

## Раздел третий

# КОНСТРУКЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ РЕАКТОРОВ НОВЫХ ПОКОЛЕНИЙ, РЕАКТОРОВ НА БЫСТРЫХ НЕЙТРОНАХ И ТЕРМОЯДЕРНЫХ УСТАНОВОК

УДК 661.845

## ПОЛУЧЕНИЕ, СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ СОЕДИНЕНИЙ БЕРИЛЛИЯ ВЫСОКОЙ ЧИСТОТЫ

*В.Е. Матясова, М.Л. Коцарь*

*ОАО «Ведущий научно-исследовательский институт химической технологии»,  
Москва, Россия*

*E-mail: kotsar@vniit.ru; факс (499)324-54-41*

Изложены результаты экспериментальных исследований процессов получения гидроксида бериллия, оксида бериллия, кристаллов фторбериллата аммония и фторида бериллия высокой чистоты из бериллийсодержащих отходов. Приведены режимы безопасного растворения отходов, способы очистки растворов от примесей и дальнейшей их переработки. Изучены свойства, области применения бериллиевых материалов и побочных продуктов, получаемых в процессе переработки исходного сырья.

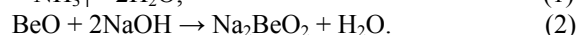
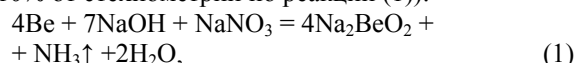
Применение бериллия не имеет альтернативы в важнейших стратегических отраслях промышленности и наукоемких разработках по направлениям: атомная и термоядерная энергетика, авиакосмическая техника, телекоммуникация, компьютерная техника, сплавы и композиционные материалы для нужд электротехнической и нефтегазовой промышленности. Очень мало материалов – субститутов, которые могут заменить бериллий в микроэлектронике, производстве вооружений и ракетного топлива [1-2].

В настоящее время в России нет производства бериллия. Потребность в нем удовлетворяется за счет поставок бериллиевой продукции из Республики Казахстан и переработки вторичного бериллия. Возможными источниками получения металлического бериллия и его соединений в нашей стране являются накопленные и вновь образующиеся технологические отходы производства изделий из бериллия и его сплавов, в которых содержание бериллия колеблется от 3 до 97%. Необходимость вовлечения в переработку не утилизируемых бериллийсодержащих материалов диктуется причинами экономического и экологического порядка. С этой целью проведен цикл исследований, направленных на разработку технологий получения бериллиевых соединений из отходов.

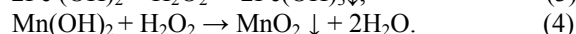
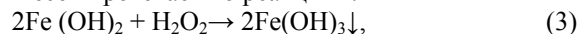
Потребительские свойства бериллиевой продукции во многом зависят от качества промежуточных соединений бериллия, получаемых на всех операциях технологической цепочки. Поэтому требования, предъявляемые к чистоте соединений бериллия, используемых в наукоемких областях промышленности, имеют принципиальное значение [3].

Для решения поставленной задачи была предложена концепция отдельной переработки отходов, условно отнесенных к «богатым» и «бедным». «Богатые» отходы (1 и 2 классы) с содержанием бериллия  $\geq 95\%$  перерабатывают по фторидной технологии с получением фторида бериллия или кристаллов фторбериллата аммония, а «бедные» (3–5 классы) с содержанием бериллия  $\sim 50\%$  (среднее значение) – по щелочной технологии с получением гидроксида бериллия или основного карбоната бериллия (рис. 1).

Процесс получения технического гидроксида бериллия (рис. 2) основан на реакции растворения бериллиевых отходов в щелочи (концентрация NaOH 300 г/дм<sup>3</sup>) в присутствии нитрата натрия (110% от стехиометрии по реакции (1)):



Процесс растворения ведут при температуре  $\sim 100^\circ\text{C}$ . Полученный раствор бериллата натрия отделяют от нерастворимого осадка фильтрованием, после чего его подвергают очистке от примесей (марганца и железа) с использованием окислителя (пероксида водорода). Процесс очистки раствора от примесей протекает по реакциям:



После отстаивания осветленный раствор декантируют и направляют на операцию нейтрализации азотной кислотой для осаждения гидроксида бериллия. Процесс нейтрализации щелочного раствора бериллата натрия, содержащего избыток щелочи, происходит по реакциям:

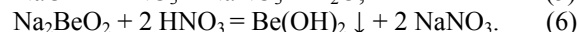
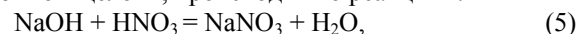




Рис. 1. Концепция переработки отходов бериллия с получением оксида бериллия и металлического бериллия высокой чистоты

