

УДК 661.845:666.3

СОСТОЯНИЕ СЫРЬЕВОЙ БАЗЫ И НЕОБХОДИМОСТЬ ПРОИЗВОДСТВА В РОССИИ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ ОКСИДА БЕРИЛЛИЯ

В России большой объем бериллийсодержащего сырья. Керамика на основе ВеО обладает широким спектром благоприятных физико-химических свойств. Имеется большая потребность народного хозяйства и обороны в изделиях из керамики. С учетом этого имеется необходимость строительства в России завода по производству керамики на основе оксида бериллия.

Ключевые слова: керамика, оксид бериллия, физико-химические свойства, бериллийсодержащая руда, бериллиевые минералы, берилл, прогнозируемые потребности в бериллии.

Уникальные свойства бериллия и его оксида обуславливают их применение в целом ряде высокотехнологичных производств. Металлический бериллий, его сплавы, оксидная керамика и композиционные материалы на основе бериллия находят широкое применение в атомной, аэрокосмической, электротехнической, электронной, автомобильной и других областях современной техники [1–13].

В СССР главными потребителями бериллия были атомная и ракетно-космическая промышленность. Гражданским областям промышленности материалы на основе бериллия не поставлялись, это ограничивало их широкое потребление, которое оставалось в несколько раз ниже, чем в США. Производство бериллиевых продуктов в США в пересчете на металл составляло 200–227 т в год, в то время как в СССР оно ограничивалось 30 т в год [2]. Например, структура потребления бериллия в США в 1994 г. складывалась из следующих составляющих [3]:

- сплавы и оксид для электронных компонентов различных схем, включая атомную энергетику, — 56 %;
- авиационная и ракетно-космическая промышленность — 18 %;
- электротехника и точная механика — 16 %;
- безыскровой инструмент, оптика и прочие сферы применения — 10 %.

Следует отметить, что в настоящее время в Китае построены и запущены в производство два достаточно крупных завода по производству металлического бериллия и бериллиевой керамики, продукция которых продается на мировом рынке

[10]. Сведения о работе зарубежных фирм, ранее производивших металлический бериллий, бериллиевые лигатуры и ВеО-керамику, отсутствуют.

Вследствие снижения потребности в бериллии для военной отрасли производство первичного бериллия сократилось, и количество бериллиевой продукции на мировом рынке, по данным на 2000 г., не превышало 470 т [3]. При этом производители стремятся максимально использовать вторичный бериллий, получаемый из отработанных изделий и отходов. Данные по производству бериллиевой продукции на мировом рынке в настоящее время отсутствуют.

Бериллий и изделия из оксидной керамики в России не производятся, хотя многие предприятия, особенно ВПК, в последнее время испытывают большую потребность в них [10]. Следует ожидать, что по мере экономической стабилизации России, развития новых технологий и расширения областей применения бериллия и оксидной керамики потребность промышленности в металлическом бериллии и оксидной керамике на его основе будет возрастать. В этой связи представляют интерес состояние минерально-сырьевой базы бериллия в России и разработки новых технологий переработки бериллиевого сырья с целью организации в России собственного производства металлического бериллия, лигатур на его основе и оксидной бериллиевой керамики. Отсутствие собственного бериллиевого производства ставит Россию в зависимость от импорта этой продукции. Для обеспечения потребности в этой продукции в России за счет импорта, по данным на 2000 г., требуется более 800 млрд руб. в год [4].

Оксид бериллия ВеО встречается в природе в виде редкого минерала бромеллита, который не представляет для промышленности большого интереса вследствие его исключительно малого содержания в земной коре. В настоящее время



В. С. Кийко
E-mail: v.kijko@mail.ru

известно около 50 бериллиевых минералов, среди которых минерал берилл $\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$ наиболее распространен в земной коре и широко используется промышленностью с целью получения бериллия и оксидной керамики [6, 7]. Известны разновидности берилла: изумруд, аквамарин, гелиодор, ростерит, давидсонит, марганит, геленит, воробьевит и другие, различающиеся по химическому составу (количеству BeO), цвету, типам и параметрам кристаллической решетки. Среди часто встречающихся бериллийсодержащих минералов следует отметить минерал хризоберилл и его разновидность александрит [6–9].

