

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ СОСТАВА ОСТАТОЧНЫХ ГАЗОВ В ПРОЦЕССЕ ДИСТИЛЛЯЦИИ НА СОДЕРЖАНИЕ ГАЗОВЫХ ПРИМЕСЕЙ В КОНДЕНСАТЕ БЕРИЛЛИЯ

*А.В. Бабун, А.А. Васильев, В.Д. Вирич, О.В. Кисель, К.В. Ковтун,
А.Д. Солопихин, И.В. Шпагин*

*ИФТТМТ Национального научного центра
“Харьковский физико-технический институт”,
г. Харьков, Украина; тел. (057)335-62-65*

Методом вакуумной дистиляции, с применением способа рафинирования путем конденсации паров бериллия на колонке с заданным градиентом температуры получен бериллий чистотой более 99,99 мас.%, с учетом всех примесей, в том числе и газообразующих. Исследованы некоторые особенности поступления газообразующих примесей в процессе дистиляции в бериллиевый конденсат. Изучено влияние вакуумных условий при проведении дистиляции на концентрацию С, N, O в конденсате бериллия. Даны рекомендации, позволяющие существенно снизить содержание кислорода и углерода в бериллиевом дистилляте.

ВВЕДЕНИЕ

Механизмы процессов рафинирования, способы их осуществления зависят от физико-химических особенностей каждой конкретной системы металл-примесь и внешних условий, в которых реализуются эти механизмы рафинирования. Растворимость примесей внедрения (азот, углерод, кислород) в ряде химически активных металлов высока, и их концентрация, как правило, на порядок и более превышает концентрацию большинства металлических и неметаллических примесных элементов. Удаление примесей внедрения из активных металлов благодаря их высокой гетерогенной способности взаимодействия с остаточными газами представляет особые трудности, и поэтому достигнутый уровень чистоты рафинированного высокочистого продукта в основном определяется остаточной концентрацией в нем примесей газов и углерода [1, 2].

Бериллий не является исключением из серии активных металлов и в процессе дистиляции проявляет высокую химическую активность по отношению к компонентам остаточного газа. Резкое понижение остаточного давления от $\sim 10^{-3}$ до 10^{-4} Па, наблюдаемое в начале процесса дистиляции, указывает на то, что в процессе дистиляции бериллия дистиллирующее устройство следует рассматривать как сорбционный насос, обладающий высокой скоростью откачки активных газов. Следовательно, содержание газовых примесей в бериллии будет зависеть от равновесного давления остаточных газов, определяемого откачкой двух насосов: насоса (или нескольких насосов) вакуумного агрегата и сорбционного насоса – конденсируемого и расплавленного металла. При определенных условиях, когда предельный остаточный вакуум, создаваемый сорбционным насосом, выше вакуума, создаваемого средствами откачки, возможно создание потока кислорода и других активных газов из системы откачки к зоне дистиляции [2, 3]. Состав активных газов, попадающих в камеру дистиляции из вакуумных масляных средств откачки, характеризуется наличием паров масел и продуктов их разложений на горячих

поверхностях (C_nH_m , CO, CO₂), что в конечном итоге и определяет высокие значения количественного содержания кислорода и углерода в бериллиевом конденсате.

Целью работы являлось изучение возможности проведения глубокой очистки бериллия путем исследования влияния состава остаточного газа в рабочей камере дистиляционной установки на содержание кислорода и углерода в бериллиевом конденсате.

1. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Эксперименты по изучению влияния состава остаточной атмосферы на количество газовых примесей в бериллиевом конденсате проведены на лабораторной установке «Белка-3» сконструированной и изготовленной в ННЦ ХФТИ. Установка предназначена для рафинирования бериллия методом вакуумной дистиляции с производительностью 3 кг бериллия в виде конденсата за один дистиляционный цикл (5 суток).