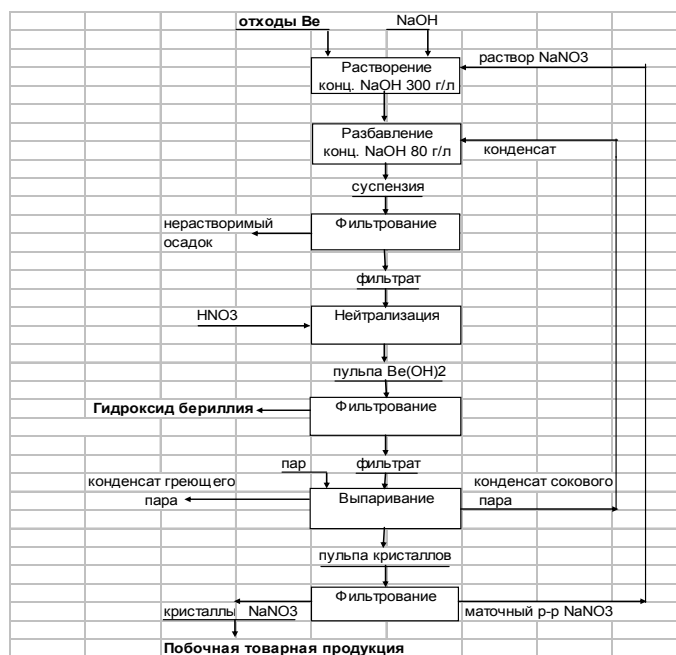


Рис. 2. Принципиальная технологическая схема переработки отходов бериллия по щелочной технологии

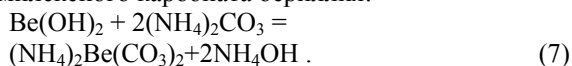
Образовавшуюся в процессе нейтрализации суспензию фильтруют: осадок гидроксида бериллия промывают, сушат и упаковывают (готовая продукция), а маточный раствор выпаривают с получением соли нитрата натрия. Часть полученного нитрата натрия в заданном количестве поступает в «голову» процесса на операцию растворения новой порции отходов, а остальной нитрат натрия после сушки и упаковки реализуется как побочный товарный продукт. Нитрат натрия применяют в различных областях промышленности: химической, стекольной, металлургической, трубной, в производстве реактивов, пиротехнических смесей, а также для приготовления флюсов при пайке, сварке металлов и др. В сельском

хозяйстве натриевая селитра служит азотным удобрением, её применяют как основное удобрение.

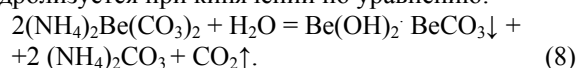
Испытанная технология получения гидроксида бериллия из отходов [4] выгодно отличается от предложенной ранее [5]. Она характеризуется более низкими удельными нормами затрат на реагенты, энергетику; значительно снижает степень обводнения процесса и обеспечивает получение попутной товарной продукции – нитрата натрия.

Гидроксид бериллия, полученный по предложенной технологии, отвечает требованиям производства по всем параметрам (табл. 1) и может быть использован как для получения оксида бериллия, так и медно-бериллиевой лигатуры карботермическим методом. В случае необходимости дальнейшего повышения качества

гидроксид бериллия может быть подвергнут дополнительной карбонатной перечистке [6], включающей растворение пасты  $\text{Be}(\text{OH})_2$  в карбонате аммония (концентрация раствора  $60 \text{ г/дм}^3$ ), при отношении масс  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3:\text{BeO}=6:1$ , температуре  $50 \text{ }^\circ\text{C}$ . В растворе карбоната аммония гидроксид бериллия растворяется с образованием комплексного карбоната бериллия:



Гидроксиды алюминия и железа (III) нерастворимы в растворе карбоната аммония и могут быть отделены от основного раствора фильтрованием. Комплексный карбонат бериллия гидролизует при кипячении по уравнению:



Выделившийся в осадок основной карбонат бериллия тщательно промывают и прокаливают (рис. 3).

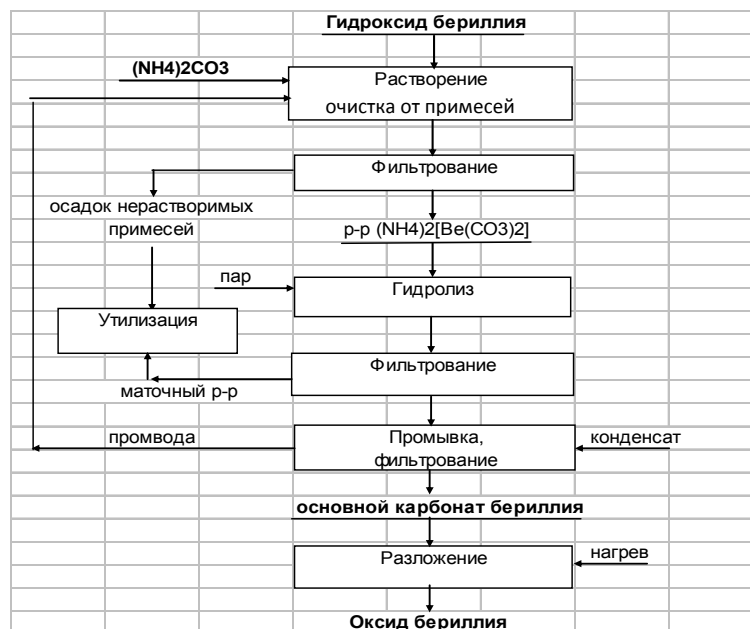


Рис. 3. Принципиальная технологическая схема карбонатной перечистки технического гидроксида бериллия

Карбонатная перечистка гидроксида бериллия обеспечивает многократное снижение лимитируемых примесей (см. табл. 1). Основной

карбонат бериллия, так же как и гидроксид бериллия, используют для получения оксида бериллия.