В центральной Европе руды бериллия добывают в Баварско-Бемской пограничной области. По данным на 2000 г., на западе добывают около 1000 т в год бериллийсодержащей руды. Около 80 % ее идет на получение бериллиевых лигатур, 20 % — на производство бериллиевой керамики [1–4].

В России первое месторождение драгоценных бериллов было открыто в 1668 г. в районе Мурзинки на Среднем Урале вблизи г. Нижнего Тагила. В 1831 г. появилось сообщение о находке первых изумрудов и бериллов близ г. Екатеринбург (Малышевское месторождение). При формировании земной коры бериллий концентрировался в пегматитовых жилах и линзах в местах кристаллизации гранитов [6, 7].

В СССР были открыты большие запасы минерала берилла в горах Восточно-Казахстанской области, в районе г. Усть-Каменогорска. Для нужд атомной и электронной промышленности в г. Усть-Каменогорске были построены два сравнительно крупных завода (Ульбинский металлургический завод и завод «Керамика», ныне ТОО «Казметизпром») по производству металлического бериллия, бериллиевых лигатур и BeO-керамики. В этом городе была сосредоточена вся промышленная база по производству металлического бериллия и BeO-керамики в СССР. В настоящее время эти заводы, принадлежащие Республике Казахстан, возобновили выпуск продукции, в основном для удовлетворения потребностей промышленных предприятий России. Ульбинский металлургический завод занимается производством металлического бериллия и лигатур на его основе, ТОО «Казметизпром» — выпуском различных изделий из BeO-керамики [10].

По запасам бериллиевых руд Россия занимает одно из первых мест в мире. Промышленными источниками бериллия служат как его собственные месторождения, так и комплексные месторождения, в которых бериллий является попутным компонентом [1, 2, 6–9].

Рудные тела представлены преимущественно метасоматическими и штокверковыми залежами разнообразной формы, которые оконтуриваются по результатам опробования [1]. В настоящее время Госбалансом России учтены запасы бериллия по 35 месторождениям, в их числе 8 — с за-

балансовыми запасами. По величине запасов месторождения разделяются на пять групп, тыс. т BeO: 1) уникально крупные >50; 2) очень крупные 20–50; 3) крупные 5–20; 4) средние 1–5; 5) мелкие <1. По содержанию BeO выделяют богатые руды — >0,6 BeO, рядовые — 0,3–0,6, бедные — 0,1–0,3 и убогие — 0,04–0,10 мас. % [1]. Для бериллиевых месторождений минимальное промышленное содержание в рудах составляет 0,20–0,35 мас. %; из комплексных руд попутный Be рентабельно извлекать и при более низком содержании (0,05–0,10 мас. %) [2].

По промышленным типам запасы распределяются следующим образом, мас. %: в редкометаллических пегматитах 43,3, в кварцевожилых зонах и штокверках 0,3, в берилл-слюдных метасоматитах и зонах дробления 32,8, во флюоритовых метасоматитах 14,6, в наиболее богатых берtrandит-фенакит-флюоритовых метасоматитах 8,9. При этом большая часть запасов бериллия (91,4 мас. %) заключена в комплексных рудах с большим содержанием Li, Ta, W, Mo, CaF_2 , характеризующихся низким (0,03–0,3 мас. %) содержанием оксида бериллия [1].

По содержанию бериллия наиболее перспективными в настоящее время являются Ермаковское флюорит-фенакит-берtrandитовое и Завитинское пегматитовое тантал-литиевое месторождения с попутным извлечением бериллия, находящиеся в Забайкальском регионе. Ермаковское месторождение в 1979–1989 гг. активно разрабатывалось Забайкальским ГОКом Минсредмаша СССР. Получаемый высокосортный по бериллию концентрат вывозился на Ульбинский металлургический завод, где использовался в качестве добавки при переработке низкосортных бериллиевых концентратов других месторождений [1]. Существующие и прогнозируемые потребности в бериллии в России на ближайшие 10–15 лет могут быть удовлетворены за счет возобновления добычи руд Ермаковского и Завитинского месторождений [1]. В качестве резервного объекта следует отметить крупное по запасам Ауникское флюорит-берtrandит-фенакитовое месторождение, где возможно выделение блоков с содержанием 0,3–0,4 мас. % BeO. Небольшие по величине прогнозны ресурсы Оротского берtrandитового месторождения представлены легкообогатимыми рудами (0,44 мас. % BeO), но их отработка затруднена сложной морфологией рудных тел [1].

