以和氢氟酸反应,且热力学条件充分。根据前文溶解度情况可以得知, MgO 和 CaO 氢氟酸浸出产物 MgF_2 、 CaF_2 均为不溶物,但 BeO 浸出产生的氟化铍溶解度很高,超过了 100 g,如果它们混在一起,则用氢氟酸就可实现铍与镁/钙的分离。而针对过渡金属氧化物 MnO ,根据图 4 也可知, MnO 可以与氢氟酸反应,但吉布斯自由能相比碱土金属氧化物要高一些,浸出能力弱于碱土金属氧化物。进一步分析可知,其中 MnF_2 难溶,溶解度也是比较低

的,同样以沉淀物形式沉淀。对应的化学反应^[18-20]如下:

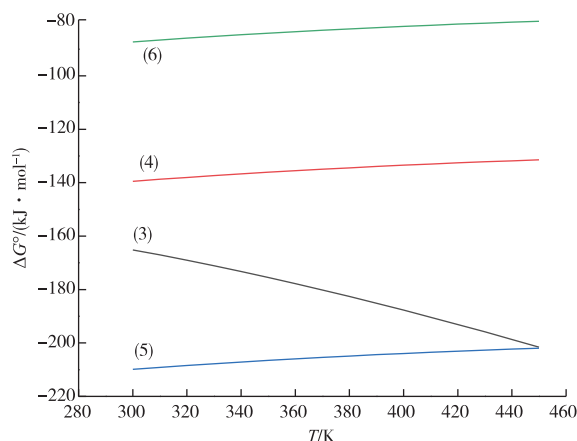
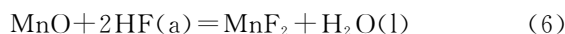
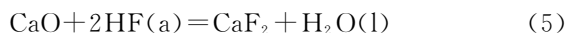
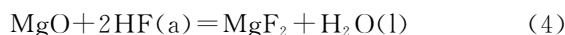
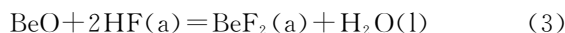
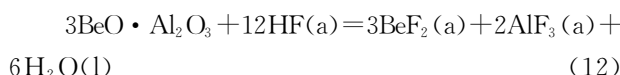
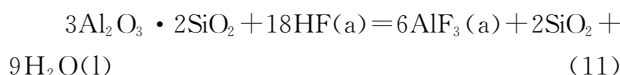
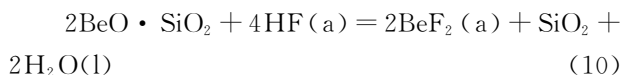
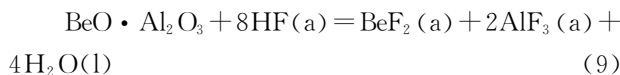
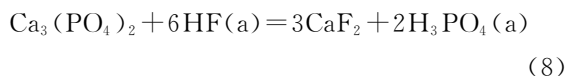
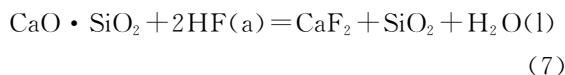


图 4 二价氧化物与 HF 反应的吉布斯自由能

Fig. 4 Gibbs free energy of the reaction of divalent oxide with HF

2.3 二元复合氧化物的浸出热力学

以 1 mol 为基准,与铍矿密切相关的几种二元复合氧化物和氢氟酸反应的标准吉布斯自由能曲线见图 5(a)。可以看出,这几种复合氧化物都可与氢氟酸反应。其中 $3\text{BeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 的反应自由能最小。对应的化学反应^[18-20]为:



由于各个物相反应消耗的氢氟酸摩尔数不同,无法直接判断各个反应的热力学数据大小。为了进一步判断各个反应热力学数据的大小,以 12 mol HF 为基准,绘制图 5(b),可以看出,此时 $2\text{BeO} \cdot \text{SiO}_2$ 最易浸出,接着依次为 $3\text{BeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 、

