

УДК 661.845

ФТОРИД БЕРИЛЛИЯ — ИСХОДНЫЙ МАТЕРИАЛ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА МЕТАЛЛИЧЕСКОГО БЕРИЛЛИЯ И КОМПОНЕНТОВ СОЛЕВОЙ КОМПОЗИЦИИ ЯДЕРНЫХ РЕАКТОРОВ

Матясова В.Е., Коцарь М.Л., Алекберов З.М. (ОАО «ВНИИХТ», г. Москва)

В настоящее время большое значение придается увеличению производства бериллия, главным образом, в связи с возросшим спросом для новейших областей техники, в частности, в ядерной промышленности (реакторостроение), авиации, управляемых снарядах, космической технике, электронике и др. Бериллий включен в первую группу стратегических материалов, резервные запасы которых непрерывно накапливаются. Он занимает особое место в ядерной энергетике, являясь неотъемлемой частью исследовательских реакторов и новых тепловыделяющих композиций. Несомненно, что сфера применения бериллия и его соединений расширится.

В промышленном масштабе металлический бериллий получают путем многоступенчатой переработки бериллийсодержащих концентратов с последовательным выделением промежуточных продуктов: гидроксида бериллия, фторбериллата аммония, фторида бериллия и восстановления его металлическим магнием.

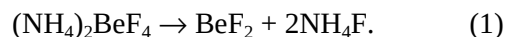
Определенную нишу в ядерной энергетике занимает фторид бериллия. Его используют для варки фторобериллатных стекол, применяемых в регулировании небольших потоков нейтронов, а также в качестве покровно-рафинирующего флюса в процессе восстановительной плавки бериллия и при сварке изделий особого назначения.

Фторид бериллия в расплаве с фторидом лития используется как теплоноситель и растворитель солей урана, плутония, тория в высокотемпературных жидкосолевых 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 его останова. Одним из видов ядерного топлива является расплав на основе фторидов ^{232}Th и ^{233}U .

Соединения фтора позволяют создать жидкосолевой 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, Li, Be/F) с удовлетворительной температурой плавления, имеющих в диапазоне рабочей температуры ЖСР-С требуемую растворимость трифторидов актиноидов, аналогичные теплофизические свойства, а также хорошую совместимость с конструкционными материалами [1]. Главное преимущество такого реактора — простота регенерации отработавшего топлива: уран можно извлечь, проводя фторирование до UF_6 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 [2].

Фторид бериллия — необходимый компонент солевой композиции ядерных реакторов в промышленном масштабе получают разложением кристаллов фторбериллата аммония при 900—950 °С (реакция 1):



Этот метод обеспечивает получение стеклообразного фторида бериллия требуемого ка-

чества плотностью $\sim 2 \text{ г/см}^3$, однако процесс нельзя признать совершенным [3]. 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 нашей стране возможными источниками получения металлического бериллия и его соединений являются вторичный бериллий, а также накопленные и вновь образующиеся технологические отходы производства бериллийсодержащих материалов [4]. 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 аппаратурного оформления.

Системы фторида бериллия, подобно силикатам, легко образуют стекла [5]. 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 β -кварцу, устойчивую при комнатной температуре (соответствует низкотемпературной модификации кварца SiO_2), при 220°C эта форма переходит в модификацию, аналогичную α -кварцу, которая при медленном нагревании при $420\text{—}450^\circ\text{C}$ превращается в тридимитную форму [5]. При 680°C эта фаза самостоятельно переходит в α -кристобалитную модификацию

фторида бериллия, соответствующую кристобалитной 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 [6]. 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 выпаривания, но при этом за счет эффекта набухания получали продукт с низкой плотностью (от $0,1$ до $0,9 \text{ г/см}^3$) 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 pH [6].

Проблема получения фторида бериллия из растворов заключается в том, что фторид бериллия в водных растворах частично гидролизуется (реакция 2):



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 [7]. Основными примесями во фториде бериллия, получаемом в промышленном масштабе по действующей технологии, являются железо, алюминий, оксид бериллия, натрий 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 [8, 9]. 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 с 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, качество которого приведено в табл. 1. 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

Таблица 1. Содержание примесей во фториде бериллия

Анализируемые примеси	Массовая доля примесей, % 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 Ульбинском металлургическом заводе.

