УДК 669.721.

Г.С.ПЕСТОВА, *канд. техн. наук, доцент, GSP.ektu@mail.ru*
Восточно-Казахстанский государственный технический университет им. Д.Серикбаева, Усть-Каменогорск, Казахстан

G.S.PESTOVA, *PhD in eng. sc., associated professor, GSP.ektu@mail.ru*
East Kazakhstan State Technical University named after D.Serikbaev, Ust-Kamenogorsk, Kazashstan

ПОВЫШЕНИЕ ЭКОЛОГИЧЕСКОЙ БЕЗОПАСНОСТИ И ЭКОНОМИЧЕСКОЙ ЭФФЕКТИВНОСТИ ПРОЦЕССА ВОССТАНОВЛЕНИЯ ФТОРИДА БЕРИЛЛИЯ МАГНИЕМ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ГРАНУЛИРОВАННОЙ ШИХТЫ

Бериллий – первый из металлов Периодической системы элементов Д.И.Менделеева, получаемый восстановлением в стадии низких температур. В аналитическом исследовании закономерностей восстановления фторида бериллия магнием оптимизирован размерный интервал гранул: для фторида бериллия максимальный размер составляет 24 мм, минимальный – не менее 1 мм, оптимальное значение параметра находится в области средних значений (10-18 мм). Для магния максимальный размер соответствует 1 молю и равен 24 мм.

Ключевые слова: гранула, шихта, бериллий, оптимизация, шихтоподготовка, целевая функция, диссоциация, размерный интервал, энтропия, зернограничная диффузия.

THE INCREASE OF ECOLOGICAL SAFETY AND ECONOMIC EFFICIENCY OF BERYLLIUM FLUORIDE REDUCTION PROCESS WITH MAGNESIUM BY USING GRANULATED BATH

Beryllium is the first of metals in Mendeleev periodic system, derived by reduction at the stage of low temperatures. The granules dimensioned interval is optimized in analytical research of beryllium fluoride reduction regularities. The maximum dimension for beryllium fluoride is 24 mm, minimum is not less than 1 mm. The optimal value of parameter is in mean value depreciation area (10-18 mm). The maximum dimension for magnesium is 24 mm and corresponds to 1 mol.

Key words*:* granule, granulated bath, beryllium, optimization, charge preparation, goal function, dissociating, dimensioned interval, entropy, grain-boundary diffusion.

Применение гранулированной шихты в восстановительной плавке в металлургии термических реакций – одна из экономически эффективных и экологически безопасных технологий. В экспериментах по производству металлического бериллия восстановлением гранулированного фторида бериллия (ФБ) гранулированным магнием показан высокий выход бериллия – 70,84 % в слиток, по сравнению с другими технологиями (порядка 55 %). Задача грануляции расплава ФБ в принципе решена с выполнением технического проекта [7]; для магния известен способ гранулирования слитка резанием, который позволяет выбирать магний с заданной чистотой по примесям [4]. В технологии восстановления ФБ магнием необходимо оптимизировать размерный интервал гранулированной шихты с высокой степенью выхода металла. Стадия шихтоподготовки в регламенте высокотехнологичного процесса должна быть определяющей, направленной на производство и использование гранулированной шихты заданного состава. В существующем производстве шихтоподготовка сопровождается пылением, образованием

аэрозолей, ручным трудом. Степень восстановления металла g – основной показатель качества восстановительной реакции, зависит от продолжительности реакции t и, соответственно, от размера d гранулы шихты.