Таблица 1

Характеристика продуктов, получаемых при переработке отходов по щелочной схеме

Анализируемый продукт	Be, мас. %	Содержание примесей, мас. % к Be						
		Fe	Al	Ca	Si	Mn	Cr	Cu
Гидроксид бериллия	20,73	0,43	0,21	0,37	0,41	0,05	0,10	0,001
Требования к гидроксиду бериллия	$\geq 20,5$	$\leq 1,5$	$\leq 0,8$	$\leq 0,80$	$\leq 0,80$	$\leq 0,10$	$\leq 0,20$	He лим.
Основной карбонат бериллия	15,5	$\leq 0,008$	$\leq 0,002$	$\leq 0,003$	$\leq 0,080$	$\leq 0,003$	$\leq 0,003$	$\leq 0,001$

При получении оксида бериллия ядерной чистоты особое внимание уделяют чистоте исходного продукта (гидроксида бериллия, основного карбоната 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, и в двадцать раз ниже, чем в дистиллированной (около  $100 \text{ мкг/дм}^3$ ).

Повышенное содержание примесей в оксиде бериллия приводит к снижению теплопроводности изделий, увеличению диэлектрических потерь, снижению их механической прочности и коррозионной стойкости в парах агрессивных

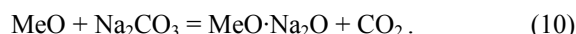
металлов [7]. Эти явления объясняются тем, что в процессе обжига изделий примеси сегрегируются с образованием межкристаллических соединений на границе зёрен оксида бериллия, что резко снижает его уникальные свойства [8].

Известно, что карбонат натрия и каустик являются хорошими плавнями [9]. 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 (рис. 4).

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



Для перевода примесей в кислоторастворимые соединения порошок смешивают с раствором соды (конц. 110 г/дм<sup>3</sup>). 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:



Прокаленные брикеты подвергают мокрому измельчению до крупности 0,15 мм и с целью получения порошка необходимой чистоты проводят химическую очистку раствором соляной кислоты (конц. 30...50 г/л) при соотношении т : ж = 1 : (4...6) и температуре 40...60 °С в течение двух часов.

При этом происходит растворение оксидов примесей (сопутствующих и привнесенных от истирания мелющих тел и оборудования):

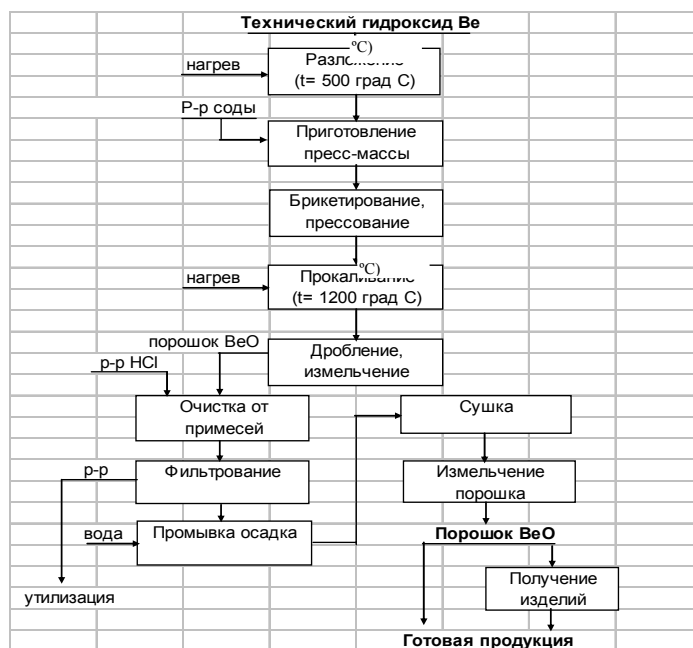
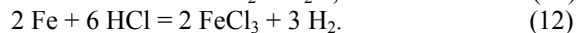


Рис. 4. Принципиальная технологическая схема получения оксида бериллия

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/см<sup>3</sup>, борный коэффициент не должен превышать 5 ppm. Содержание примесей в порошке оксида бериллия приведено в табл. 2.