На рис.1 приведена схема вакуумной установки «Белка-3» [4]. В рабочую камеру 1 помещается дистиляционное устройство с испарителем и конденсатором, которые нагреваются печью сопротивления. Объем рабочей камеры откачивается диффузионным паромасляным насосом М-1000 2, снабженным сорбционной ловушкой 9 с сорбирующими элементами пластинчатого типа. Рабочая камера может прогреваться до ~ 100 °С и охлаждаться проточной водой. Парциальное остаточное давление при выходе на рабочий режим проведения дистиляции достигает значения $\sim 10^{-4}$ Па.

Для повышения эффективности очистки бериллия методом вакуумной дистиляции от газообразующих примесей проведена реконструкция системы откачки вышеописанной дистиляционной установки «Белка-3». Целью усовершенствования системы вакуумной откачки являлось устранение попадания в камеру дистиляции паров масла и кислородосодержащих газов.

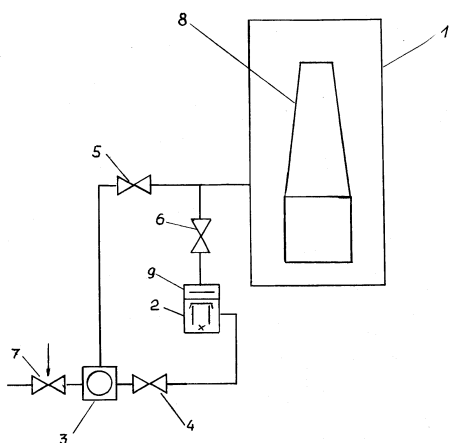


Рис. 1. Схема вакуумной установки «Белка-3» до проведения усовершенствования:

1 – рабочая камера; 2 – пароструйный масляный насос М-1000; 3 – форвакуумный насос; 4, 5, 6 – клапаны; 7 – натекатель; 8 – дистилляционное устройство; 9 – азотная ловушка

На рис. 2 представлена схема вакуумной установки «Белка-3» после проведения реконструкции.

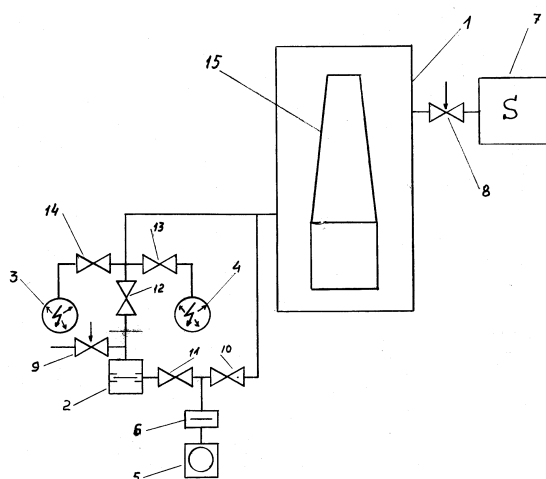


Рис. 2. Схема вакуумной установки «Белка-3» после усовершенствования:

1 – рабочая камера; 2 – турбомолекулярный насос; 3, 4 – магнитоэлектрические насосы; 5 – форвакуумный насос; 6 – азотная ловушка; 7 – масс-спектрометр МХ-7310; 8 – игольчатый вентиль; 9 – натекатель; 10, 11, 12, 13, 14 – клапаны; 15 – дистилляционное устройство

Как видно из рис. 2, диффузионный паромасляный насос М-1000 был заменен турбомолекулярным насосом 2 - ТМН-500. Для снижения выделения углеродородных и других активных газов из вакуумного механического насоса 5 в вакуумный трубопровод установлена азотная ловушка 6. Для увеличения скорости откачки, а также для реализации возможности проведения дистилляционных циклов рафинирования бериллия в замкнутом объеме в состав вакуумных средств откачки установки добавлены два магнитоэлектрических насоса «Норд-100».