Существует большая разница температур плавления ФБ и магния ($\Delta T = 147$ °С), вследствие чего восстановление происходит между твердым ФБ и магнием в жидкой фазе, разделение – в жидких фазах нагреванием и отстаиванием. Если рассматривать механизм восстановления ФБ в твердой фазе, магний – в расплавленном состоянии, можно определить крупность восстанавливаемой соли – параметр, непосредственно определяющий эффективность процесса. Схема протекания процесса, возможно, следующая. Для ФБ характерна диссоциация связей F – Be – F при низких значениях температуры нагревания. В результате появляется фтор, который стекает из гранулы ФБ на свободную поверхность, в то же время магний от свободной поверхности диффундирует в объем гранулы ФБ. Фтор связывается магнием, образуя шлаковую фазу, одновременно свободный от фтора бериллий должен коалесцировать. Из анализа состояния процесса восстановления ФБ магнием известно [3, 10] следующее: интервал низкотемпературной реакции составляет 450-700 °С; в зависимости от температуры степень восстановления может быть порядка 95-96 %; в составе шлака преобладают корольки бериллия размером от 10 до 0,5 мм, весьма неравномерно распределенные по объему шлака.

Цель настоящей работы – оценка размерного интервала гранул ФБ на основе аналитического исследования закономерностей восстановления ФБ магнием: диссоциации связей ФБ и диффузионного роста слоя шлака на грануле. Знание размера гранул позволит механизировать и автоматизировать процесс шихтоподготовки, операции транспортировки.

Диссоциация связей фторида бериллия. Объектом исследования выбираем частичку – гранулу ФБ в виде кубика с ребром 1-29 мм. Диссоциация связей ФБ представляется как разрушение твердого тела под действием тепловых колебаний, и изменение долговечности τ твердой гранулы ФБ от температуры T подчиняется закономерности [9]

$$\tau = \tau_0 \exp(U_0/kT), \qquad (1)$$

где $\tau_0 \approx 10^{-13}$ с; U_0 – совпадает с энергией распада межатомных связей в твердых телах.

По Френкелю, среднее время $\tau_{фл}$ между двумя последовательными флуктуациями энергии $E_{фл}$ на данном атоме

$$\tau_{фл} \gg \tau_a \exp(E_{фл}/kT). \qquad (2)$$

Величина τ в зависимости от температуры отыскивается из решения уравнений (1) и (2) относительно показателя экспоненты. С течением времени разрывы связей накапливаются при различных значениях температуры и гранула разрушится за время $t \approx \tau_{фл} N$, где N – число атомов в цепочке, равной половине размера гранулы. По формулам (1) и (2) было определено время разрыва связей τ на одном атоме (табл.1) и время разрушения t гранулы объемом 1 моль (рис.1).

Таблица 1

Время разрыва связи на одной ячейке $\tau(r)\cdot 10^{13}$, с

Соединение	Температура, К				
	723	773	873	973	1073
BeF_2	5,362	5,297	5,175	5,067	4,966
Cr_2O_3	–	–	–	5,175	5,071
UF_4	5,517	5,258		5,145	–