$\text{BeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ 、 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 最难浸出。对应的化学反应^[18-20]如下:

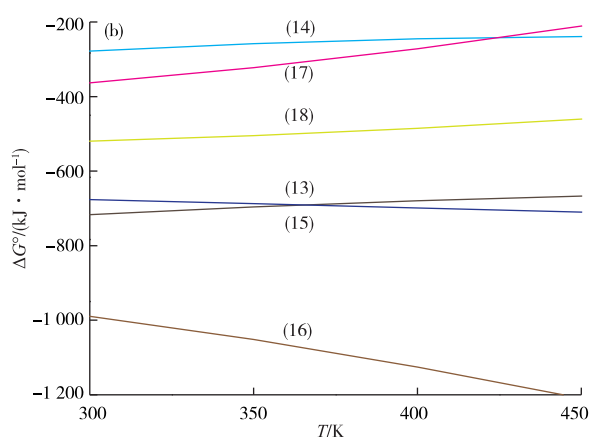
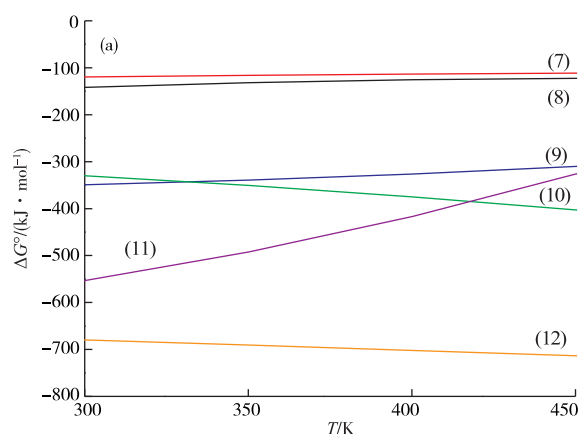
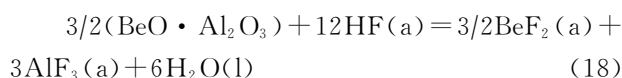
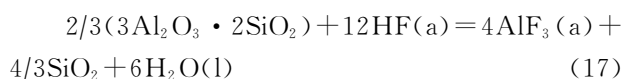
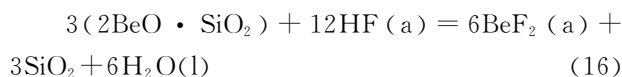
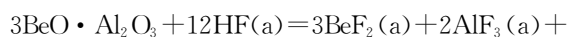
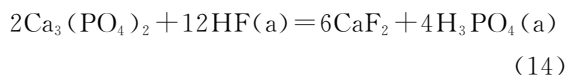
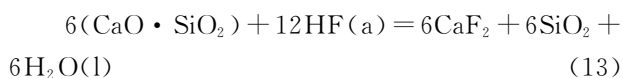


图 5 部分二元复合氧化物与 HF 反应的吉布斯自由能

Fig. 5 Gibbs free energy of the reaction of binary composite oxides with HF

以最难反应的 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 为例, 计算实际反应自由能。

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \frac{a_{\text{H}_3\text{PO}_4}^2}{a_{\text{HF}}^{12}} \quad (19)$$

式中, ΔG 为反应的吉布斯自由能 (kJ/mol); ΔG° 为反应的标准吉布斯自由能 (kJ/mol); T 为反应温度 (K)。

假定反应终点时, $\text{pH}=0$, $a_{\text{HF}}=1$, 则式(19)简化为:

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln a_{\text{H}_3\text{PO}_4}^2 \quad (20)$$

由于原矿中磷含量低, 假定磷全部转入溶液中。即 $a_{\text{H}_3\text{PO}_4}=1$, $\Delta G = \Delta G^\circ$, 参照标准吉布斯自由能数据, 该反应一定发生。