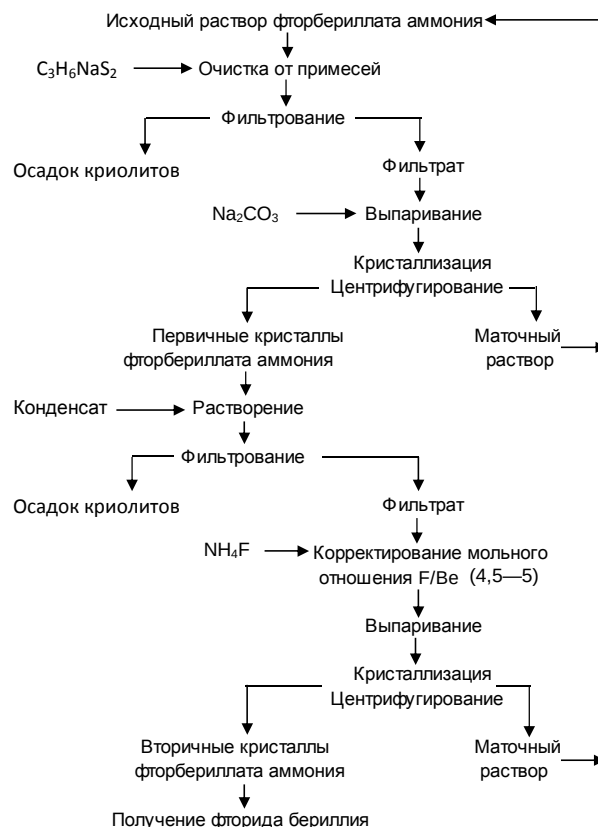
чистоты является метод кристаллизации, при котором достигается многократная очистка от разных примесей. Изучение процесса кристаллизации соли позволило установить зависимость коэффициента разделения примесей от мольного отношения фтора к бериллию в интервале 4—5. Было определено, что при наличии натрия коэффициент разделения примесей резко увеличивается за счет выделения в кристаллы мало растворимых соединений типа криолитов, в частности, железа, алюминия, хрома (например, 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 [10]. Метод введения определенных добавок в раствор перед кристаллизацией классифицируется как метод изменения состава микропримесей и считается одним из наиболее перспективных при глубокой очистке веществ [11].

В процессе исследований состав микропримесей изменяли путем введения в исходный раствор фторбериллата аммония небольшого количества специально выбранных комплексо-

образующих реагентов [12]. В данном случае комплексообразователем является натрий, который образует с некоторыми примесями устойчивые комплексные соединения.

В исходном растворе при содержании бериллия $17,4 \text{ г/дм}^3$, мольном отношении F/Be 4,2 концентрация примесей составляла, г/дм^3 : 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_4F 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.

В результате исследований предложена технологическая схема получения кристаллов повышенной чистоты и определен оптимальный режим проведения процесса (рис. 1): добавка



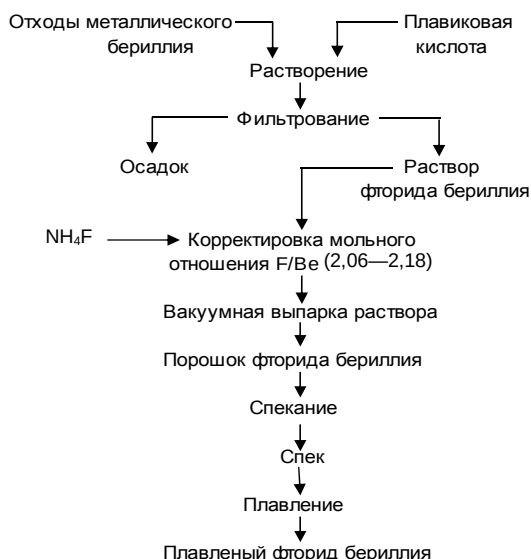
Р и с. 1. Принципиальная технологическая схема получения кристаллов фторбериллата аммония высокой чистоты

карбоната натрия 0,005 моль/моль бериллия, мольное отношение фтора к бериллию 4,5—5, рН раствора перед выпариванием 5—6, степень выпаривания раствора ~90%.

Как видно из табл. 2, предложенный режим получения кристаллов фторбериллата с введением в исходный раствор 0,005 моля Na_2CO_3 на моль бериллия в режиме кристаллизации—перекристаллизации снижает содержание суммы лимитируемых примесей в кристаллах более

Т а б л и ц а 2. Химический состав кристаллов фторбериллата аммония

Анализируемые кристаллы	Be, % по массе	Массовая доля примесей, % к Be							Сумма примесей, % по массе к Be
		Fe	Al	Mn	Cr	Cu	Ni	Si	
Без введения Na ₂ CO ₃									
Кристаллы:									
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 ₂ CO ₃ 0,005 моль/моль Be									
Кристаллы:									
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



Р и с. 2. Принципиальная технологическая схема получения фторида бериллия методом выпаривания насыщенного раствора

чем в 3 раза. Из более чистых кристаллов получают соответственно более чистый фторид бериллия [13].