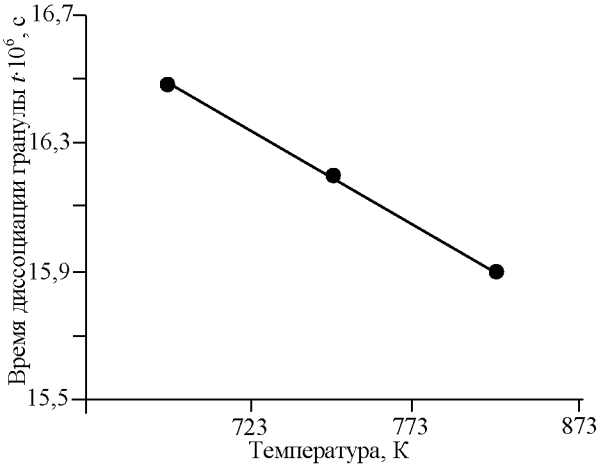


Рис.1. Время диссоциации гранулы фторида бериллия нагреванием, d = 29 мм

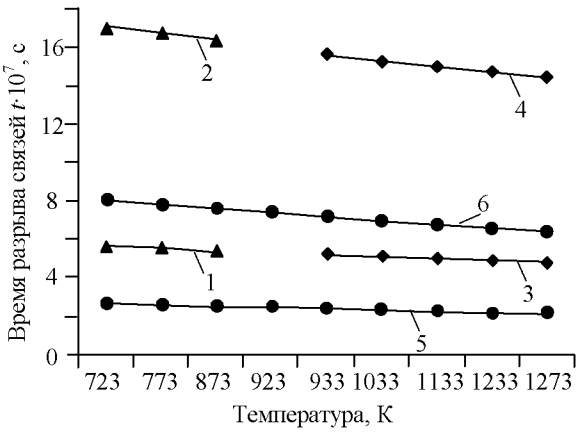


Рис.2. Время разрушения нагреванием гранул соединений BeF_2 (графики 1, 2), Cr_2O_3 (графики 3, 4), UF_4 (графики 5, 6) при диаметре гранул 1 мм (графики 1, 3, 5) и 3 мм (графики 2, 4, 6)

Ряд металлов получают термическим восстановлением солей и оксидов, время $\tau(r)$ на ячейках (табл.1) от соединения к соединению отличается незначительно. Значительная разница по времени разрушения гранулы (рис.2) обусловлена размером гранулы и порядковым номером восстанавливаемого металла в Периодической системе (ПС): различием объемов моля и ячейки соединения. Расчеты показывают, что время диссоциации гранул ФБ увеличивается на два порядка при увеличении размера гранулы на один порядок – от 1 до 29 мм. Оптимальный размер может быть ограничен значением 14 мм, так как для следующего значения скорость диссоциации понижается на порядок. Качественная оценка размера гранулы ФБ, исходя из максимально присутствующего в шлаке королька бериллия диаметром 5 мм, также дает размер исходной гранулы ФБ порядка 14 мм.

Для системы из двух гранул – восстановитель и соединение, в изотермическом равновесии запишем энтропию через удельный объем $S = kN\ln(V/N)$ [2]: гранула с параметрами V_1 и N_1 для Mg и гранула – V_2 и N_2 для ФБ. Дифференцирование уравнения минимума свободной энергии такой системы $F = U - TS$ в равновесном состоянии, где $S(V, N) = S(V_1, N_1) + S(V_2, N_2)$, при условии $N_1 + N_2 = \text{const}$ и равенстве нулю производной, дает равенство плотностей частиц в объемах двух гранул:

$$\ln(V_1 / N_1) = \ln (V_2 / N_2). \qquad (3)$$

Если удельный объем для гранулы $V_{гр} / N_{гр}$ записать через его определение:

$$\frac{V_{гр}}{N_{гр}} = \frac{V_{гр}}{V_{гр}/(M/N_A\rho)} = \frac{1}{N_A}\frac{M}{\rho}, \qquad (4)$$

то условие (3) выполняется с учетом множителя X по объему: плотность частиц в грануле ФБ будет соответствовать плотности гранулы Mg при выполнении условия $0{,}6V_{BeF_2} = V_{Mg}$. Отсюда следует, что для ФБ размер гранулы $d_{max} = 24$ мм.

Бериллий – практически первый в ПС металл, который получают термическим восстановлением с образованием продуктов реакции в твердой фазе, хотя возможно восстановление оксида лития магнием. Как соединение с молекулами небольшого размера, максимальной толщиной шлаковой фазы, в сравнении с другими восстанавливаемыми соединениями, ФБ будет иметь гранулы самого большого размера:

$$d_{max} = 24 \text{ мм}.$$

Принимая ФБ за точку отсчета размеров гранул соединений термически восстанавливаемых металлов, можно получить размерный ряд при условии разрыва связей в гранулах, т.е. при измельчении. С увеличением порядкового номера восстанавливаемого металла в ПС увеличивается молярная масса соединения и объем элементарной частички, уменьшается количество частичек в объеме, сравнимом с объемом гранулы восстановителя – магнием, поэтому размер гранулы соединения должен уменьшаться. Практически для соединений с большим порядковым номером металла $d < 0{,}2$ мм.