2.4 三元复合氧化物的浸出热力学

绿柱石相是铍矿石的主相, $\text{CaO} \cdot 3\text{BeO} \cdot 2\text{SiO}_2$ 及 $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ 是高温调整后的物相, $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ 是一种含磷矿相。以 12 mol HF 为基准, 反应的热力学吉布斯自由能与温度的关系见图 6。可以看出, 四种物相都可以与 HF 反应, 其中 $\text{CaO} \cdot 3\text{BeO} \cdot 2\text{SiO}_2$ 的被浸出能力最强, 绿柱石相次之, $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ 相对较弱。对应的化学反应^[18-20]如下:

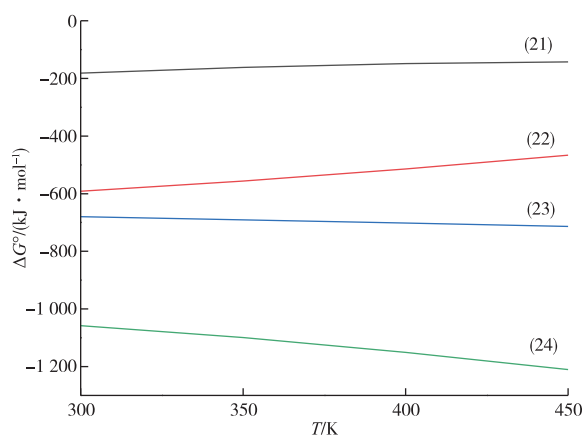
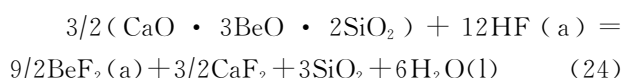
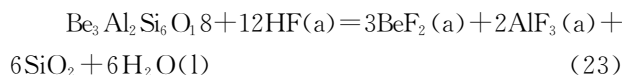
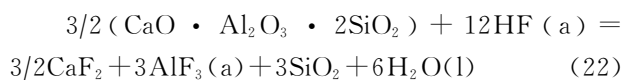
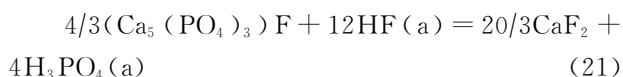


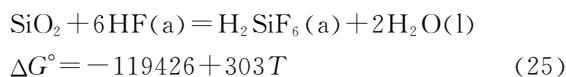
图 6 三元复合氧化物与 HF 反应吉布斯自由能

Fig. 6 Gibbs free energy of the reaction of ternary composite oxides with HF

3 SiO_2 的选择性浸出热力学

SiO_2 作为减少氢氟酸消耗的最重要环节, 反

应^[18-20]如下:



当反应逆向进行,可知:

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \frac{a_{\text{H}_2\text{SiF}_6}}{a_{\text{HF}}^6} > 0 \quad (26)$$

$$\frac{a_{\text{H}_2\text{SiF}_6}}{a_{\text{HF}}^6} > \exp\left(\frac{-\Delta G^\circ}{RT}\right) \quad (27)$$

$$a_{\text{H}_2\text{SiF}_6} > a_{\text{HF}}^6 \times \exp\left(\frac{-\Delta G^\circ}{RT}\right) \quad (28)$$

浸出温度、氢氟酸活度和氟硅酸活度三者之间平衡关系如图7所示。当溶液中氟硅酸活度为1时,要保证 SiO_2 不被浸出,氢氟酸活度越高,所需要的温度越高;当氢氟酸活度为0.5时,溶液温度要高于354 K(81℃)才能保证不被 SiO_2 浸出;当氢氟酸活度为1时,溶液温度要高于394 K(121℃)才能保证不被 SiO_2 浸出;当氢氟酸活度为2时,溶液温度要高于445 K(172℃)才能保证不被 SiO_2 浸出;当氢氟酸活度为4 mol/L,所需的临界温度超过了500 K。