В Алтае-Саянском регионе выявлены берилл-фенакитовое Снежное и берилловое Кызырское месторождения с высоким качеством руд (0,90 и 0,38 мас. % BeO соответственно). Разработка этих месторождений вряд ли возможна в ближайшие годы из-за их нахождения в труднодоступных горных районах [1].

В качестве возможного источника бериллия на ближайшие годы рассматриваются крупнейшие комплексные Li-Be-флюоритовые месторождения Вознесенского рудного поля с содержанием

BeO 0,061 мас. %, которые обрабатывает Ярославский ГОК. В отвалах флотации после извлечения флюорита содержание BeO повышается до 0,086 мас. % [1].

Кроме этих, в промышленный оборот можно вовлечь складированные в Госрезерве низкосортные бериллиевые концентраты, большие объемы которых скопились при эксплуатации Вознесенского, Малышевского, Завитимского и других месторождений [1].

Восточно-Уральский регион представлен двумя месторождениями — Малышевским и Боевским. Малышевское месторождение уже в значительной степени отработано, и его разработка переориентирована на добычу изумрудов, попутно с которыми рентабельно извлекать рудоразборный берилл. В 130 км к югу разведано Боевское месторождение с крупными запасами бедных руд (0,122 мас. % BeO и 14–15 мас. % CaF_2), в котором можно выделить для первоочередной добычи блоки с содержанием BeO до 0,4 мас. % [1].

Единственное в России Малышевское месторождение бериллиевой руды находится недалеко от г. Асбеста, в муниципальном образовании пос. Малышева. Последние годы на месторождении добывали только драгоценные и полудрагоценные камни, в первую очередь — изумруды. Добываемые камни очень дороги, так как отличаются редким в природе желтоватым оттенком, особенно изумруды массой более пяти каратов, которые порой на рынке ценятся дороже алмазов. Но даже при столь высоких ценах на изумруды добыча их на Малышевском месторождении плохо окупалась, и предприятия, которые его разрабатывали, часто менялись. Как доказывали специалисты, рентабельной добыча руды здесь могла стать только при ее комплексном использовании. Но инвесторы, способные на внедрение таких процессов, долго не объявлялись [14, 15].

Малышевское месторождение входит в тройку крупнейших в мире месторождений изумрудов вместе с Африканским изумрудным поясом и залежами самоцветов в Колумбии и Бразилии. Основными минералами, присутствующими в руде, является берилл в виде изумруда и александрита. Ранее в СССР рудник вел добычу изумрудов, выпускал бериллиевый концентрат, который использовался на Ульбинском металлургическом заводе в г. Усть-Каменогорске для производства изделий из бериллийоксидной керамики, а также для получения металлического бериллия и лигатур на его основе. В последнее время на Малышевское месторождение пришел новый инвестор — ГУП «Калининградский янтарный комбинат». Он начал восстанавливать горные выработки и шахтные стволы, а также параллельно налаживать переработку здешних руд. Преобладающим в руде является минерал берилл. Уже в 2013 г. добыто около 100 тыс. т руды. К 2018 г. рудник планирует выйти на проектную мощность, которая составляет 400 тыс. т руды в год. Правительство Свердлов-

ской области и владелец Малышевского рудника ГУП «Калининградский янтарный комбинат» планируют организовать комплексную переработку бериллийсодержащей руды с извлечением в первую очередь драгоценных камней: изумрудов и александритов с получением металлического бериллия, его гидроксида, а также редкоземельных металлов и других присутствующих в рудах месторождения полезных ископаемых [14, 15]. Вероятно, запуск Малышевского месторождения в работу приведет к освоению новой технологии переработки бериллиевого сырья и к организации производства изделий из BeO-керамики в России.

Первоочередной задачей на ближайшие годы является выявление новых месторождений бериллиевых руд, проведение прогнозных исследований по всей территории России [1], а также создание в России заводов по производству BeO-керамики [10].

В этой связи актуальны разработка новой технологии вскрытия бериллийсодержащего сырья, изучение физико-химических свойств и применения оксидной бериллиевой керамики в новых областях техники и специального приборостроения [10].