Диффузия в грануле фторида бериллия. В работе [5] отмечают, что зернограничная диффузия в неметаллах не очень отличается от зернограничной диффузии в металлических веществах. Процессу восстановления ФБ магнием скорее всего соответствует кинетический режим диффузии А как специфичный для поликристаллов [5] с единственным эффективным коэффициентом диффузии. Поскольку размер зерен мал, эффективный коэффициент диффузии равен

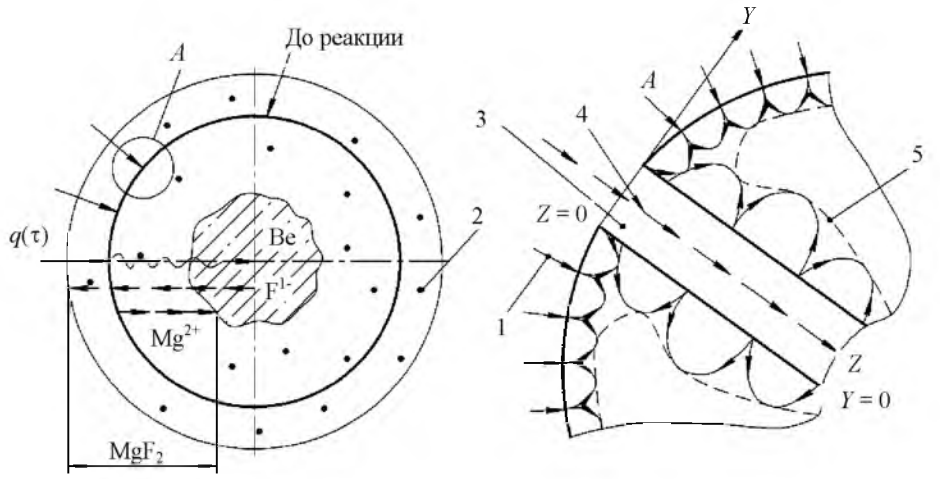


Рис.3. Схема процесса диффузии магния и фтора в грануле фторида бериллия

q(τ) – тепловые колебания решетки в зависимости от времени процесса; Mg^{2+} – диффузия магния в гранулу; F^{1-} – диффузия фтора из гранулы; Be – королек бериллия; MgF_2 – шлаковая фаза; 1 – потоки магния по дислокациям около границы зерен и свободной поверхности гранулы; 2 – частичка бериллия; 3 – граница зерна; 4 – потоки магния по границе зерен; 5 – возможное положение реакционной поверхности

коэффициенту зернограничной диффузии δD_b. Считаем, что в нашей задаче один коэффициент – δD_b.

Экспериментальные значения диффузии для восстановления **ФБ** магнием отсутствуют, однако для грубой оценки коэффициентов δD_b воспользуемся соотношением Аррениуса: коэффициенты диффузии всех металлов с одинаковой кристаллической структурой описываются общей прямой Аррениуса, а диффузия в металлах с близкой структурой происходит по одному и тому же механизму [5]. Для магния как металла с гексагональной плотнейшей упаковкой и **ФБ** – соль с гексагональной структурой, соотношение Аррениуса для диффузии фтора и магния, по литературным данным [5], следующее:

$$\delta D_b = 1{,}5r \cdot 10^{-14} \exp\left(-10{,}3T_{\text{пл}}/T\right), \qquad (5)$$

где $T_{\text{пл}}$ – температура плавления соединения.

