

ПОЛУЧЕНИЕ БЕРИЛЛИЕВЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ЯДЕРНОЙ И ТЕРМОЯДЕРНОЙ ЭНЕРГЕТИКИ ИЗ БЕРИЛЛИЙСОДЕРЖАЩИХ ОТХОДОВ

*В.Е. Матясова, М.Л. Коцарь, С.Л. Кочубеева, В.И. Никонов
ОАО ВНИИХТ, Москва, Россия*

E-mail: kotsar@vniht.ru, факс +7(499)324-54-41

Изложены результаты экспериментальных исследований процессов переработки бериллийсодержащих отходов с получением бериллиевых материалов, которые находят применение в ядерной и термоядерной энергетике: оксида бериллия, фторбериллата аммония, фторида бериллия и металлического бериллия. Приведены режимы растворения отходов, способы очистки растворов от примесей и их последующей переработки. Особое внимание уделено качеству бериллиевых материалов и экологической безопасности используемых методов их получения.

Бериллий занимает особое место в атомной энергетике, так как этот металл является неотъемлемой частью многих реакторов и тепловыделяющих элементов. Бериллию свойственны значительная радиационная стойкость, сохраняющаяся при очень высокой температуре, малое сечение захвата нейтронов и большое сечение их рассеяния. Рассеивая нейтроны, он изменяет направление их движения, возвращает в активную зону реактора, противодействует утечке и замедляет их скорость до величин, при которых цепная реакция протекает более эффективно. Из всех твердых материалов бериллий считается лучшим замедлителем нейтронов [1]. В атомных реакторах из бериллия изготавливают отражатели нейтронов, его используют и как замедлитель нейтронов. В смесях с некоторыми α -радиоактивными нуклидами бериллий используют в ампульных нейтронных источниках [2].

Благодаря бериллию возможна работа реакторов на быстрых нейтронах и эксперименты по получению управляемой термоядерной энергии – энергетике завтрашнего дня. Это единственный природный материал, способный поддерживать термоядерную реакцию, не загрязняя высокотемпературную плазму, в которой она протекает [3].

В настоящее время российские атомщики вместе со своими зарубежными коллегами создают самую сложную технологическую цепочку – интернациональный термоядерный экспериментальный реактор (ИТЭР) – ворота в термоядерную энергетику, через которые мир должен пройти. Это будет мощный, надежный и безопасный источник энергии.

В соответствии с проектом термоядерного экспериментального реактора, первая стенка вместе с лимитером площадью 680 м² будет покрыта слоем бериллия толщиной 10 мм и общей массой 13 т [3]. Кроме того, бериллий планируется использовать в бланкете термоядерных реакторов для размножения нейтронов, необходимых при получении термоядерного топлива – трития. Нарботка трития выполняется путём бомбардировки нейтронами изотопа лития-6, входящего в состав бланкетных

модулей термоядерных установок. Для размножения нейтронов используют бериллий. Одним из лучших бланкетных материалов признан фторбериллат лития (Li₂BeF₄) [4].

Оксид бериллия служит высокотеплопроводным, высокотемпературным изолятором и огнеупорным материалом [5]. Кроме того, наряду с металлическим бериллием он используется в атомной технике как эффективный замедлитель и отражатель нейтронов. Замедлители и отражатели из бериллия и его оксида позволяют намного уменьшить размеры активной зоны реакторов, увеличить рабочую температуру и эффективнее использовать ядерное топливо. Поэтому, несмотря на высокую стоимость бериллия, его использование считают экономически оправданным, особенно в небольших энергетических реакторах для самолётов и морских судов. Оксид бериллия в смеси с оксидом урана применяется также в качестве эффективного ядерного топлива [6].

Фторид бериллия в сплаве с фторидом лития используется как теплоноситель и растворитель солей урана, плутония, тория в высокотемпературных жидкосольевых атомных реакторах [7]. Фторид бериллия используют также для варки фторобериллатных стекол, применяемых для регулирования небольших потоков нейтронов. Самый технологичный и качественный состав такого стекла: (BeF₂ – 60 %, PuF₄ – 4 %, AlF₃ – 10 %, MgF₂ – 10 %, CaF₂ – 16 %) [8].

При проведении сварочных работ используется очищающий флюс, основным компонентом которого является фторид бериллия. Он защищает металл от влияния кислорода и азота воздуха, предотвращает образование оксидных включений, обеспечивает растворение всплывающих из металла неметаллических включений и минимальные потери на испарение [9]. Фторид бериллия используется также при восстановительной плавке бериллия как покровно-рафинирующий флюс [10].

В связи с отсутствием в РФ предприятия по переработке рудного бериллиевого сырья источниками бериллия и его соединений являются импорт, переработка вторичного бериллия, а также накопленные и вновь образующиеся

технологические отходы производства бериллийсодержащих материалов и изделий из них.