Аналитические исследования бериллиевого конденсата, полученного вакуумной дистилляцией [5],

выполнены на промышленном лазерном масс-спектрометре ЭМАЛ-2 [6]. Масс-спектрометр ЭМАЛ-2 (завод изготовитель – НПО «Электрон», г. Сумы) выполнен по классической схеме Маттауха-Герцога [7] с фокусировкой по энергиям и по массам, с использованием лазерно-плазменного источника ионов. Для ионизации объектов исследования применен серийный квантовый генератор ИЛТИ-203, работающий в режиме модуляции добротности с длиной волны излучения 1060 нм и энергией в импульсе 20 МДж. Частота следования импульсов 50 Гц при длительности импульса 10 нс. Контроль выходной мощности излучения в процессе анализа осуществлялся измерителем мощности и энергии излучения ИМО-2Н. Для улучшения вакуума в камере ионного источника установлена азотная ловушка непосредственно вблизи источника, которая с использованием стандартных прогревающих позволила получить вакуум $\sim (5...7) \cdot 10^{-6}$ Па. Чтобы определить уровень фона остаточных газов, были проведены измерения содержания углерода, азота и кислорода в монокристалле бериллия, полученного зонной плавкой. Методика проведения лазерных масс-спектрометрических аналитических испытаний бериллиевых объектов описана в работе [8]. При проведении экспериментов использовали стандартный образец, предоставленный ОАО «Ульбинский металлургический завод» (г. Усть-Каменогорск, Республика Казахстан). Примеси стандартного образца, в том числе С, N, O, аттестованы химическим и химико-спектральными методами по двум независимым аналитическим испытаниям. По точности данный образец можно отнести к классу стандартный образец-справка. Аналитические исследования были проведены на ряде других образцов: различных бериллиевый конденсат с содержанием бериллия от 99,95 до 99,999 мас.% (без учета газообразующих компонентов С, N, O); монокристаллический бериллий, полученный зонной плавкой, с суммарным содержанием углерода, азота и кислорода не выше $2 \cdot 10^{-3}$ ат. %.

Качественный анализ остаточных газов производился масс-спектрометром МХ-7304. Максимальное рабочее давление в области источника ионов масс-спектрометра составляло не более 10^{-3} Па.

2. РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В реальных условиях дистилляции в вакуумной системе возникают условия динамического равновесия: газ не только поступает в систему вследствие дегазации дистилляционного устройства, металла и стенок камеры, натекания из атмосферы, химического взаимодействия конструкционных материалов между собой и с отдельными компонентами остаточного газа, но и откачивается вакуумными насосами и поглощается дистиллируемым металлом. В связи с этим важное значение имеет определение рода, количества и источников газов в системе, а также характера их изменения в процессе дистилляции.

В табл. 1 представлены результаты элементного масс-спектрометрического анализа бериллия технической чистоты, удовлетворяющего требованиям его использования в конструкциях ядерных реакторов, и

бериллий особой чистоты (99,999 мас.% по металлическим примесям), который был получен путем его рафинирования вакуумной дистилляцией.

Таблица 1

Химический состав технического бериллия и бериллия особой чистоты

Символ	Элемент	Состав, мас.%	
		Be – 99,5	Be – 99,999
C	Углерод	0,063	0,01
N	Азот	0,018	0,005
O	Кислород	0,1	0,02
Na	Натрий	0,003	< 0,000001
Mg	Магний	0,0016	< 0,000002
Al	Алюминий	0,005	< 0,000001
Si	Кремний	0,013	0,0003
Cl	Хлор	0,001	< 0,000003
Ca	Кальций	0,006	< 0,000003
Cr	Хром	0,016	< 0,000004
Mn	Марганец	0,002	0,00007
Fe	Железо	0,028	0,00005
Ni	Никель	0,004	< 0,000006
Cu	Медь	0,0018	0,00002
Be	Бериллий	99,7 _(C, N, O) / 99,9	99,95 _(C, N, O) / 99,9992

Как видно из табл.1, суммарная составляющая газовых примесей в техническом бериллии соразмерна с суммарной составляющей металлических примесей и лишь вдвое ее превосходит. При этом могут быть приведены примеры некоторых экземпляров литого бериллия, где суммарная концентрация газовых примесей существенно меньше, чем металлических. Концентрация газовых примесей в бериллиевом конденсате, полученном в вакуумной системе с остаточным давлением на уровне 10^{-4} Па, в 60 раз превосходит суммарную концентрацию металлических примесей. Глубокая очистка от примесей кислорода, азота и углерода возможна лишь при полном понимании механизмов их переноса в конденсат.