Результаты расчета коэффициентов зернограничной диффузии фтора (в числителе $T_{\text{пл}} = 1073$ К (797 °С)) и магния (в знаменателе $T_{\text{пл}} = 924$ К(651 °С)) в грануле фторида бериллия в расчете на 1 моль следующие:

Температура, К	$\delta D_b \cdot 10^{14}$, м^3/с
723	0,55 / 0,668
773	0,564 / 0,70
873	0,591 / 0,735
973	0,617 / 0,774
1073	0,644 / 0,816

Процесс диффузии в грануле **ФБ**, возможно, протекает по следующей схеме (рис.3). В начальный момент процесса граничная диффузия магния может происходить с образованием дислокаций 1 в приграничной зоне. Дислокации будут отрывать ячейки сетки, разрывая связи. Тонкодисперсные частички бериллия 2 этих ячеек запутываются в шлаке. Реакционная поверхность отличается от идеальной сферы, представляет поверхность 4, перемещающуюся к центру гранулы по мере стока фтора из гранулы и его реакции с магнием; металлический бериллий коалесцирует. Подобные рассуждения подтверждает изменение внешнего вида образца шихты ($BeF_2 + Mg$) [3].

Продолжительность реакции. Используя количественные соотношения реагентов шихты, рассматриваем идеальный случай – 100-процентное восстановление металлической фазы. В рассматриваемой задаче диффузия происходит в слое, одна из границ которого перемещается (рис.4). Оцениваем длительность реакции восстановления численными методами из закономерностей образования и роста слоя шлака на грануле **ФБ** [8]. Массоперенос происходит в слое переменной толщины $0 \le x \le \xi$, реакция идет в процессе диффузии реагентов через слой растущей фазы и второй закон диффузии можно записать в следующем виде:

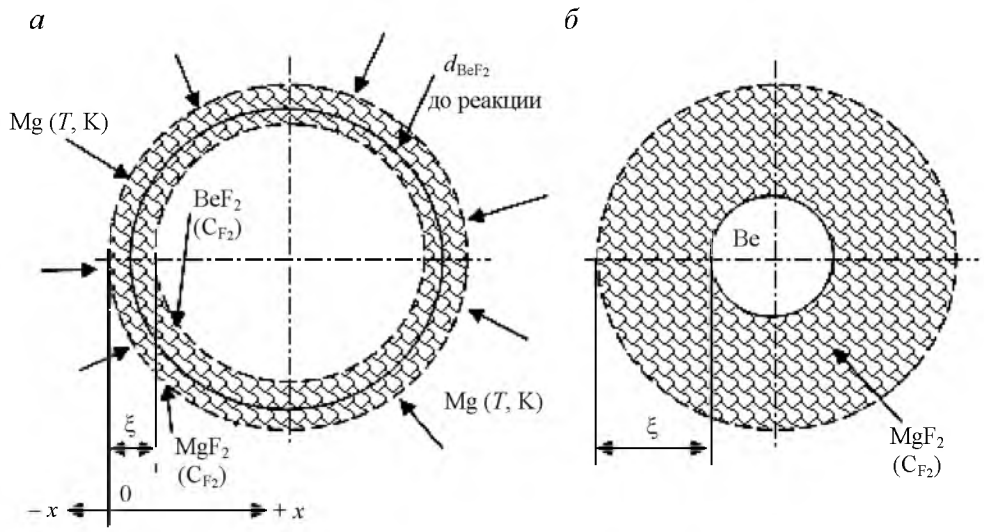


Рис.4. К расчету длительности восстановления фторида бериллия в зависимости от температуры: *а* – рост слоя шлаковой фазы; *б* – завершение реакции восстановления

ξ – толщина шлака; C_{F_2} – концентрация фтора в составе фторида бериллия и фторида магния; Be – металлическая фаза; Mg (*T*, K) – магний при температуре *T*

$$\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} = \frac{C_2 - C_1}{D} \frac{x}{x^2} \frac{dx}{dt}, \qquad (6)$$

где C_1 и C_2 – концентрации фтора в слое MgF_2 на границе с BeF_2 и магния соответственно; x – расстояние от границы MgF_2-BeF_2 в глубь слоя MgF_2.

Численное решение уравнения (6) для бесконечного твердого тела при граничных условиях $C(x, 0) = C_0(MgF_2)$, $x < 0$; $C(x, 0) = C_1(BeF_2)$, $x > 0$ имеет вид [8]

$$2(C - C_1)/(C_0 - C_1) = \operatorname{erfc} \eta, \qquad (7)$$

где $\eta = x/2\sqrt{Dt}$ [8].