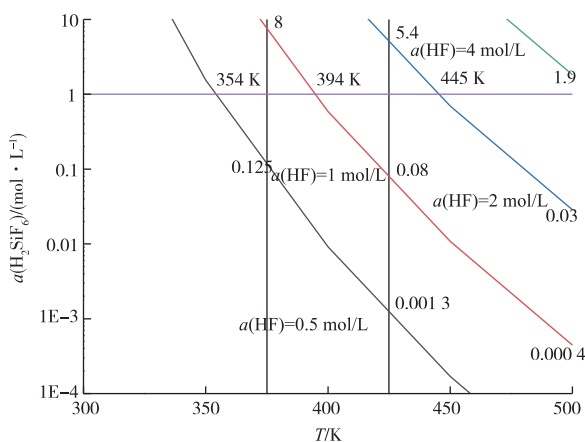


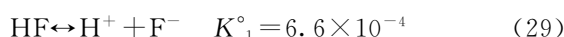
图7 不同温度、氢氟酸活度及氟硅酸活度关系图

Fig. 7 Relationship between different temperatures, hydrofluoric acid activity and fluorosilicic acid activity

分析可知,当温度为373 K(100℃),当HF活度为0.5 mol/L时,氟硅酸活度只要大于0.125 mol/L即可,但是HF活度提高到1时,氟硅酸的活度迅速提高到8 mol/L,如果HF活度继续提高,就已超过了可操作范围;温度提高到423 K(150℃),对于HF活度为1 mol/L时,氟硅酸活度从8 mol/L迅速下降到0.08 mol/L,即使HF活度提高到2 mol/L,氟硅酸活度需要5.4 mol/L;如果温度提高到500 K(223℃),即使氢氟酸的活度为4 mol/L,氟硅酸的活度也就需要1.9 mol/L。

因此可知,温度对抑制 SiO_2 浸出尤为重要,且氢氟酸浓度也是重要参数。而浓度和活度是存在差异的,当正常生产或试验,溶液获得的是浓度,因此要转换到活度,才能进行热力学数据计算。

氢氟酸和氟硅酸的理化性能差异对抑制氢氟酸与 SiO_2 有利。而氢氟酸由于HF中氢键的影响,HF溶于水属于弱酸。



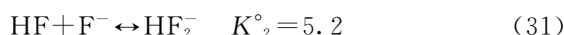
假定HF的原始浓度为 c mol/L, H^+ 、 F^- 均为 x mol/L,则

$$K_1^\circ = \frac{x^2}{c-x}$$

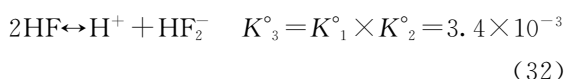
氢氟酸的解离度 φ 为:

$$\varphi = \frac{x}{c} \times 100\% \quad (30)$$

浓度低时形成氢键具有弱酸性,浓度为0.1 mol/L的氢氟酸的解离度约8%。对于弱酸来说,浓度越高,解离率越低,但氢氟酸不遵循这个规律。因为在较浓的氢氟酸溶液中,一部分 F^- 与HF分子按照下列式子结合:



由于该反应存在,使得 F^- 离子浓度降低,从而有利于HF的解离。将这两个式子相加可得:



可见, K_3° 要大于 K_1° ,此时:

$$K_3^\circ = \frac{x^2}{(c-2x)^2} \quad (33)$$

化简可得:

$$x = \frac{\sqrt{K_3^\circ}}{1 + 2\sqrt{K_3^\circ}} \times c \quad (34)$$

高浓度时氢氟酸的解离度 φ 为

$$\varphi = \frac{2x}{c} \times 100\% = \frac{2\sqrt{K_3^\circ}}{1 + 2\sqrt{K_3^\circ}} \times 100\% \quad (35)$$

氢氟酸浓度高时,解离率几乎为定值。当 $c = 5$ mol/L时, $x = 0.26$ mol/L, $\varphi = 10.4\%$,相比稀酸时的解离率,当下的解离率更强,同时离子浓度达到0.26 mol/L,属于强酸范畴。