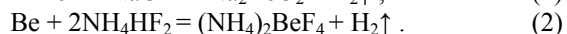
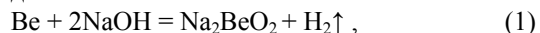
Необходимость вовлечения в переработку бериллийсодержащих материалов определяется двумя причинами:

– экономическими – стоимость килограмма металлического бериллия в настоящее время варьируется от 500 до 1000 долларов (США), кроме того, приведение отходов в биологически неактивное состояние и их последующее захоронение является процедурой весьма затратной;

– экологическими – предельно допустимый уровень концентрации бериллия и его соединений в воде водоёмов равен $2 \cdot 10^{-4}$ мг/дм³, а в атмосферном воздухе – $1 \cdot 10^{-5}$ мг/м³ [11].

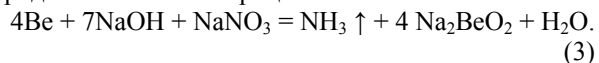
Для вовлечения в переработку вторичного бериллия и бериллийсодержащих отходов проведён цикл исследований, направленный на разработку технологий безопасного растворения отходов, получения гидроксида и оксида, фторида и металлического бериллия высокого качества.

В литературе широко описаны методы растворения бериллия в различных средах: растворах щелочей, кислот, фторидных солей [12]. Недостатком этих методов является высокая пожаровзрывоопасность, связанная с выделением водорода:



В основе электрохимического растворения лежит метод анодного растворения металла [13]. В качестве электролита используют растворы сульфатов натрия или аммония. Недостатком данного способа является значительное выделение аммиака в процессе электролиза и последующего кипячения раствора, большой расход электроэнергии, а также низкая производительность процесса.

Защищён патентом РФ [14] способ растворения отходов бериллия в щелочном растворе с концентрацией 300 г/дм³ при температуре 85...110 °С в присутствии нитрата натрия или калия, взятых с большим избытком (120...150 % от стехиометрически необходимого по реакции образования газообразного аммиака), при продолжительности процесса 4 ч:



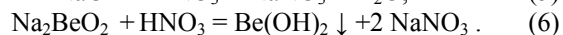
Выделение гидроксида бериллия осуществляют методом гидролиза бериллата натрия при его разбавлении до концентрации 30 г/л NaOH и кипячении:



После отделения гидроксида бериллия фильтрованием маточный раствор выпаривают с 30 до ~300 г/дм³ NaOH с целью концентрирования раствора щелочи и возвращения его на растворение новой партии отходов.

Указанный выше способ был усовершенствован за счёт введения нового реагента – азотной кислоты, которая нейтрализует избыток щелочи и бериллата натрия. В процессе нейтрализации образуется

нитрат натрия и кристаллический гидроксид бериллия, который выпадает в осадок:



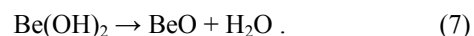
После отделения гидроксида бериллия фильтрованием раствор выпаривают с получением нитрата натрия. Часть полученного NaNO₃ в количестве 105...115 % от стехиометрии по реакции (3), что соответствует 0,26...0,29 моль/моль бериллия, направляют в «голову» процесса на растворение следующей партии отходов, остальной нитрат натрия может быть реализован как побочный товарный продукт. Натрий азотнокислый широко применяют в металлургической промышленности как компонент шихты закалочных ванн при обработке режущего инструмента, в производстве стекла и сельском хозяйстве (азотное удобрение). Данный способ обеспечивает безопасное растворение отходов бериллия, снижение расхода NaOH и NaNO₃, существенное сокращение энергопотребления за счёт исключения операции выпаривания разбавленных щелочных растворов, снижает степень обводнения процесса растворения отходов бериллия ~ в 3 раза.

При получении оксида бериллия ядерной чистоты особое внимание уделяют чистоте исходного продукта (гидроксида бериллия), подбору материалов для аппаратуры, защите аппаратов от пыли и чистоте используемой воды. Всю воду, применяемую в процессах очистки, подвергают деминерализации на ионообменниках (катионитах и анионитах); содержание бора в такой воде в сто раз ниже, чем в обычной воде и в двадцать раз ниже, чем в дистиллированной (около 100 мкг/дм³).

Повышенное содержание примесей в оксиде бериллия приводит к снижению теплопроводности изделий, увеличению диэлектрических потерь, снижению их механической прочности и коррозионной стойкости в парах агрессивных металлов [15]. Эти явления объясняются тем, что в процессе обжига изделий примеси сегрегируются с образованием межкристаллических соединений на границе зёрен оксида бериллия, что резко снижает его уникальные свойства [16].

Известно, что карбонат натрия и каустик являются хорошими плавнями [17]. Поэтому введение их в порошок оксида и последующий процесс термической обработки создают благоприятные условия для связывания элементов примесей в соединения типа растворимого стекла. Этот принцип был использован при разработке технологии получения оксида бериллия высокой чистоты.