Таблица 2

Содержание примесей в порошке оксида бериллия

Массовая доля примесей, мас.%, не более													
B	Cd	Li	Mn	Ni	Fe	Ca	Si	Mg	Cu	Al	Zn	Cr	Na
1·10 <sup>-4</sup>	1,5·10 <sup>-4</sup>	7·10 <sup>-4</sup>	3,6·10 <sup>-3</sup>	3,6·10 <sup>-2</sup>	6·10 <sup>-2</sup>	5·10 <sup>-2</sup>	6·10 <sup>-2</sup>	6·10 <sup>-2</sup>	3,6·10 <sup>-3</sup>	1·10 <sup>-1</sup>	3,6·10 <sup>-2</sup>	9·10 <sup>-3</sup>	3,6·10 <sup>-2</sup>

Определенную нишу в ядерной энергетике занимает фторид бериллия. Его используют для варки фторобериллатных стекол, применяемых в регулировании небольших потоков нейтронов, а также в качестве покровно-рафинирующего флюса в процессе восстановительной плавки бериллия и при сварке изделий особого назначения.

Фторид бериллия в расплаве с фторидом лития используется как теплоноситель и растворитель солей урана, плутония, тория в высокотемпературных жидкосольевых атомных реакторах. В них основой охлаждающей жидкости является смесь расплавленных солей, работающая

при высокой температуре, оставаясь при этом при низком давлении, что способствует уменьшению механического напряжения и повышению безопасности реакторов. Ядерное топливо – жидкое, и оно же является теплоносителем, что упрощает конструкцию реактора, усредняет выгорание топлива, а также позволяет заменять топливо без остановки реактора. Одним из видов ядерного топлива является расплав на основе фторидов <sup>232</sup>Th и <sup>233</sup>U.

Соединения фтора позволяют создать жидкосольевую ядерный реактор нового поколения, в котором нет твэлов, а теплоносителем и

одновременно источником энергии служат фториды урана и тория, растворенные в расплаве фторидов бериллия и лития. Найден и рекомендован для практического применения диапазон состава расплавов (Li, Na, Be/F и Li, Be/F) с удовлетворительной температурой плавления, имеющих в диапазоне рабочей температуре ЖСР-С требуемую растворимость трифторидов актиноидов, аналогичные теплофизические свойства, а также хорошую совместимость с конструкционными материалами [10]. Главное преимущество такого реактора – простота регенерации отработавшего топлива: уран можно извлечь, проводя фторирование до  $UF_6$  прямо в солевом расплаве. Важно и то, что ядерное топливо для такого реактора приготовить достаточно просто: отпадает необходимость делать таблетки, оболочки твэлов, кассеты и ТВС. Кроме того, представляется возможным нераспространение основной составляющей атомного оружия – плутония, а также многократное уменьшение объема отходов. Ядерная энергетика становится более выгодной в первую очередь из-за отсутствия ежегодной загрузки-выгрузки дорогих твэлов, снижения затрат на хранение и переработку облученного топлива и вывода реакторов из эксплуатации [11].

Фторид бериллия – необходимый компонент солевой композиции ядерных реакторов в промышленном масштабе, получают разложением кристаллов фторбериллата аммония (ФБА) при  $900...950\text{ }^\circ\text{C}$ :



Этот метод [12] обеспечивает получение стеклообразного фторида бериллия требуемого качества плотностью  $\sim 2\text{ г/см}^3$ , однако процесс нельзя признать совершенным. Реакция разложения кристаллов протекает бурно, сопровождается интенсивным выделением аэрозолей фтористых соединений бериллия, выбросами расплава и возгоранием аммиака. Это затрудняет работу систем газоочистки и создает дополнительные опасные факторы для персонала, обслуживающего печи разложения. Кроме того, получаемый фторид бериллия загрязнен примесями, что снижает качество металлического бериллия и делает невозможным его использование в термоядерных реакторах. В связи с этим возникла необходимость в корректировке традиционной технологии получения соединений бериллия, в частности, фторида бериллия.

Альтернативных способов получения фторида бериллия много, однако они не нашли применения в действующем производстве в силу различных причин: низких технологических показателей, недостаточно высокого качества фторида бериллия или сложности аппаратного оформления.

Системы фторида бериллия, подобно силикатам, легко образуют стекла [13]. Применение рентгеноструктурного метода при изучении фторида бериллия показало, что  $BeF_2$  имеет хаотичную трехмерную сетчатую структуру, в которой атомы бериллия тетраэдрически окружены атомами фтора, атомы фтора – двумя атомами бериллия. Эта

структура аналогична структуре стекловидного кремнезема и диоксида германия.

Фторид бериллия имеет модификацию, аналогичную  $\beta$ -кварцу, устойчивую при комнатной температуре (соответствует низкотемпературной модификации кварца  $SiO_2$ ), при  $220\text{ }^\circ\text{C}$  эта форма переходит в модификацию, аналогичную  $\alpha$ -кварцу, которая при медленном нагревании при  $420...450\text{ }^\circ\text{C}$  превращается в тридимитную форму [14]. При  $680\text{ }^\circ\text{C}$  эта фаза самостоятельно переходит в  $\alpha$ -кристаллитную модификацию фторида бериллия, соответствующую кристаллитной форме диоксида кремния. Переходы между этими тремя модификациями фторида бериллия происходят очень медленно, точно так же, как и между различными формами диоксида кремния.