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 концентрацией 40% (рис. 2). В отличие от ранее проводимых исследований в насыщенный раствор фторида бериллия с концентрацией бериллия ~ 80 г/дм³ 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_4HF_2 , равновесное давление пара HF над которой ни-

Таблица 3. Качество фторида бериллия, полученного методом выпаривания насыщенного раствора

Опыт	Добавка NH_4F в исходный раствор		Режим выпаривания		Насыпная плотность порошка, г/см ³	Содержание во фториде бериллия		Эффект распухания BeF_2 , % исходного объема
	г на 50 мл	моль F/моль Be	T, °C	Время, ч		Be, % по массе	$BeOHF$, % по массе к Be	
1	0	0	220	7	0,5	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			0,5	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	0,12			0,52	17,6	0,48	»
12	3	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			0,9	19	0,2	»
20	3	0,18			0,9	19,1	0,2	»
21	0	0	400	2/3	0,31	18,2	5,8	700
22	1	0,06			0,79	19	0,2	Отсутствует
23	2	0,12			0,87	18,9	0,19	»
24	3	0,18			0,89	18,8	0,2	»

же, чем у чистого фторида водорода, что в значительной степени предотвращает образование оксифторида бериллия. Выпаривание откорректированного по фтору раствора фторида бериллия проводили под вакуумом при остаточном давлении 0,047—0,061 МПа, температуре 360—380 °С в течение 1—2 ч. Эти условия обеспечивали максимальное удаление влаги и 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/см³ с содержанием бериллия $\geq 19\%$ по массе и оксифторида бериллия $< 0,3\%$ к бериллию (табл. 3).

Последующее плавление порошка при 900 °С в течение 5—7 мин обеспечило получение фторида бериллия требуемого качества плотностью 2 г/см³ и содержанием примесей, массовая доля, % к Be: Al $\leq 0,015$, Fe $\leq 0,05$, Mn, Cr, Ni, Cu $\leq 0,01$. Предложенная технология характеризуется новизной и имеет преимущества перед известными методами [14].

В настоящее время оформляется техническое задание на создание модуля для проверки разработанных технологий получения соединений бериллия в опытно-промышленном масштабе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Игнатьев В.В., Мерзляков А.В., Субботин В.Г. и др. Экспериментальное исследование физических свойств расплавов солей, содержащих фториды натрия, лития и дифторид бериллия. — Атомная энергия, 2006, т. 101, вып. 5, с. 364—372.
2. Новиков В.М., Игнатьев В.В., Федулов В.И. и др. Жидкосольевые ЯЭУ: перспективы и проблемы. М.: Энергоатомиздат, 1990. 192 с.
3. Силина Г.Ф., Зарембо Ю.И., Бертина Л.Э. Бериллий, химическая технология и металлургия. М.: Госатомиздат, 1960. 120 с.
4. Медведев А.С., Карабасов Ю.С. Состояние и перспективы цветной металлургии России, Украины и Казахстана. М.: Альтекс, 2005. 340 с.
5. Новоселова А.В., Бацанова Л.Р. Аналитическая химия бериллия. М.: Наука, 1968. 24 с.
6. Эверест Д. Химия бериллия. Пер. с англ. Под ред. В.П. Маширева. М.: Химия, 1968. 222 с.
7. Ажажа В.М., Лавриненко С.Д., Пилипенко Н.Н. Чистые и особочистые металлы в атомной энергетике. — Вопросы атомной науки и техники. Сер. Вакуум, чистые материалы, сверхпроводники, 2007, № 4, с. 3—12.
8. Иванов В.Е., Папилов И.И., Тихинский Г.Ф., Амо-ненко В.М. Чистые и сверхчистые металлы. М.: Металлургия, 1965. 263 с.
9. Основные свойства неорганических фторидов. Справочник. М.: Атомиздат, 1976.
10. Рысс И.Г. Химия фтора и его соединений. М.: Химия, 1956. 532 с.
11. Степин Б.Д., Серебренникова Г.М., Наумова Г.М. Новые направления в разделении веществ методом кристаллизации. М.: Наука, 1978. 36 с.
12. Степин Б.Д., Горштейн И.Г., Блюм Г.З. и др. Методы получения особо чистых неорганических веществ. Л.: Химия, 1969. 480 с.
13. Коцарь М.Л., Матясова В.Е., Никонов В.И., Борсук А.Н. Способ переработки отходов металлического бериллия. Заявка № 2012120267/05(030490), приоритет от 16.05.2012.
14. Коцарь М.Л., Матясова В.Е., Горяев Г.В. и др. Способ получения фторида бериллия. Заявка № 2012118214/05(027510), приоритет от 03.05.2012.

Поступила в Редакцию 25.03.13

УДК 621.039.31

ОПТИМИЗАЦИЯ КАСКАДА ЦЕНТРИФУГ ДЛЯ РАЗДЕЛЕНИЯ МНОГОКОМПОНЕНТНОЙ СМЕСИ ИЗОТОПОВ

Палкин В.А. (Уральский федеральный ун-т, г. Екатеринбург)

При обогащении природного урана каскад центрифуг можно оптимизировать методом [1]. Этот метод, однако, не применим для регенерированного урана, поскольку нельзя пренебречь содержанием в смеси изотопов ²³²U, ²³⁴U, ²³⁶U. В

этом случае каскад с заданным числом центрифуг по ступеням можно оптимизировать методом [2]. Для оптимизации в более общем случае, как и при многокомпонентном разделении других изотопов, целесообразна разработка специ-