В начальной стадии гидроксид бериллия обезвоживают, затем нагревают до температуры 550 °С:

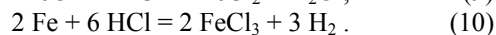
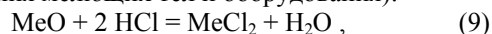


Для перевода примесей в кислоторастворимые соединения порошок смешивают с раствором соды (концентрацией 110 г/дм³). Полученную при этом пресс-массу брикетируют, затем прокаливают в печи при постепенном повышении температуры до 1200 °С.

В процессе прокаливания происходит рост зерна и образование растворимых в кислоте (HCl) соединений примесей:



Для получения порошка необходимой чистоты прокаленные брикеты подвергают мокрому измельчению до крупности 0,15 мм и проводят химическую очистку раствором соляной кислоты (концентрацией 30...50 г/дм³) при соотношении г : ж = 1 : 4...6, температуре 40...60 °С в течение двух часов. При этом происходит растворение оксидов примесей (сопутствующих и привнесенных от истирания мелющих тел и оборудования):



После выщелачивания примесей раствор отделяют, а оксид бериллия многократно (5–6 стадий) промывают. Сушку оксида бериллия проводят при температуре 500...600 °С в течение 12 ч.

Полученный порошок оксида бериллия должен отвечать следующим требованиям:

– содержание BeO ≥ 99,5 %;

– сумма оксидов примесей (Mn, Ni, Fe, Ca, Si, Mg, Cu, Al, Zn, Cr, Na) ≤ 0,5 %.

Для сорта ядерной чистоты насыпная плотность должна быть не менее 1,2...1,4 г/см³, борный коэффициент не должен превышать 5 ppm. Содержание примесей в порошке оксида бериллия приведено в табл. 1.

Таблица 1

Содержание примесей в порошке оксида бериллия

Массовая доля примесей, % не более													
B	Cd	Li	Mn	Ni	Fe	Ca	Si	Mg	Cu	Al	Zn	Cr	Na
1·10 ⁻⁴	1,5·10 ⁻⁴	7·10 ⁻⁴	3,6·10 ⁻³	3,6·10 ⁻²	6·10 ⁻²	5·10 ⁻²	6·10 ⁻²	6·10 ⁻²	3,6·10 ⁻³	1·10 ⁻¹	3,6·10 ⁻²	9·10 ⁻³	3,6·10 ⁻²

Использование металлического бериллия и фторида бериллия в атомной и термоядерной энергетике предъявляет особые требования к уровню их качества, которое во многом определяется чистотой исходного продукта – кристаллов фторбериллата аммония (ФБА).

Одним из направлений получения кристаллов ФБА высокой чистоты является метод кристаллизации, при котором достигается многократный эффект очистки от разнообразных примесей. Изучение поведения ряда примесей в процессе кристаллизации ФБА позволило установить зависимость коэффициента разделения от мольного отношения фтора к бериллию (м.о. F/Be) в интервале значений 4,0...5,0. Было определено, что в присутствии натрия значение коэффициента разделения примесей резко увеличивается за счёт выделения в кристаллы малорастворимых соединений типа криолитов, в

частности железа, алюминия, хрома. В источнике [18] приведены данные по чрезвычайно резкому снижению растворимости алюминиевого криолита в присутствии ионов натрия (произведение растворимостей (ПР) криолита Na₃AlF₆ составляет 5,6·10⁻¹⁷). Этот факт был использован при разработке способа получения кристаллов ФБА высокой чистоты в режиме кристаллизация – перекристаллизация путём искусственного введения некоторого количества ионов натрия в исходный раствор перед кристаллизацией. В литературе метод введения определённых добавок в раствор перед кристаллизацией классифицируется как метод изменения состава микропримесей и считается одним из наиболее перспективных при глубокой очистке веществ [19]. Характеристика исходного раствора ФБА приведена в табл. 2.

Таблица 2

Характеристика исходного раствора ФБА

Содержание Be, г/дм ³	М. о. F/Be	Концентрация примесей в растворе, г/дм ³							
		Fe	Al	Cr	Mn	Mg	Cu	Ni	Si
17,4	4,2	0,36	0,08	0,03	0,002	0,002	0,003	0,006	0,4

Изменение состава микропримесей производят путём введения в раствор ФБА небольшого количества специально выбранных комплексообразующих реагентов [20]. В нашем случае роль комплексообразователя выполняет натрий, который образует с рядом примесей устойчивые комплексные соединения. Натрий вводят в виде определённого (расчётного) количества карбоната натрия. Затем приготовленный раствор корректируют по м.о. F/Be с четырех до значения 4,5...5,0 добавлением плавиковой кислоты и аммиака, после чего раствор выпаривают. Корректирование раствора по м.о. F/Be перед выпариванием необходимо для повышения выхода бериллия в кристаллы (за счёт «высаливающего» действия NH₄F) и соответственно

снижения содержания бериллия в маточном растворе, поступающем в оборот.