Из определения η следует длительность реакции восстановления

$$t = x^2/(4\eta^2 D_{bF}). \qquad (8)$$

Толщина слоя шлака на грануле восстанавливаемого соединения является величиной постоянной по составу гранул, для ФБ толщина $\xi = 0{,}28 d_{BeF_2}$. Тогда уравнение (8) будет иметь вид

$$t = (0{,}0196 d^2)/(\eta^2 D_b) \qquad (8a)$$

и являться целевой функцией оптимизации параметра *d*. Для диапазона размеров гранул ФБ по уравнению (8*а*) при полном восстановлении по фтору длительность реакции может составлять 0,016-14,8 с; по магнию – 0,036-34,85 с.

Оптимизация состава шихты. В области $1 \le d \le 29$ определения функции $f(t) = (0{,}0196 d^2)/(\eta^2 D_b)$ для шихты из ФБ внутреннего экстремума функции $f(t)$ не существует, так как для нашей функции $f'(t) \ne 0$ [6]. Номограмма зависимости времени реакции от размера гранулы $t = f(d, T = \text{const})$ – рис.5, позволяет оценить оптимальный размерный диапазон гранул ФБ. С увеличением гранулы ФБ уменьшается диффузия магния $t_{(Mg)}$ относительно диффузии фтора $t_{(F)}$ в слое шлака, т.е. лимитирует диффузия магния. Для гранулы ФБ размером $d = 29$ мм, например, скорость диффузии магния $t_{(Mg)}$ уменьшается в 93 раза относительно гранулы $d = 3$ мм (из расчета длительности реакции). Оптимальный состав определяется средним значением размерного интервала – 10-18 мм, что соответствует корольками бериллия размером 5-10 мм, максимально присутствующим в шлаке. Время восстановления 4-14 с. Максимальный размер гранулы определен из условия минимума свободной энергии и составляет порядка 24 мм, минимальный – для ФБ определяется возможностью разделения фаз и составляет не менее 1 мм. Результаты расчета процесса объясняют причину невысоких показателей восстановления бериллия: несоответствие состава шихты размерному ряду гранул (куски шихты от 100 мм, слитки магния).

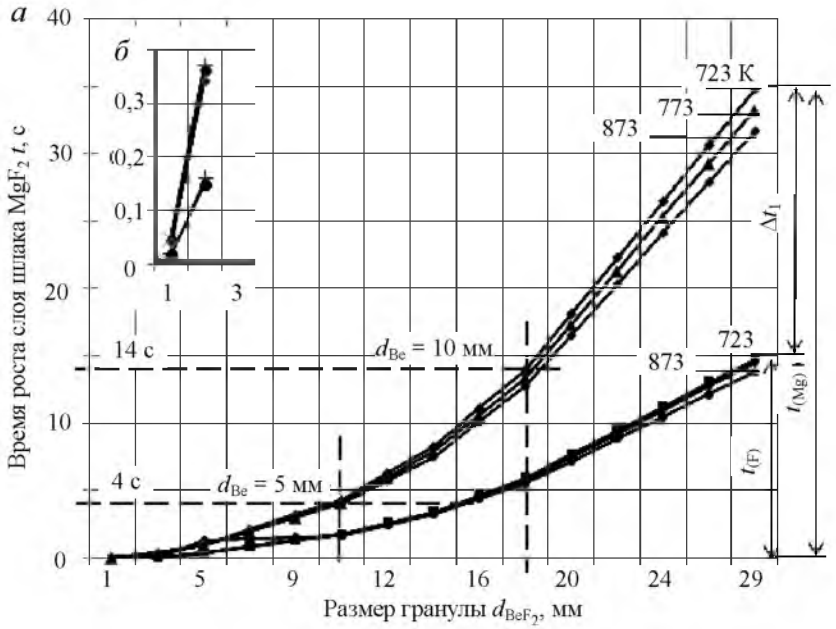


Рис.5. Номограмма роста $t = f(d, T = \text{const})$ слоя шлака MgF_2 в реакции восстановления BeF_2 магнием для гранулы d =1÷29 мм (*а*) и d =1÷2 мм (*б*)