Иллюстрацией подобия фторида бериллия и диоксида кремния могут служить свойства расплавленного фторида. Он имеет высокую вязкость и низкую электропроводность. Эти свойства также свидетельствуют о том, что жидкий фторид бериллия обладает неионной сетчатой структурой, подобной структуре расплавленного диоксида кремния. Во фторидных системах часто труднее вызвать кристаллизацию, чем определить точные условия получения продукта в стекловидном состоянии. Поэтому фторид бериллия трудно кристаллизуется, и на практике  $BeF_2$  высокой чистоты получают в стеклообразной форме.

Предпринимались попытки получения фторида бериллия из фторидных растворов путем их выпаривания, но при этом за счет эффекта распухания получали продукт с низкой плотностью ( $0,1...0,9\text{ г/см}^3$ ) и высоким содержанием оксифторида бериллия (до 10%), что делало невозможным его дальнейшее использование по прямому назначению. Как отмечают многие исследователи, истинная природа водных растворов фторида бериллия сложная, в них обнаружены ионы  $BeF^+$ ,  $BeF_3^-$ ,  $BeF_4^{2-}$ . Относительная концентрация ионов зависит от отношения F/Be и значения pH [14].

Проблема получения фторида бериллия из растворов заключается в том, что фторид бериллия в водных растворах частично гидролизует:



В процессе выпаривания растворов фтористый водород удаляется, равновесие реакции смещается вправо, и оксифторид остается в порошке образовавшегося фторида бериллия. Поэтому получить качественный стекловидный фторид бериллия простым выпариванием раствора невозможно. Попытка выпарки растворов с избытком плавиковой кислоты, чтобы сместить равновесие реакции влево, также не привела к положительным результатам.

Создание реакторов нового поколения предполагает использование чистых и высокочистых материалов, в том числе солей фторидов. Высокое содержание примесей снижает возможность применения этих материалов [15]. Основными примесями во фториде бериллия, получаемом в промышленном масштабе по

действующей технологии, являются железо, алюминий, оксид бериллия, натрия и др. Железо и алюминий накапливаются в процессе предыдущих операций технологического цикла. Основными поставщиками кислорода являются пиролиз самого фторида бериллия, а также разложение сульфатов бериллия и аммония, содержащихся в небольшом количестве в исходных кристаллах фторбериллата аммония. Натрий также попадает во фторид бериллия из кристаллов, поскольку для очистки растворов фторбериллата аммония от тяжелых элементов (Pb, Cu, Ni) используют диметилдитиокарбамат натрия.

Предпринимались попытки очистить фторид бериллия от примесей методом сублимации. Этот метод основан на различии давления паров и скорости испарения компонентов смеси и, следовательно, на различном их содержании в конденсированной и паровой фазах [16]. Осуществление процесса возможно в обычных условиях, т. е. при атмосферном давлении, в токе инертного газа, а также в вакууме. Испарение фторидов Fe, Al, Be и др. при атмосферном давлении со значительной скоростью возможно лишь при температуре, близкой к кипению. При проведении процесса в условиях вакуума (6,65...1,33 Па), температуре возгонки 775 °С и конденсации 430 °С в течение 3 ч был получен фторид бериллия, качественные свойства которого приведены в табл. 3.

Таблица 3

Содержание примесей во фториде бериллия

Анализируемые примеси	Массовая доля примесей, мас.% к Be	
	Исходный фторид бериллия*	Сублимированный фторид бериллия
Fe	0,17	0,17
Al	0,035	0,021
Ni	0,016	0,022
Cr	0,040	0,012
Mn	0,006	0,002
Cu	0,001	0,001
Mg	0,10	0,002
Na	1,9	1,2
O	0,65	не обнаружен

\*Фторид бериллия, полученный по штатной технологии на Ульяновском металлургическом заводе.

В процессе очистки фторида бериллия методом сублимации достигается значительное снижение содержания примесей (Cr, Mn, Mg, O). Отсутствие очистки от таких примесей, как Fe, Al, Ni, можно объяснить коррозией аппаратуры и недостаточно оптимизированными параметрами процесса.

Фторид бериллия требуемого качества можно получить, используя более чистые кристаллы фторбериллата аммония. Одним из направлений получения кристаллов высокой чистоты является метод кристаллизации, при котором достигается

многократная очистка от разных примесей. Изучение процесса кристаллизации соли позволило установить зависимость коэффициента разделения примесей от мольного отношения фтора к бериллию в интервале 4...5. Было определено, что при наличии натрия коэффициент разделения примесей резко увеличивается за счет выделения в кристаллы малорастворимых соединений типа криолитов, в частности, железа, алюминия, хрома (к примеру, произведение растворимости алюминиевого криолита составляет  $5,6 \cdot 10^{-17}$ ). Высокая эффективность осаждения примесей была использована при разработке способа получения кристаллов фторбериллата аммония высокой чистоты в режиме кристаллизация–перекристаллизация путем искусственного введения некоторого количества ионов натрия в исходный раствор перед кристаллизацией [17]. Метод введения определенных добавок в раствор перед кристаллизацией классифицируется как метод изменения состава микропримесей и считается одним из наиболее перспективных при глубокой очистке веществ [18, 19].