由此可见,对于高浓度的氢氟酸,解离率约10.4%,对于稀溶液,解离率约8%。基于此,按照解离率为10%进行估算,即:

$$a_{\text{HF}} \approx 0.1c_{\text{HF}} \quad (36)$$

因此,当图7中活度为1 mol/L时,HF在溶液中的质量浓度为20%。

氟硅酸是一种配位酸,络离子氟硅酸根(SiF_6^{2-})很稳定,六个 F^- 的存在以及非常对称的结构,不但可以使负电荷实现更好的分散,还可以使氟硅酸更好地释放出氢离子。根据强电解质浓度和 pH 之间的关系,结合图 8 中一价强电解质浓度和解离率的关系,当浓度为 0.03 mol/L 时, $\text{pH}=1.6$, 解离率达到 84%。此时,酸性与硝酸的解离率(90%)相近,高于硫酸的解离率(60%)。参照硝酸溶液,当浓度为 0.1 mol/L 时,解离率约为 73%;当浓度为 0.5 mol/L 时,解离率降为 60%。

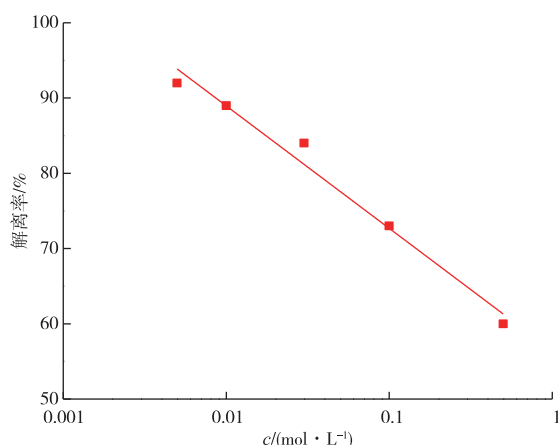


图 8 一价强电解质解离率与浓度关系

Fig. 8 Relationship between dissociation rate and concentration of monovalent strong electrolyte

根据式(37),估算 $c=1$ mol/L 时,解离率 φ 约为 58.5%。

$$\varphi = 58.5 - 15.2 \lg c \quad (37)$$

因此,在氢氟酸浸出 SiO_2 过程,由于 HF 的解离率只有 10%,而氟硅酸的解离率在 50%~90%内波动,这样实际抑制 SiO_2 浸出条件要优于图 7 所示的热力学条件。

进一步以浓度为标准,绘制不同温度、氢氟酸浓度以及氟硅酸活度的关系图(图 9),由此可知,当氢氟酸摩尔浓度为 16 mol/L,约相当于质量浓度为 30%的氢氟酸。如果溶液温度控制在 423 K(150 °C),临界氟硅酸活度约为 1.36 mol/L,利用 $100a = c(58.5 - 15.2 \lg c)$,可得 $c=2.6$ mol/L,约 37%的质量浓度。这个条件实际操作是苛刻的。

当提高温度时,假设溶液温度为 473 K(200 °C),临界氢氟酸活度为 0.04 mol/L,计算得到 $c=0.05$ mol/L,约 0.7%的质量浓度,这个氟硅酸浓度是可行的。当不提高温度时,氢氟酸浓度从 16 mol/L 降低到 8 mol/L,虽然仅降低了 50%,但临界氟硅酸活度从 1.36 mol/L 迅速降低到 0.02 mol/L。当在

150 °C 条件下操作时,体系真实压力已达到 0.5 MPa,此时可看为中压反应器;如果想选择低压操作,需要温度控制到 100 °C 以下。以 100 °C 计算,如果氢氟酸浓度为 8 mol/L,对应的氟硅酸活度达到 2.2 mol/L,此时氟硅酸活度偏高,需要降低氢氟酸浓度。如果氢氟酸浓度降低到 4 mol/L,则体系中氟硅酸活度为 0.03 mol/L(质量浓度 0.5%)时,此时, SiO_2 与氢氟酸不再继续反应。