Для выяснения влияния состава остаточных газов на концентрацию примесей C, N, O в бериллии проведены масс-спектрометрические исследования состава остаточных газов в вакуумной камере установки «Белка-3» при различных системах и условиях откачки.

На рис. 3 представлен массовый спектр, который характеризует состав остаточных газов при использовании паромасляных средств откачки вакуумной камеры. Масс-спектрометрические данные получены в условиях протекания процесса дистилляции бе-

риллия при достижении остаточного вакуума $\sim 5 \cdot 10^{-4}$ Па. Как видно из рис. 3, в спектре остаточного газа преобладают массы, соответствующие газам H_2 , N_2 , CO , O_2 , CO_2 . Также наблюдаются высокие интенсивности спектральных линий, соответствующих углеводородным сериям C_nH_m как легких, так и тяжелых масс. Ионный ток спектральных линий $17(OH^+)$ и $18(H_2O^+)$ зависит от степени предварительного прогрева камеры и со временем и в зависимости от парциального остаточного давления всегда уменьшается.

На рис. 4 приведен массовый спектр состава остаточных газов при откачке рабочей камеры турбомолекулярным насосом ТМН-500 (см. рис. 2). Масс-спектрометрические измерения проводились в условиях протекания дистилляции бериллия при достижении парциального давления остаточных газов значения $\sim 5 \cdot 10^{-5}$ Па. Как видно из рис.4, основными компонентами в массовом спектре являются, как и в случае откачки рабочей камеры паромасляными средствами откачки (см. рис. 3), H_2 , N_2 , CO , OH_2 , OH и C_nH_m . При этом суммарная составляющая спектральных линий в случае турбомолекулярной откачки относительно паромасляной откачки в 6...8 раз меньше. Наличие в массовом спектре остаточных газов при использовании турбомолекулярного насо-

са спектральных линий, которые указывают на присутствие в рабочей камере паров масел и других активных газов, ставят под сомнения бытующее мнение, что турбомолекулярные средства откачки – без-

масляные. Попадание паров масел в рабочую камеру возможно из форвакуумного насоса, а также при проникновении масла через сальники ротора в турбину насоса ТМН-500.

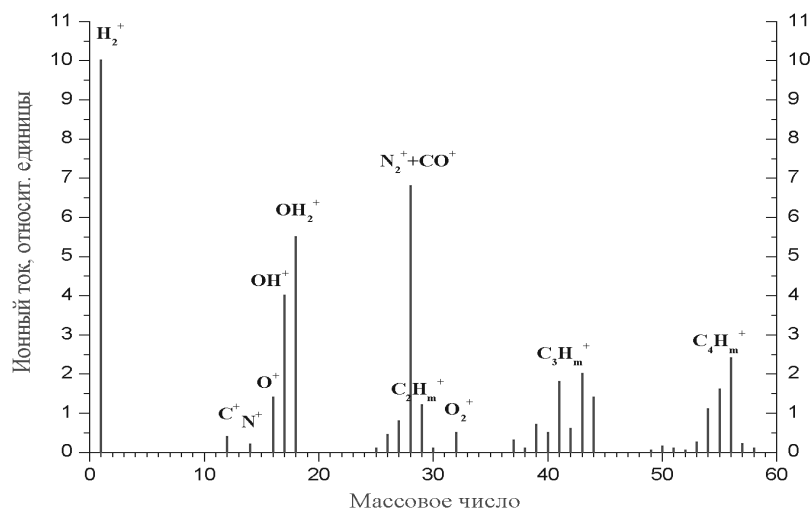


Рис. 3. Массовый спектр остаточных газов в вакуумной камере установки «Белка-3» в процессе дистилляции при использовании паромасляных средств откачки (давление $\sim 5 \cdot 10^{-4}$ Па)