Керамика на основе оксида бериллия обладает уникальными физико-химическими свойствами, сочетающими высокие химическую, термическую, радиационную стойкость, теплопроводность, прозрачность для вакуумного ультрафиолетового, видимого, инфракрасного рентгеновского, сверхвысокочастотного излучений, что делает ее перспективным материалом для применения в электронике, новых областях техники и специального приборостроения [10–13].

В связи с возможным широким применением бериллиевой керамики в народном хозяйстве и военном деле актуальна задача не только сохранения существующей технологии получения порошков и керамики, но и совершенствования ее на основе глубокого исследования физико-химических и технологических свойств BeO [10]. Известно, что качество BeO-керамики определяется физико-химическими свойствами исходных BeO-порошков, которые во многом зависят от свойств исходного сырья. Исходным сырьем часто являются гидроксид (ГБ) $\beta\text{-Be}(\text{OH})_2$ или основной карбонат бериллия (ОКБ) $x\text{BeCO}_3 \cdot y\text{Be}(\text{OH})_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$. На свойства порошков BeO оказывают значительное влияние такие технологические особенности, как дегидратация и диссоциация ГБ или ОКБ при нагревании их на воздухе, в инертном газе или вакууме [10].

Оксид бериллия обладает высокой чувствительностью к примесной фазе. Основная часть примесей в керамике BeO располагается на гранях микрокристаллов и пор, образуя поверхностные микроструктуры, некоторая часть примесей изоморфно замещает бериллий в катионной подрешетке. Например, примеси железа в

количестве 10^{-2} – 10^{-1} мас. % при определенных термодинамических условиях способны оказывать значительное влияние на микроструктуру BeO-керамики, прочность, скорость роста кристаллов, плотность и эксплуатационные характеристики, особенно при применении изделий в СВЧ-технике. Примеси редкоземельных металлов, B_2O_3 и TiO_2 способны оказывать значительное влияние на квантовую эффективность стационарной рентгенолюминесценции, импульсной катодолюминесценции, экзоэлектронной эмиссии, на электрофизические свойства, на характеристики керамики пропускать и поглощать СВЧ-излучение [10].

В производстве порошка BeO и керамики на его основе имеет место малоизученная нестабильность их технологических и эксплуатационных свойств, что в конечном итоге сопровождается браком готовых керамических изделий вследствие излишней пористости, малой механической прочности и разнотекстурной микроструктуры [10].

В промышленности широко используется порошок BeO чистотой 99,9 мас. %. Существуют три различных диапазона размеров частиц порошка BeO. Субмикронный порошок BeO (со средним размером зерна 1–2 мкм) использовался ранее преимущественно для изготовления BeO- UO_2 топливных элементов. Порошок BeO со средним размером микрокристаллов 2–8 мкм применяется при изготовлении различных изделий из керамики чистотой от 96 до 99,6 мас. % [6]. Порошок BeO со специфическим распределением микрокристаллов по размерам используется вместе с органикой (эпоксидной смолой) для получения заливных компаундов или покрытий высокой теплопроводности. При этом теплопроводность таких покрытий может увеличиваться в 10–20 раз [6].

Спеченная керамика, как правило, имеет чистоту 99,5 мас. %, по специальным требованиям может быть изготовлена керамика с еще более высокой чистотой [6].

Необходимо остановиться на перспективах применения BeO-керамики в различных областях современной техники [10]. В настоящее время изделия из BeO-керамики, полученной по традиционной технологии (методами полусухого прессования или шликерного литья) широко применяются в качестве [6, 10–13]:

- огнеупорного материала в специальной металлургии (для плавки металлического берилля, урана и драгоценных металлов);

- изоляторов-теплопроводов, подложек-кристаллодержателей мощных транзисторов и микросхем в электронной, радио- и электротехнической промышленности для диссипации тепла, выделяемого при работе радиоэлементов функциональной электроники;

- окон и изоляторов для СВЧ-техники;

- подложек для мощных СВЧ-транзисторов и сверхбольших интегральных схем;

- конструктивных элементов для ламп бегущей волны;

- материала тепловыделяющего матричного элемента в ядерных реакторах;

- отражателя нейтронов, нейтронных фильтров, а с примесями (например, бора) для защиты от нейтронов различных энергий.