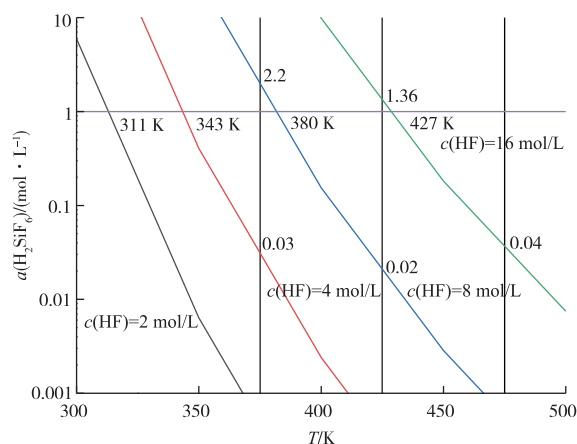


图 9 不同温度、氢氟酸浓度及氟硅酸活度关系图

Fig. 9 Relationship between different temperatures, hydrofluoric acid concentration and fluorosilicic acid activity

因此,通过调节溶液温度、HF 浓度和人为添加氟硅酸,可抑制铍矿中 SiO_2 与氢氟酸反应。

4 结论

1) 铍矿氧化物杂质中的三价氧化物 Al_2O_3 和 Fe_2O_3 都能被氢氟酸浸出,其中, Al_2O_3 的浸出能力比 Fe_2O_3 的强,两者在转变为氟化物后,溶解度都很低,将会以沉淀形式沉淀。

2) 铍矿氧化物杂质中的二价氧化物,无论是碱土氧化物 MgO 和 CaO 以及原矿中的 BeO ,还是过渡金属氧化物 MnO ,都可以和氢氟酸发生反应,但碱土金属氧化物的被浸出能力更强,在反应变为氟化物后,除原矿中的 BeO 具有很高的溶解性外,其他氟化物都以沉淀物的形式沉淀,用氢氟酸就可实现铍与镁/钙的分离。

3) 与铍矿密切相关的几种二元复合氧化物,如 $2\text{BeO} \cdot \text{SiO}_2$ 、 $3\text{BeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 、 $\text{BeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ 、 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 等,都可以和氢氟酸发生反应,当以 1 mol HF 为基准解析时, $3\text{BeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 反应的自由能最小,当以 12 mol HF 为基准解析

时, $2\text{BeO} \cdot \text{SiO}_2$ 反应的自由能最小。

4) 绿柱石及经过高温调整后的几种相关三元复合氧化物, 如 $\text{CaO} \cdot 3\text{BeO} \cdot 2\text{SiO}_2$ 、 $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ 、 $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ 等, 都可以和氢氟酸反应, 其中, $\text{CaO} \cdot 3\text{BeO} \cdot 2\text{SiO}_2$ 的被浸出能力最强, 绿柱石相次之, $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ 相对较弱。

5) SiO_2 作为减少氢氟酸消耗的最重要环节, 溶液温度、HF 浓度和氟硅酸浓度是影响 SiO_2 浸出的重要参数, 通过调节溶液温度、HF 浓度和人为添加氟硅酸, 可以抑制铍矿中 SiO_2 与氢氟酸反应。