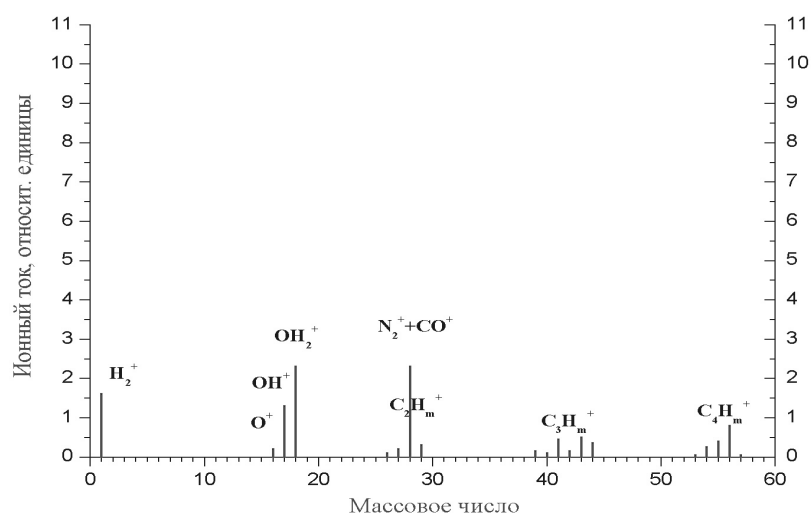


Рис. 4. Массовый спектр остаточных газов в вакуумной камере установки «Белка-3» в процессе дистилляции при использовании турбомолекулярного насоса ТМН-500 (давление $\sim 5 \cdot 10^{-5}$ Па)

На рис.5 представлен массовый спектр состава газов в камере, предварительно откачанной турбомолекулярными средствами откачки до значений $\sim 5 \cdot 10^{-5}$ Па, а затем изолированной от насосов перекрытием клапанов 10, 12 (см. рис. 2). Давление в изолированной камере поддерживалось двумя магниторазрядными насосами «Норд-100». Представленный массовый спектр характеризует ситуацию перехода откачки рабочей камеры от турбомолекулярного насоса на магниторазрядные. При этом происходит повышение парциального остаточного давления до значения $\sim 2 \cdot 10^{-4}$ Па. Как мы видим из рис. 5, рост давления обусловлен главным образом за счет повышения парциального давления водорода

и предположительно азота (28 N_2^+). Интенсивности спектральных линий, соответствующих углеводородным сериям C_nH_m , при переходе с одной системы откачки на другую остаются неизменными.

Рис.6 характеризует состав остаточных газов в изолированной рабочей камере по истечении шести часов работы насосов «Норд-100» и достижении уровня давления $\sim 5 \cdot 10^{-5}$ Па. Как мы видим из рис. 6, суммарная составляющая интенсивностей спектральных линий в 3...5 раз ниже, чем в случае турбомолекулярной откачки рабочей камеры. При этом наблюдается значительное снижение интенсивностей спектральных линий, соответствующих углеводородным сериям C_nH_m .