Маточник отделяют фильтрованием, а полученные первичные кристаллы растворяют в дистиллированной воде. Выделившийся при этом нерастворимый осадок примесей (криолитов) отфильтровывают. После повторного корректирования м.о. F/Be до значения 4,5...5 раствор ФБА вновь выпаривают. Вторичные (перекристаллизованные) кристаллы ФБА после отделения от маточного раствора промывают, высушивают и анализируют на содержание бериллия и примесей.

В результате выполненных исследований был определён оптимальный режим проведения процесса:

– добавка соды в исходный раствор ФБА – 0,005 моль/моль Ве;
 – мольное отношение фтора к бериллию – 4,5...5,0;
 – значение рН раствора перед выпариванием – 5...6;

– степень выпаривания раствора ~ 90 %.
 Качество полученных кристаллов показано в табл. 3. Здесь же для сравнения приведены результаты экспериментов без добавления соды.

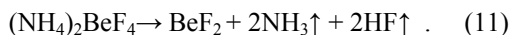
Таблица 3

Химический состав кристаллов ФБА

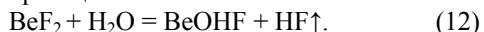
Добавка соды, моль/моль Ве	Режим кристаллизации	Ве, мас. %	Массовая доля, % к бериллию							Сумма примесей, мас. % к Ве
			Fe	Al	Mn	Cr	Cu	Ni	Si	
0	Первичн. кристаллы	7,10	0,05	0,02	0,013	0,04	0,01	0,01	0,008	0,151
	Вторичн. кристаллы	7,29	0,03	0,015	0,009	0,03	0,01	0,01	0,006	0,11
0,005	Первичн. кристаллы	7,0	0,06	0,03	0,015	0,04	0,01	0,01	0,009	0,174
	Вторичн. кристаллы (предложен.)	7,43	0,01	0,003	0,003	0,008	< 0,01	< 0,01	0,004	< 0,048

Как видно из таблицы, предложенный способ получения кристаллов ФБА с введением небольшого количества соды в исходный раствор в режиме кристаллизация – перекристаллизация обеспечивает снижение содержания суммы лимитируемых примесей в кристаллах более чем в 3 раза. Из более чистых растворов ФБА получают соответственно более чистый фторид бериллия.

В промышленном масштабе фторид бериллия получают разложением кристаллов фторбериллата аммония при температуре 900...950 °С по реакции [21]:



Применительно к отходам металлического бериллия фторид бериллия можно получать из растворов BeF_2 путём их выпаривания, минуя операцию получения кристаллов ФБА. Однако качественный фторид бериллия без примеси оксифторида бериллия простым выпариванием получить нельзя. Известно [22], что фторид бериллия в водных растворах частично гидролизован, так как присутствующая в продуктах реакции вода приводит к образованию оксифторида бериллия по реакции:



Выпаривание раствора BeF_2 в обычных условиях приводит к получению фторида бериллия с содержанием оксифторида бериллия до 10 % (к бериллию). При этом снижается плотность BeF_2 с 2,0 до 0,02 г/см³ – результат полиморфного превращения фторида бериллия [23], которое сопровождается режимом увеличением объёма (объёмный эффект со знаком «+») так называемым явлением «распухания». При использовании фторида бериллия с низкой плотностью в процессе восстановительной плавки бериллия снижается коэффициент заполнения печи, повышается вынос BeF_2 в систему газоочистки. Кроме того, оксифторид бериллия повышает вязкость расплава,

что препятствует качественному разделению фаз. Это, в свою очередь, приводит к уменьшению выхода бериллия в слиток, увеличивая его оборот, и снижению технико-экономических показателей процесса получения металла за счёт повышения расхода энергоресурсов, материалов, реагентов, обводнения системы и т.д.

Исходный раствор фторида бериллия получают растворением отходов металлического бериллия в плавиковой кислоте. Концентрация бериллия в исходном растворе составляет ~ 80 г/дм³, м.о. F/Ве = 2. В подготовленный раствор вносят добавку фторида аммония в количестве, обеспечивающем получение м.о. F/Ве = 2,06...2,18. Фторид аммония в присутствии плавиковой кислоты переходит в более устойчивое соединение – бифторид аммония (NH_4HF_2), который в процессе выпаривания играет роль аккумулятора HF, подавляет гидролиз фторида бериллия за счёт смещения реакции (12) влево.