参考文献

- [1] SPEER W, ES-SAID O S. Applications of an aluminum-beryllium composite for structural aerospace components[J]. Engineering Failure Analysis, 2004, 11(6): 895-902.
- [2] 钟景明, 李志年, 王战宏, 等. 惯性器件用铍材研究及其应用进展[J]. 粉末冶金工业, 2018, 28(1): 1-6.
ZHONG J M, LI Z N, WANG Z H, et al. Progress in research and application of beryllium materials used in inertial guidance instrument [J]. Powder Metallurgy Industry, 2018, 28(1): 1-6.
- [3] ANON S. Be-Al alloy show promise for spacecraft component[J]. Journal of Failure Analysis and Prevention, 2004, 4(2): 31-32.
- [4] FLOYD D R, LOWE J N. Beryllium science and technology; volume 2[M]. New York: Plenum Press, 1979.
- [5] TRUEMAN D L, SABEY P. Critical metals handbook[M]. Oxford: John Wiley & Sons, 2013.
- [6] 许秀婷, 教镇渤, 海国泉, 等. 铍矿产业发展现状[J]. 新疆有色金属, 2021, 44(1): 4-8.
XU X T, JIAO Z B, HAI G Q, et al. Development status of beryllium industry [J]. Xinjiang Nonferrous Metals, 2021, 44(1): 4-8.
- [7] 朱薇, 刘志强, 陈怀杰, 从某低品位稀有、稀土复合矿浸出液中萃取铍的实验研究[J]. 材料研究与应用, 2010, 4(4): 387-390.
ZHU W, LIU Z Q, CHEN H J. Study on beryllium extraction from leaching solution with low-grade rare metal and rare earth complex mineral [J]. Material Research and Application, 2010, 4(4): 387-390.
- [8] BORSUK A N, AMELINA G N, ZHERIN I I. Study of the thermal method for removing fluorine from products of sulfuric acid leaching of beryllium ores at UMP JSC[J]. Procedia Chemistry, 2014(11): 113-118.
- [9] BELLAMY R G, HILL N A. Extraction and metallurgy of uranium, thorium and beryllium[M]. Oxford: Pergamon Press Ltd., 1963.
- [10] 符剑刚, 蒋进光, 李爱民, 等. 从含铍矿石中提取铍的研究现状[J]. 稀有金属与硬质合金, 2009, 37(1): 40-44.
FU J G, JIANG J G, LI A M, et al. The latest development of beryllium extraction from beryllium-containing ore[J]. Rare Metals and Cemented Carbides, 2009, 37(1): 40-44.
- [11] 李中. 铍矿石的浸出及回收工艺试验研究[D]. 衡阳: 南华大学, 2015.
LI Z. Study on the experimental of beryllium ore leaching and recovery process [D]. Hengyang: University of South China, 2015.
- [12] 肖超, 李婕, 吴海国. 硫酸法提取铍工艺中铝杂质分离的研究现状[J]. 稀有金属与硬质合金, 2013, 41(3): 8-10, 27.
XIAO C, LI J, WU H G. The latest research on the aluminum separation during beryllium extraction with sulfuric acid [J]. Rare Metals and Cemented Carbide, 2013, 41(3): 8-10, 27.
- [13] 李卫. 高氟铍矿石的冶炼工艺研究[D]. 长沙: 中南大学, 2003.
LI W. Smelting process of high fluorine beryllium ore [D]. Changsha: Central South University, 2003.
- [14] ROKADE M D, DHADKE P M. The extraction chromatographic separation of beryllium from aluminium with trioctylphosphine oxide [J]. Indian Journal of Chemistry, Section A. Inorganic, Physical, Theoretical & Analytical, 2001, 40A(11): 1243-1246.
- [15] 郭培民, 赵沛. 冶金资源高效利用[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2012.
GUO P M, ZHAO P. Efficient utilization of metallurgical resources [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2012.
- [16] 刘光启, 马连湘, 项曙光. 化学化工特性数据手册: 无机卷[M]. 北京: 化学工业出版社, 2013.
LIU G Q, MA L X, XIANG S G. Handbook of chemical properties data: inorganic volume [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2013.
- [17] 迪安. 兰氏化学手册[M]. 北京: 科学出版社, 2003.
DEAN J A. Lancet's handbook of chemistry [M]. Beijing: Science Press, 2003.
- [18] 乔芝郁. 稀有金属手册: 下册[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1992.
QIAO Z Y. Rare metals handbook: volume 2 [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1992.
- [19] 贾耀卿. 常用金属材料手册[M]. 2版. 北京: 中国标准出版社, 2007.
JIA Y Q. Handbook of commonly used metal materials [M]. 2nd ed. Beijing: Standards Press of China, 2007.
- [20] 中国有色金属工业协会专家委员会. 中国铍业[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2015.
Expert Committee of China Nonferrous Metal Industry Association. Beryllium industry in China [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2015.