В процессе исследований состав микропримесей изменяли путем введения в исходный раствор фторбериллата аммония небольшого количества специально выбранных комплексообразующих реагентов. В данном случае комплексообразователем является натрий, который образует с некоторыми примесями устойчивые комплексные соединения.

В исходном растворе при содержании бериллия 17,4 г/дм<sup>3</sup>, мольном отношении F/Be = 4,2 концентрация примесей составляла, г/дм<sup>3</sup>: Fe – 0,36; Al – 0,08; Cr – 0,03; Mn, Mg по 0,002; Cu – 0,003; Ni – 0,006; Si – 0,4. Натрий вводили в виде определенного количества карбоната натрия. Затем приготовленный раствор корректировали по мольному отношению фтора к бериллию с 4,2 до 4,5...5 добавлением плавиковой кислоты и аммиака, после чего раствор выпаривали. Корректирование раствора перед выпариванием необходимо для повышения выхода бериллия в кристаллы за счет высаливающего действия NH<sub>4</sub>F и соответственно его снижения в маточном растворе, поступающем в оборот. Маточник отделяли фильтрованием, полученные первичные кристаллы растворяли в дистиллированной воде. Выделившийся при этом нерастворимый осадок примесей (криолитов) отфильтровывали. После повторного корректирования мольного отношения F/Be до 4,5...5 раствор фторбериллата аммония вновь выпаривали. Вторичные перекристаллизованные кристаллы после отделения от маточного раствора промывали, высушивали и анализировали на содержание бериллия и примесей (табл. 4).

Химический состав кристаллов фторбериллата аммония

Анализируемые кристаллы	Be, мас. %	Массовая доля примесей, мас.% к Be							Сумма примесей, мас.% к Be
		Fe	Al	Mn	Cr	Cu	Ni	Si	
Без введения Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>									
Первичные	7,1	0,05	0,02	0,013	0,04	0,01	0,01	0,008	0,151
Вторичные	7,29	0,03	0,015	0,009	0,03	0,01	0,01	0,006	0,11
При введении Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 0,005 моль/моль Be									
Первичные	7,0	0,06	0,03	0,015	0,04	0,01	0,01	0,009	0,174
Вторичные	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 фторбериллата аммония [20] в режиме кристаллизация–перекристаллизация снижает содержание суммы лимитируемых примесей в кристаллах более чем в 3 раза. Из более чистых кристаллов ФБА получают соответственно более чистый фторид бериллия. В результате исследований определен оптимальный режим проведения процесса: добавка карбоната натрия 0,005 моль/моль бериллия, мольное отношение фтора к бериллию (4,5...5), значение pH раствора перед выпариванием 5...6, степень выпаривания раствора ~ 90%. Принципиальная технологическая схема получения кристаллов повышенной чистоты приведена на рис. 5. Более короткий и достаточно эффективный способ получения фторида бериллия

требуемого качества был разработан в процессе испытания технологии переработки отходов металлического бериллия, которые растворяли в плавиковой кислоте с концентрацией 40% (рис. 6). В отличие от ранее проводимых исследований, в насыщенный раствор фторида бериллия с концентрацией бериллия ~ 80 г/дм<sup>3</sup> перед выпариванием вводили фторид аммония из расчета получения мольного отношения F/Be = 2,06...2,18. Известно, что фторид аммония при наличии плавиковой кислоты превращается в кислую соль NH<sub>4</sub>HF<sub>2</sub>, равновесное давление пара HF над которой ниже, чем у чистого фторида водорода, что в значительной степени предотвращает образование оксифторида бериллия.

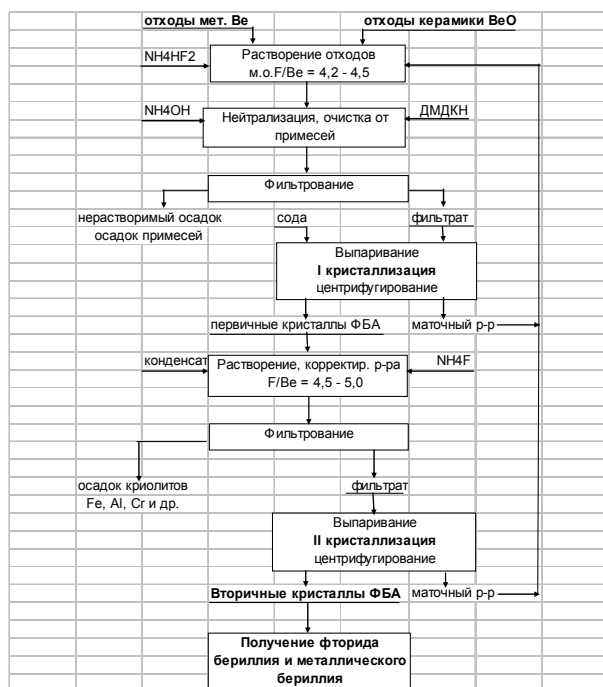


Рис. 5. Принципиальная технологическая схема получения кристаллов фторбериллата аммония высокой чистоты из отходов металлического бериллия