Выпаривание подготовленного раствора проводят под вакуумом при остаточном давлении 360...460 мм рт. ст., температуре 360...380 °С в течение 1,5 ч. При этих условиях обеспечивается максимальное удаление влаги и продуктов реакции. После выпаривания образуется порошок с насыпной плотностью ~ 0,9 г/см³. Порошок нагревают до 900 °С и выдерживают при этой температуре в течение 5...7 мин до расплавления материала. В результате получают плавный фторид бериллия требуемого качества: содержание бериллия ≥ 19 %, плотность – 2 г/см³, содержание оксифторида бериллия < 0,3 % (к бериллию). Результаты исследований приведены в табл. 4. Для сравнения показаны данные по выпариванию раствора фторида бериллия (в сопоставимых условиях) без добавления фторида аммония.

Таблица 4

Результаты исследований получения фторида бериллия методом выпаривания растворов фторида бериллия

Но- мер опыта	Добавлено в исходный раствор NH ₄ F		Темпера- тура вы- парива- ния, °С	Время выпарива- ния, ч	Насыпная плотность порошка, г/см ³	Содержание во фториде бериллия		Объемный эффект распухания BeF ₂ , % от теоретич.
	грамм на 50 мл	моль/ моль F/Be				Be, мас. %	BeOHF, % к Be	
1	0	0	220	7	0,50	18,2	5,7	+800
2	1,0	0,06			0,52	17,9	1,42	+200
3	2,0	0,12			0,53	17,2	0,76	+200
4	3,0	0,18			0,6	16,3	0,59	отсутствует
5	0	0	250	4,0	0,43	18,2	5,6	+700
6	1,0	0,06			0,46	17,5	1,22	+200
7	2,0	0,12			0,50	17,0	1,15	+200
8	3,0	0,18			0,52	16,4	1,00	отсутствует
9	0	0	320	3,0	0,36	18,2	5,5	+800
10	1,0	0,06			0,48	18,1	0,54	отсутствует
11	2,0	0,12			0,52	17,6	0,48	отсутствует
12	3,0	0,18			0,56	16,9	0,42	отсутствует
13	0	0	360	2,0	0,39	18,2	5,6	+700
14	1,0	0,06			0,75	19,1	0,25	отсутствует
15	2,0	0,12			0,81	19,0	0,20	отсутствует
16	3,0	0,18			0,89	18,9	0,18	отсутствует
17	0	0	375	1,0	0,38	18,1	5,7	+800
18	1,0	0,06			0,89	19,1	0,23	отсутствует
19	2,0	0,12			0,90	19,0	0,20	отсутствует
20	3,0	0,18			0,90	19,1	0,20	отсутствует
21	0	0	400	40 мин	0,31	18,2	5,8	+700
22	1,0	0,6			0,79	19,0	0,20	отсутствует
23	2,0	0,12			0,87	18,9	0,19	отсутствует
24	3,0	0,18			0,89	18,8	0,20	отсутствует

Из данных табл. 4 следует, что предложенный режим получения фторида бериллия из раствора с м.о. F/Be = 2,06...2,18 с последующим выпариванием раствора под разрежением при температуре 360...380 °С в течение ~ 1,5 ч, плавлением получен-

ного порошка при 900 °С (опыты №14–16 и 18–20) обеспечивает получение фторида бериллия, пригодного для получения металлического бериллия магнитермическим способом (табл. 5).

Таблица 5

Химический состав фторида бериллия

Мас. доля, % Be	Массовая доля, % к Be					
	Al	Mn	Fe	Cr	Ni	Cu
≥ 18,5	≤ 0,015	≤ 0,01	≤ 0,05	≤ 0,01	≤ 0,01	≤ 0,01

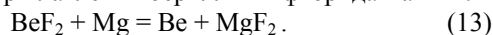
Для восстановления фторида бериллия применимы все обычные металлы-восстановители, что подтверждается термодинамическими характеристиками соответствующих реакций (табл. 6). Фторид бериллия ($T_{\text{кип}} = 1327^\circ\text{C}$) позволяет вести процесс с получением расплавленного бериллия, образующего корольки металла. Из восстановителей наиболее подходит

магний, так как щелочные металлы (например натрий) обладают низкой температурой кипения, кроме того, в процессе восстановления образуется соединение $\text{NaF}\cdot\text{BeF}_2$, которое далее не восстанавливается натрием, что существенно снижает выход бериллия. Магний дешевле кальция, и его расход на 1 кг бериллия меньше в связи с его меньшей атомной массой.