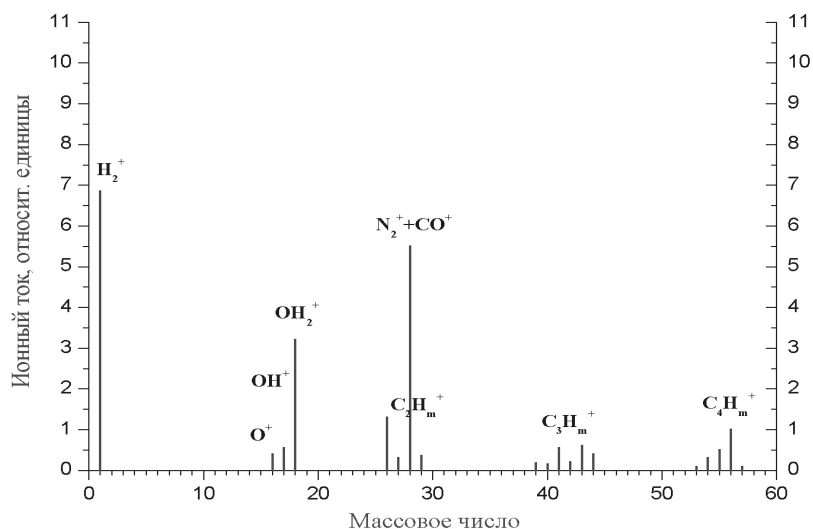


Рис. 5. Массовый спектр остаточных газов в вакуумной камере установки «Белка-3» в процессе дистилляции при использовании двух магниторазрядных насосов «Норд-100» (давление $\sim 2 \cdot 10^{-4}$ Па)

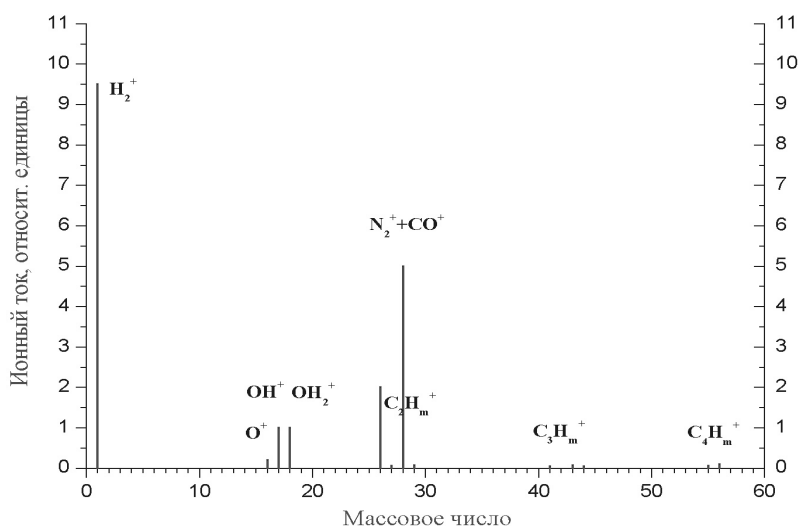


Рис. 6. Массовый спектр остаточных газов в вакуумной камере установки «Белка-3» в процессе дистилляции при использовании двух магниторазрядных насосов «Норд-100» (давление $\sim 5 \cdot 10^{-5}$ Па)

В табл.2 приведены содержания остаточных газовых примесей в дистиллированном бериллии (по результатам лазерного масс-спектрометрического

анализа), полученном при использовании различных систем вакуумной откачки рабочей вакуумной камеры.

Таблица 2

Содержание кислорода, азота и углерода в бериллиевом конденсате

Системы откачки	Примеси, мас. %		
	C	N	O
Паромасляные средства откачки	0,06	0,008	0,04
Турбомолекулярные средства откачки	0,01	0,005	0,02
Магниторазрядные средства откачки + замкнутый объем	0,003	0,001	0,005

Как мы видим из табл. 2, сумма концентраций кислорода, азота и углерода в дистиллированном бериллии, полученном в вакуумных условиях, когда отсутствуют масляные средства откачки, не превышает значения 0,01. Данное обстоятельство позволяет констатировать факт получения бериллия чистотой 99,99 мас.% с учетом всех примесей как металлических, так и газовых.

ВЫВОДЫ

Анализ экспериментальных результатов, а также их аппроксимация к основным физическим закономерностям очистки бериллия от примесей внедрения при дистилляции в вакууме позволяет сделать следующие выводы.

Количественное содержание примесей кислорода, азота и углерода в конденсате бериллия определяется условиями проведения процесса очистки, которые напрямую зависят от характеристик вакуумных средств откачки рабочей камеры дистилляционной установки. Основным механизмом появления примесей С, N, О в конденсате является взаимодействие металла в процессе дистилляции с активными компонентами остаточного газа.

Дистилляция бериллия в рабочей камере, предварительно откачанной турбомолекулярным насосом, дегазированной и затем изолированной от любых потенциальных источников паров масел, при дальнейшем использовании магниторазрядных средств откачки позволяет получить бериллий высокой чистоты относительно примесей внедрения.