$t_{(Mg)}$ и $t_{(F)}$ – время роста слоя шлака от диффузии магния и фтора; Δt_1 – разница скорости диффузии реагентов; 723, 773, 873 – температура диссоциации связей F – Be – F, K

Для восстановления металла с порядковым номером 92 (уран) магнием гранулы соединения UF_4 требуются размером на порядок меньший, чем для ФБ: для частичек d от 0,1 до 1,0 мм длительность диффузии магния возрастает в 640 раз. На практике диаметр гранулы UF_4 менее 0,2 мм (из литературных источников). Для гранул оксида хрома d от 0,1 до 1,0 мм, вследствие высокой температуры плавления и порядкового номера хрома, скорость диффузии алюминия падает в 51 раз. Размер гранул Cr_2O_3 в большинстве своем (54,5 %), составляет менее 0,06 мм. Таким образом, чем выше порядковый номер металла, чем больше низкотемпературный интервал и тем мельче должна быть шихта (табл.2).

Таблица 2

Сравнительные данные

Me (N п/п в ПС)	Соединение (ΔT, °C)	M, г	$d_{моль}$, мм	d_{max}, мм, по (3)	$d_{опт}$, мм
Be (4)	BeF_2 (146)	47,01	28,7	24,0	~ 14
Cr (24)	Cr_2O_3 (1665)	151,99	31	15	< 0,06
U (92)	UF_4 (352)	314,02	36	12,5	< 0,2
Mg (12)	–	24,31	–	24	–
Al (13)	–	26,98	–	~ 27	–

Для производства бериллия необходимо иметь магний высокой чистоты, так как примеси, проникая из магния в восстановленный металл, снижают его чистоту и повышают затраты на последующие очистки металла. Вследствие этого разрабатывался способ гранулирования слитка магния резанием. Исходя из того, что для разнообразных по структуре промышленных магниевых сплавов может проводиться объемная изотермическая штамповка без использования эффекта сверхпластичности [1], предложен способ резания слитка магния на гранулы заданного размера [4]. В качестве методики для расчета резания слитка на кубики-гранулы принята известная задача о внедрении пуансона с плоским торцом в тело больших поперечных размеров.

Выводы

1. Функция оптимизации состава шихты, полученная для восстановления фторида бериллия магнием, позволяет оценить уменьшение скорости диффузии восстановителя с увеличением размера гранулы соединений, восстанавливаемых в твердой фазе.

2. Установлено, что фторид бериллия имеет самую крупную гранулу шихты как соединение с небольшой молекулой и максимальным слоем шлака. Оптимизирующая функция для восстановления фторида бериллия имеет граничные экстремумы: из условия минимума свободной энергии максимальный размер гранулы составляет 24 мм, а минимальный – не менее 1 мм. Внутри области определения функции нет экстремумов, оптимальное значение размера гранулы находится в области средних значений – 10-18 мм. При таком составе шихты имеет место равномерное распределение частичек и корольков металлического бериллия в шлаковой фазе и максимальная их коагуляция при перемешивании и разделении.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Альтман М.Б.* Магниевые сплавы: Справочник. Ч.1. Металловедение магния и его сплавов. Область применения / М.Б.Альтман, М.Е.Дриц, М.А.Тимонова. М.: Металлургия, 1978. 232 с.

2. *Гельфер Я.М.* Парадокс Гиббса и тождественность частиц в квантовой механике / Я.М.Гельфер, В.Л.Любошиц, М.И.Подгорецкий. М.: Наука, 1975. 272 с.