Изменение энергии Гиббса некоторых реакций восстановления окисла, хлорида и фторида бериллия

Реакция	Изменение энергии Гиббса, кДж/моль при температуре, К		
	298	1000	2000
$\text{BeO} + \text{H}_2 = \text{Be} + \text{H}_2\text{O}$	+360,0	+334,1	+292,1
$\text{BeO} + \text{C} = \text{Be} + \text{CO}$	–	+294,0	–
$\text{BeO} + 2\text{Na} = \text{Be} + \text{Na}_2\text{O}$	+214,3	+208,0	–
$\text{BeO} + \text{Mg} = \text{Be} + \text{MgO}$	+17,2	+23,3	+96,5
$\text{BeO} + \text{Ca} = \text{Be} + \text{CaO}$	+15,9	-13,0	+16,3
$\text{BeCl}_2 + \text{H}_2 = \text{Be} + 2 \text{HCl}$	+245,9	+145,4	+100,3
$\text{BeCl}_2 + 2 \text{Na} = \text{Be} + 2 \text{NaCl}$	-338,5	-285,2	-85,6
$\text{BeCl}_2 + \text{Mg} = \text{Be} + \text{MgCl}_2$	-157,5	-138,6	-34,8
$\text{BeCl}_2 + \text{Ca} = \text{Be} + \text{CaCl}_2$	-318,1	-306,3	-234,9
$\text{BeF}_2 + \text{H}_2 = \text{Be} + 2 \text{HF}$	+360,1	+251,1	+628,3
$\text{BeF}_2 + 2 \text{Na} = \text{Be} + 2 \text{NaF}$	-179,8	-572,5	–
$\text{BeF}_2 + \text{Mg} = \text{Be} + \text{MgF}_2$	-137,4	-118,5	–
$\text{BeF}_2 + \text{Ca} = \text{Be} + \text{CaF}_2$	-260,1	–	–

Наиболее распространенный метод получения металлического бериллия – магнетермическое восстановление фторида бериллия [24]. Реакция восстановления фторида бериллия магнием протекает быстро, уже при температуре около 900 °С, однако для разделения продуктов реакции они должны быть нагреты до 1300 °С, т. е. выше температур плавления бериллия и фторида магния:



Восстановление ведут в графитовых тиглях, нагреваемых в индукционных печах. В процессе восстановления (при температуре 1300...1350 °С и продолжительности 3...3,5 ч) выделяется большое количество тепла, которое идет на испарение магния, что создает возможность для выброса материала из зоны реакции. Указанные осложнения устраняют добавлением флюсов, на плавление которых это тепло и расходуется. Наиболее целесообразным оказалось использование в качестве флюса BeF_2 , что исключает загрязнение металла посторонними добавками. Фторид бериллия образует с MgF_2 жидкоплавкий шлак, растворяющий с поверхности частичек восстановленного металла оксид бериллия. Плотность шлака больше плотности бериллия, вследствие чего последний всплывает на поверхность ванны.

Осуществлению реакции предшествует тщательное перемешивание шихты. Важно, чтобы фторид бериллия не содержал оксида или оксифторида, так как любой из них может вызвать побочные реакции, снизить количество выделяющегося тепла и ухудшить условия разделения продуктов плавки. Восстановленный металл содержит ~97 % бериллия, а также некоторое количество шлака и непрореагировавшего магния. Суммарное

извлечение бериллия в процессе восстановления – 96 %.

Существенное влияние на ход и результаты процесса оказывают форма и размер кусков исходных материалов, поскольку необходимо получить однородную смесь компонентов. Проводились исследования по исключению операции механического дробления пылящего и токсичного фторида бериллия. Известно большое количество технологических схем гранулирования металлических расплавов: газоструйное и жидкостное распыление, центробежное диспергирование, дискретная экстракция и ряд других с охлаждением в жидкости. Однако применение этих методов для фторида бериллия оказалось непригодным из-за специфических свойств его расплава: высокой теплоемкости и широкого температурного интервала затвердевания, повышенной агрессивности по отношению к большинству конструкционных материалов, токсичности, гигроскопичности и высокой растворимости в воде.

В результате многочисленных экспериментов был разработан метод гранулирования фторида бериллия самораспадом на охлаждаемую поверхность [25], который включает:

- разделение струи расплава на графитовой лотке – диспергаторе – на струйки;
- организацию диспергирования струи на капли методом самораспада;
- охлаждение капель на вращающейся охлаждающей поверхности.

Одновременно с отработкой технологии гранулирования фторида бериллия изучался вопрос влияния состояния его на результаты восстановительной плавки бериллия. К

положительному результату привели испытания процесса получения металлического бериллия с использованием гранулированных продуктов (фторида бериллия и магния). Равномерная однородная шихта обеспечивает более тесный контакт реагентов и соответственно более эффективное их взаимодействие по всему объему тигля. При использовании гранулированной шихты практически полностью исключается выгорание избытка магния (что наблюдается при работе с чушковым магнием и крупнокусковым фторидом бериллия), и его расход приближается к теоретическому [26].

Установлено, что при использовании гранулированной шихты прямое извлечение бериллия из BeF_2 составляет 65...69 %, при использовании брикетированной шихты – 71 %, против 56...57 % по действующей технологии [27].