Выпаривание откорректированного по фтору раствора фторида бериллия проводили под

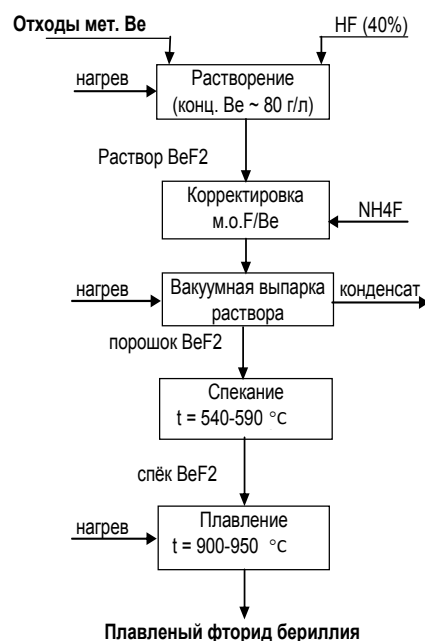


Рис. 6. Принципиальная технологическая схема переработки отходов металлического бериллия по фторидной технологии с получением плавящегося фторида бериллия

вакуумом при остаточном давлении 0,047...0,061 МПа, температуре 360...380 °С в

течение 1...2 ч. Эти условия обеспечивали максимальное удаление влаги из продуктов реакции. В результате экспериментов в выбранном режиме (опыты 14–16 и 18–20) получали фторид бериллия в виде порошка плотностью 0,75...0,9 г/см<sup>3</sup> с содержанием бериллия  $\geq 19$  мас.% и оксифторида бериллия  $< 0,3$  мас.% к бериллию (табл. 5).

Последующее плавление порошка при 900 °С в течение 5...7 мин обеспечило получение фторида бериллия требуемого качества плотностью 2 г/см<sup>3</sup> и с содержанием примесей: Al  $\leq 0,015$ ; Fe  $\leq 0,05$ ; Mn, Cr, Ni, Cu  $\leq 0,01$  (мас.% к Be).

Предполагается, что разработанная технология получения фторида бериллия [21] обеспечит значительное сокращение нагрузки на систему газоочистки, улучшит условия труда на данной операции, снизит степень обводнения процесса и создаст предпосылки для организации экологически менее опасного технологического процесса.

В настоящее время оформляется техническое задание на проектирование модульного малотоннажного производства соединений бериллия из отходов с целью проверки разработанных технологий в опытно-промышленном масштабе.

Таблица 5  
Качество фторида бериллия, полученного методом выпаривания насыщенного раствора

Номер опыта	Добавка NH <sub>4</sub> F в исходный раствор		Режим выпаривания		Насыпная плотность порошка, г/см <sup>3</sup>	Содержание во фториде бериллия		Эффект распухания BeF <sub>2</sub> , % от исходного объема
	г на 50 мл	моль F/ моль Be	T, °C	Время, ч		Be, мас.%	BeOHF, мас.% к Be	
1	0	0	220	7	0,50	18,2	5,7	800
2	1	0,06			0,52	17,9	1,42	200
3	2	0,12			0,53	17,2	0,76	200
4	3	0,18			0,6	16,3	0,59	отсутствует
5	0	0	250	4	0,43	18,2	5,6	700
6	1	0,06			0,46	17,5	1,22	200
7	2	0,12			0,50	17	1,15	200
8	3	0,18			0,52	16,4	1	отсутствует
9	0	0	320	3	0,36	18,2	5,5	800
10	1	0,06			0,48	18,1	0,54	отсутствует
11	2,0	0,12			0,52	17,6	0,48	
12	3,0	0,18			0,56	16,9	0,42	
13	0	0	360	2	0,39	18,2	5,6	700
14	1	0,06			0,75	19,1	0,25	отсутствует
15	2	0,12			0,81	19	0,2	
16	3	0,18			0,89	18,9	0,18	
17	0	0	375	1	0,38	18,1	5,7	800
18	1	0,06			0,89	19,1	0,23	отсутствует
19	2	0,12			0,90	19	0,2	
20	3	0,18			0,90	19,1	0,2	
21	0	0	400	2/3	0,31	18,2	5,8	700
22	1	0,6			0,79	19	0,2	отсутствует
23	2	0,12			0,87	18,9	0,19	
24	3	0,18			0,89	18,8	0,20	

### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Е.П. Велихов. *Редкие металлы в прогрессивных технологиях XXI века*. М.: Министерство природных ресурсов РФ, Министерство РФ по атомной энергии, 1998, с. 3.
2. О.А. Сонгина. *Редкие металлы*. М.: «Металлургия», 1965, с. 432.
3. В.М. Ажажа, С.Д. Лавриненко, Н.Н. Пилипенко. Чистые и особо чистые металлы в атомной энергетике // *Вопросы атомной науки и техники*.