3. Изучение процесса получения бериллия металлотермическим методом: Отчет о НИР / ПО «УМЗ»; Ю.И.Заремба, В.Н.Кравченко и др. Усть-Каменогорск, 1964. 127 с. Инв. № 2376.

4 Инновационный патент 21787. Республика Казахстан, МКИ B22F9/06. Способ резки слитков металла на гранулы и устройство для его осуществления / Г.С.Пестова; заявитель и патентообладатель Восточно-Казахстанский государственный технический университет им.Д.Серикбаева. № 2008/0555.1; заяв.12.05.2008; Опубл. 15.10.2009. Бюл.№ 10. 4 с.

5. *Каур И.* Диффузия по границам зерен и фаз / И.Каур, В.Густ; Пер. с англ. Б.Б.Страумала; Под ред. Л.С.Швиндлермана . М.: Машиностроение, 1991. 448 с.

6. *Корн Г.* Справочник по математике. Для научных работников и инженеров / Г.Корн, Т. Корн. М.: Наука, 1973. 832 с.

7. *Пестова Г.С.* Грануляция расплава фторида бериллия / Г.С.Пестова, Г.С.Рычков; ВКГТУ. Усть-Каменогорск, 2007. 200 с.

8. *Райченко А.И.* Математическая теория диффузии в приложениях. Киев: Наукова думка, 1981. 396 с.

9. *Регель В.Р.* Кинетическая природа прочности твердых тел / В.Р.Регель, А.И.Слуцкер, Э.Е.Томашевский. М.: Наука, 1974. 560 с.

10. Совершенствование и участие во внедрении промышленного процесса восстановления бериллия из гранулированной шихты в механизированных печах закрытого типа: Отчет о НИР / ПО «УМЗ» – ВНИИХТ; Л.В.Козлов, Ю.И.Заремба, В.К.Кениг. Усть-Каменогорск, 1986. 115 с. Инв. № 4445.

REFERENCES

1. *Altman M.B., Drits M.Y., Timonova M.A.* Magnesium Alloys: Referance book, chapter I, Metal Science of magnesium and its alloys. Field of application. Moscow: Metallurgy, 1978. 232 p.

2. *Gelfer Y.M., Lyuboshits V.L., Podgoretskiy M.I.* Gibbs paradox and particles identity in quantum mechanics. Moscow: Nauka, 1975. 272 p.

3. *Zarembo Y.I., Kravchenko V.N. and others.* The research of beryllium recovery by metallothermic method process: Scientific research work report / Ulba Metallurgy Plant. Ust-Kamenogorsk, 1964. 127 p. № 2376.

4. Innovation patent 21787, The Republic of Kazakhstan, ICI B22F9/06. Method of metal slugs cutting into granules and device for its realization / G.S.Pestova, applicant for a patent and patent holder of EKSTU named after of D.Serikbaev. № 2008/0555.1; clam 12.05.2008, published on 15.10.2009. Bul. № 10. 4 p.

5. *Kaur I., Gust V.* Diffusion on grain junction lines and phases | translated from Enlish B.B. Straumal; edited by L.S.Shvindlerman. Mocsow: Machinostroenie, 1991. 448 p.

6. *Korn G., Korn T.* Mathematics reference book. For researchers and engineers. Moscow: Nauka, 1973. 832 p.

7. *Pestova G.S., Rychkov G.S.* Granulating of molten beryllium fluorides / EKSTU. Ust-Kamenogorsk, 2007. 200 p.

8. *Raichenko A.I.* Mathematical diffusion theory in appendixes. Kiev: Naukova Dumka, 1981. 396 c.

9. *Regel B.R., Slutsker A.I., Tomashevsky E.Y.* Kinetic nature of solids resistance. Moscow: Nauka, 1974. 560 p.

10. *Kozlov L.V., Zarembo Y.I., Kenig V.K.* Refining and participation in implementation of beryllium reduction from granulated load process in power-operated kilns of pressure type / Ulba Metallurgy Plant – VNIIHT. Ust-Kamenogorsk, 1986. 115 p. № 4445.