Применение гранулированной шихты на операции восстановления бериллия гарантирует повышение извлечения бериллия в готовую продукцию, увеличение производительности печей, сокращение расхода магния и снижение содержания бериллия в шлаках. При этом соответственно сокращается расход материалов, реагентов, пара, сброс бериллия с отвальными продуктами за счет

снижения оборота бериллия со шлаками. Это создает предпосылки для механизации и автоматизации процесса восстановительной плавки. Тем не менее проблема получения фторида бериллия определенного дисперсного состава остается очень актуальной, и над ней работают многие ученые.

Требования, предъявляемые к бериллию для применения в атомной промышленности, по содержанию примесей имеют принципиальное значение [28]. Поэтому для удаления из магнетермического бериллия шлака, магния и интерметаллидов примесей его подвергают вакуумной плавке в индукционных печах в тиглях из оксида бериллия при разрежении 133...267 Па и температуре 1500...1550 °С. При этом свободный магний и фторид бериллия испаряются, а нелетучие примеси BeO , Be_2C , MgF_2 и др. в виде шлака всплывают на поверхность расплава либо оседают на дно тигля. Очищенный металл фильтруют через ткань ТНК с покрытием из карбида кремния в изложницу, в которой он кристаллизуется в слиток массой 75...100 кг. Металл, полученный вакуумной плавкой, содержит 99,5 % Ве. Химический состав бериллия после рафинировочной плавки приведен в табл. 7.

Таблица 7

Химический состав рафинированного металлического бериллия

Марка, сорт	Мас. доля, % Ве	Массовая доля, % не более									
		Fe	Al	Si	Mn	Cu	Mg	Ni	Cr	O	C
ВБ-1	99,0	0,25	0,06	0,04	0,04	0,04	0,03	0,04	0,08	0,3	0,12
ВБ-2	98,5	0,25	0,06	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,08	0,7	0,12

В результате выполненных исследований были определены химический состав, свойства и разработаны технические условия на следующие бериллийсодержащие продукты: гидроксид бериллия, фторбериллат аммония, фторид бериллия и бериллий металлический.

Разработанные технические условия будут приняты к руководству при вводе в эксплуатацию малотоннажного бериллиевого производства.

Получаемые сегодня металлический бериллий и его соединения по чистоте радикально отличаются от бериллия, получаемого ещё 10 лет назад, тем не менее работы над повышением их качества продолжаются.

Анализ свойств бериллиевых материалов, полученных по различным технологиям, показал, что требуемый высокий уровень свойств может быть получен только с использованием современных методов порошковой металлургии [29].

В данной статье подведены итоги исследований, которые дают возможность ознакомиться с современным состоянием некоторых аспектов технологии бериллия.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. О.А. Сонгина. *Редкие металлы*. М.: «Металлургия», 1965, с. 432.
2. Изотопные (ампульные) источники нейтронов // http://nuclphys.sinp.msu.ru/experiment/neutr_gen/index.html.
3. УМЗ примет участие в Международном проекте ИТЭР // <http://news.gazeta.kz/art.asp?aid=205968>.
4. Тритий в установках управляемого термоядерного синтеза // <http://profbeckman.narod.ru/DisAjizhan.files/G11.pdf>.
5. Г.А. Ягодин, О.А. Синегрибова, А.М. Чекмарёв. *Технология редких металлов в атомной технике*. М.: «Атомиздат», 1974, с. 15.
6. Популярная библиотека химических элементов. Бериллий // <http://n-t.ru/ri/ps/pb004.htm>.
7. Энциклопедия «Кругосвет» // http://www.krugosvet.ru/enc/nauka_i_tehnika/BERILLI.html?page=0,3.
8. Бериллий: Википедия // <http://ru.wikipedia.org/wiki/%C1%E5%FO%E8%EB%E8%E9>.
9. Металлокомпозиты. Активирующие и очищающие флюсы для дуговой сварки // <http://yubik.net.ru/pube/59-1-0-6219>.