*Серия «Вакуум, чистые материалы, сверхпроводники»*. 2007, №4, с. 3-12.

4. Заявка №2012121372/05(032273), приоритет от 23.05.2012. Решение о выдаче патента от 24.04 2013. *Способ переработки металлических бериллиевых отходов* / М.Л. Коцарь, В.Е. Матясова, В.Б. Николаевский и др.
5. Патент №2315714 РФ МПК С01F 3/00, 3/02. *Способ переработки металлических бериллиевых*



- отходов / М.Л. Коцарь, В.И. Никонов, Т.А. Доброскокина и др. Приоритет 13.03.2006. Бюл. №3, 2007.
6. Г.Ф. Силина, Ю.И. Зарембо, Л.Э. Бертина. *Бериллий, химическая технология и металлургия*. М.: «Госатомиздат», 1960, с. 73-74.
7. Г.А. Выдрик, Т.В. Соловьёва, Ф.Я. Харитонов. *Прозрачная керамика*. М.: «Энергия», 1980, с. 96.
8. Р.А. Беляев, И.Ф. Шалимова и др. Влияние добавок на теплопроводность оксида бериллия // *Огнеупоры*. 1975, №2, с. 51-53.
9. *Керамика современной России* // <http://ceramics-pottery.ru/article/83/>
10. В.В. Игнатъев, А.В. Мерзляков, В.Г. Субботин и др. Экспериментальное исследование физических свойств расплавов солей, содержащих фториды натрия, лития и дифторид бериллия // *Атомная энергия*. 2006, т. 101, в. 5, с. 364-372.
11. В.М. Новиков, В.В. Игнатъев, В.И. Федулов и др. *Жидкосольевые ЯЭУ: перспективы и проблемы*. М.: «Энергоатомиздат», 1990, с. 192.
12. М.А. Коленкова, О.Е. Крейн. *Металлургия рассеянных и редких металлов*. М.: «Металлургия», 1977.
13. А.В. Новоселова, Л.Р. Бацанова. *Аналитическая химия бериллия*. М.: «Наука», 1968, с. 23.
14. Д. Эверест. *Химия бериллия*: Пер. с англ. / Под ред. В.П. Маширева. М.: «Химия», 1968, с. 222.
15. В.Е. Иванов, И.И. Папилов, Г.Ф. Тихинский, В.М. Амоненко. *Чистые и сверхчистые металлы*. М.: «Металлургия», 1965, с. 263.
16. *Основные свойства неорганических фторидов*: Справочник. М.: «Атомиздат», 1976.
17. И.Г. Рысс. *Химия фтора и его соединений*. М.: «Химия», 1956, с. 532.
18. Б.Д. Степин, Г.М. Серебренникова, Г.М. Наумова. *Новые направления в разделении веществ методом кристаллизации*. М.: «Наука», 1978, с. 35-36.
19. Б.Д. Степин, И.Г. Горштейн, Г.З. Блюм и др. *Методы получения особо чистых неорганических веществ*. Л.: «Химия», 1969, с. 480.
20. Заявка №2012120267/05(030490), приоритет от 16.05.2012. Решение о выдаче патента от 25.04.2013. *Способ переработки отходов металлического бериллия и спецкерамики на основе оксида бериллия* / В.Е. Матясова, М.Л. Коцарь, В.И. Никонов, А.Н. Борсук.
21. Заявка №2012118214/05(027510), приоритет от 03.05.2012. Решение о выдаче патента от 04.06.2013. *Способ получения фторида бериллия* / В.Е. Матясова, М.Л. Коцарь, Г.В. Горяев и др.

Статья поступила в редакцию 30.08.2013 г.

## ОТРИМАННЯ, ВЛАСТИВОСТІ І ЗАСТОСУВАННЯ СПОЛУК БЕРИЛІЮ ВИСОКОЇ ЧИСТОТИ

*В.Е. Матясова, М.Л. Коцарь*

Викладено результати експериментальних досліджень процесів отримання гідроксиду берилію, оксиду берилію, кристалів фторберилата і фториду амонію берилію високої чистоти з берилієвмісних відходів. Наведено режими безпечного розчинення відходів, способи очищення розчинів від домішок і подальшої їх переробки. Вивчено властивості, області застосування берилієвих матеріалів та побічних продуктів, отриманих у процесі переробки вихідної сировини.

## HIGH-PURITY BERYLLIUM COMPOUNDS: PREPARATION, PROPERTIES AND APPLICATION

*V.E. Matyasova, M.L. Kotsar*

The article presents the results of research on the production of high purity beryllium hydroxide, beryllium oxide, ammonium fluoroberyllate and beryllium fluoride crystals from beryllium-containing waste. Modes of safe dissolution of the waste, methods for the purification of solutions from impurities and their further processing are given. The properties and applications of beryllium materials and by-products produced during processing of the feedstock were studied.