ЛИТЕРАТУРА

1. В.Е. Иванов, И.И. Папилов, Г.Ф. Тихинский, В.М. Амоненко. *Чистые и сверхчистые металлы*. М: «Металлургия», 1965, 264 с.
2. Г.Ф. Тихинский, Г.П. Ковтун, В.М. Ажажа. *Получение сверхчистых редких металлов*. М: «Металлургия», 1986, 160 с.
3. И.И. Папилов, Г.Ф. Тихинский. *Физическое металловедение бериллия*. М: «Атомиздат», 1968, 452 с.
4. Н.С. Пугачев, И.В. Шпагин, А.Д. Солопихин, В.Д. Вирич, О.В. Кисель, К.В. Ковтун. Усовершенствование вакуумной системы установки для дистилляции бериллия // *Сборник докладов 3-й Международной конференции ОТТОМ-3*. Харьков, 2002, с. 217-218.
5. И.И. Папилов, Г.Ф. Тихинский, Л.А. Якобсон. *Вакуумная дистилляция бериллия*: Обзор. Харьков: ННЦ ХФТИ, 2002, 22 с.
6. А.И. Борискин, В.М. Еременко, И.С. Лялько, А.С. Брюханов, О.Д. Смлян, Ю.А. Быковский. Аналитические и аппаратные характеристики прибора ЭМАЛ-2 // *Приборы и системы управления*. 1983, № 1, с. 26-29.
7. Ю.А. Быковский, В.Н. Неволин. *Лазерная масс-спектрометрия*. М: «Энергоатомиздат», 1985, 128 с.
8. В.Д. Вирич, О.В. Кисель, К.В. Ковтун, И.И. Папилов, Н.С. Пугачев, Л.А. Якобсон, А.А. Васильев, В.А. Шкурпатенко. Элементный анализ высокочистого бериллия методом лазерной масс-спектрометрии // *Вопросы атомной науки и техники. Серия «Вакуум, чистые материалы, сверхпроводники» (13)*. 2003, № 5, с. 46-50.

ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ СКЛАДУ ЗАЛИШКОВИХ ГАЗІВ В ПРОЦЕСІ ДИСТИЛЯЦІЇ НА ВМІСТ ГАЗОВИХ ДОМІШОК У КОНДЕНСАТІ БЕРИЛІЮ

А.В. Бабун, А.А. Васильєв, В.Д. Вірич, О.В. Кисіль, К.В. Ковтун, А.Д. Солоніхін, І.В. Шпагін

Методом вакуумної дистилляції, із застосуванням способу рафінування шляхом конденсації парів берилію на колонці з заданим градієнтом температури отримано берилій чистотою більше ніж 99,99 мас.%, з урахуванням усіх домішок, у тому числі і газових. Дослідженні деякі особливості надходження газових домішок в процесі дистилляції в берилієвий конденсат. Вивчено вплив вакуумних умов при проведенні дистилляції на концентрацію С, N, О в конденсаті берилію. Надані рекомендації, які дозволяють суттєво зменшити вміст кисню і вуглецю в берилієвому дистилляті.

RESEARCH OF INFLUENCING OF STRUCTURE RESIDUAL GASS DURING DISTILLATION ON THE CONTENTS OF GAS IMPURITY IN CONDENSATE OF BERYLLIUM

A.V. Babun, A.A. Vasilyev, V.D. Virich, O.V. Kisel, K.V. Kovtun, A.D. Solopihin, I.V. Shpagin

The method of vacuum distillation, with applying of a way of refinement by condensation of steams of beryllium on a pillar with a given gradient of temperature, obtains beryllium by purity more than 99,99 wt.%, in view of all impurity, including gas-making. Some features of receipt of gas-making impurity are investigated during distillation in a beryllium condensate. Influencing vacuum conditions is studied at realization of distillation on concentration C, N, O in a condensate of beryllium. The guidelines are given permitting it is essential to lower the contents of oxygen and carbon in beryllium distillate.