10. Г.Ф. Силина, Ю.И. Зарембо, Л.Э. Бертина. *Бериллий, химическая технология и металлургия*. М.: «Госатомиздат», 1960, с. 98.
11. *Санитарные правила при работе с бериллием и его соединениями №993-72*. М.: «Минздрав», 1972.
12. С.С. Коровин, Г.В. Зулина, А.М. Резник, В.И. Букин, В.Ф. Корнюшко. *Редкие и рассеянные элементы. Химия и технология*. М.: МИСИС, 1981, с. 126.
13. Г.П. Фетисов, М.Г. Карпман, В.М. Матюнин. *Материаловедение и технология металлов*. М.: «Высшая школа», 2000, с. 598-599.
14. Патент 2315714 РФ, МПК C01F 3/02. *Способ переработки металлических бериллиевых отходов* / М.Л. Коцарь, Т.А. Доброскокина, В.И. Никонов и др. // *Изобретения. Полезные модели*. Бюл. №3, 2008.
15. Г.А. Выдрик, Т.В. Соловьёва, Ф.Я. Харитонов. *Прозрачная керамика*. М.: «Энергия», 1980, с. 96.
16. Р.А. Беляев, И.Ф. Шалимова и др. Влияние добавок на теплопроводность оксида бериллия // *Огнеупоры*. 1975, №2, с. 51-53.
17. Керамика современной России // <http://ceramics-pottery.ru/article/83/>.
18. И.Г. Рысс. *Химия фтора и его соединений*. М.: «Химия», 1956, с. 532.
19. Б.Д. Стёпин, Г.М. Серебренникова, Г.М. Наумова. *Новые направления в разделении веществ методом кристаллизации*. М.: «Наука», 1978, с. 35-36.
20. Б.Д. Стёпин, И.Г. Горштейн и др. *Методы получения чистых неорганических веществ*. Л.: «Химия», 1969, с. 63.
21. М.А. Коленкова, О.Е. Крейн. *Металлургия рассеянных и редких металлов*. М.: «Металлургия», 1977.
22. С.В. Блешинский, В.Ф. Абрамова, И.Г. Дружинин и др. *Химия бериллия*. Фрунзе: Изд-во АН Киргизской ССР, 1955, с. 46.
23. Д. Эверест. *Химия бериллия* / Пер. с англ. / Под ред. В.П. Маширева. М.: «Химия», 1968, с. 49-53.
24. К.А. Большаков. *Химия и технология редких и рассеянных элементов*. М.: «Высшая школа», 1976, с. 209.
25. Г.С. Пестова, Г.С. Рычков, Б.В. Сырнев, Г.В. Горяев, В.К. Кениг. *Разработка технологии грануляции расплава фторида бериллия и создание установки для её реализации*. Усть-Каменогорск: Восточно-Казахстанский технический университет им. Д. Серикбаева, 2003.
26. В.Т. Дзугцев, Ю.И. Зарембо, В.К. Кениг. Применение гранулированных магния и фторида бериллия в технологии получения черного бериллия // *Сборник трудов V Технологической конференции по бериллию «Бериллий-83»*. М., 1983, с. 103-115.
27. В.Т. Дзугцев, Н.В. Кулешов, В.К. Кениг. Исследования процесса смешения, брикетирования и восстановления шихты восстановительных плавок фторида бериллия // *Сборник трудов VI Технологической конференции по бериллию «Бериллий-88»*. М., 1988.
28. Г.Ф. Тихинский, В.М. Ажажа, Г.П. Ковтун, В.А. Еленский. Получение редких и тугоплавких материалов особой чистоты // *Вопросы атомной науки и техники. Серия «Вакуум, чистые материалы, сверхпроводники»*. 1998, в. 1(2), с. 49.
29. Д. Вебстер. *Бериллий. Наука и технология* / Пер. с англ. / Под ред. Г.Ф. Тихинского и И.И. Папирова. М.: «Металлургия», 1984, с. 151.

Статья поступила в редакцию 27.07.2012 г.

ОТРИМАННЯ БЕРИЛІЄВИХ МАТЕРІАЛІВ ДЛЯ ЯДЕРНОЇ І ТЕРМОЯДЕРНОЇ ЕНЕРГЕТИКИ З БЕРИЛІЙУТРИМУЮЧИХ ВІДХОДІВ

В.Є. Матясова, М.Л. Коцар, С.Л. Кочубєєва, В.І. Ніконов

Подано результати експериментальних досліджень процесів переробки берилійутримуючих відходів з отриманням берилієвих матеріалів, які знаходять своє застосування в ядерній і термоядерній енергетиці: оксиду берилію, фторберилата амонію, фториду берилію і металевому берилію. Наведено режими розчинення відходів, способи очищення розчинів від домішок та їх подальшої переробки. Особлива увага приділялася якості берилієвих матеріалів та екологічній безпеці методів їх отримання.

GENERATION OF BERYLLIUM MATERIALS OUT OF BERYLLIUM-CONTAINING WASTES FOR NUCLEAR AND THERMO-NUCLEAR ENERGETIC

V.E. Matyasova, M.L. Kotsar, S.L. Kochubeeva, V.I. Nikonov

The work presents the results of experimental investigations of processes of beryllium-containing wastes reprocessing with the recovery of beryllium materials, being applied in nuclear and thermo-nuclear energetic: beryllium oxide, ammonium fluoro-beryllate, beryllium fluoride and metal beryllium. The author describes the conditions of wastes dissolution, methods of solutions purification with following reprocessing of impurities. Special attention is given to the quality of beryllium materials and ecological safety of the applied methods.