В связи с развитием технологии получения плотной оптически прозрачной BeO-керамики (чистой и модифицированной определенными примесями) с физико-химическими свойствами, близкими к монокристаллическому BeO, нами развивается целый ряд новых направлений [10–13] для использования керамики в качестве:

- сцинтилляторов для тканееквивалентных сцинтилляционных дозиметров нового поколения (более надежных, дешевых и технологичных);

- рабочего вещества для тканееквивалентных термостимулированных люминесцентных, экзоэмиссионных и электронного парамагнитного резонанса дозиметров ионизирующего излучения;

- диэлектрических разрядных трубок резонаторов и полых диэлектрических волноводов для газовых ОКГ широкого спектрального диапазона (от УФ до ИК области спектра);

- высоковольтных изоляторов в установке по получению высокотемпературной замагниченной водородной плазмы (термоядерной реакции) в системе с магнитным обжатием (проект МАГО, Российский федеральный ядерный центр), а также высокотемпературных электрических изоляторов для токопроводящих контактов графитовых испарителей металла, работающих при температуре около 2200 К;

- материала в виде прозрачной BeO-керамики с высокими энергетическими характеристиками катодолюминесценции для создания нового поколения отражающих электронно-лучевых трубок;

- материала пробирного камня для пробирного надзора;

- материала брони для бронежилетов и броне-техники.

Применение керамики BeO в СВЧ-технике, электронике, авиации, ракетах и реактивных снарядах свидетельствует о широких возможностях ее использования в машиностроении и военной промышленности. В связи с этим возникает необходимость разработки технологии получения нанопорошков на основе BeO (например, в результате термовакuumного разложения ГБ); детального изучения их структурных, геометрических и физико-химических свойств; установления причинной связи дефектной структуры Be-керамики (полученной методами полусухого или высокотемпературного прессования, а также шликерного литья) со свойствами исходных порошков; исследования влияния примесей на геометрическую и электронную структуру BeO, на способность

керамики ВеО пропускать или поглощать ультразвук, электрический ток и электромагнитное излучение в широком спектральном диапазоне, на ее ядерные, люминесцентные, экзотермические, эксплуатационные свойства. Следует также определить области применения в лазерной технике, дозиметрии ионизирующего излучения и различных областях разрабатываемой современной техники [10–13].

Библиографический список

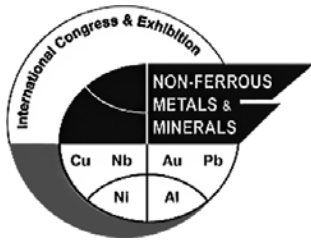
1. **Куприянова, И. И.** Состояние сырьевой базы бериллия в России и задачи ее оптимизации / И. И. Куприянова, Е. П. Шпанов, В. И. Новикова // Минеральное сырье (ВИМС). — 2000. — Т. 1, № 6. — С. 116–123.
2. **Усова, Т. Ю.** Бериллий / Т. Ю. Усова, В. А. Названова // Новое в развитии минерально-сырьевой базы редких элементов. — М.: ИМГРЭ, 1991. — С. 5–19.
3. **Михайлов, Ю. М.** Новые направления в технологии первичной переработки бериллиевого сырья / Ю. М. Михайлов, В. А. Пчёлкин, Ю. И. Остроушко [и др.] // Стратегия использования и развития минерально-сырьевой базы редких металлов России в XXI веке // Минеральное сырье (ВИМС). — 2000. — Т. II, № 7. — С. 138–145.
4. **Журкова, З. А.** Физико-химические основы комплексной переработки флюорит-бериллиевых концентратов / З. А. Журкова, Г. И. Костенко // Стратегия использования и развития минерально-сырьевой базы редких металлов России в XXI веке // Минеральное сырье (ВИМС). — 2000. — Т. II, № 7. — С. 89–93.
5. Федеральная целевая программа «Добыча, производство и потребление лития и бериллия...» / Постановление правительства РФ от 10 ноября 1996 г., № 1345 // Российская газета. № 228 (1588), 28 ноября 1996 г.
6. **Беляев, Р. А.** Окись бериллия / Р. А. Беляев; изд. 2-е, перераб. и доп. — М.: Атомиздат, 1980. — 224 с.
7. **Беус, А. А.** Геохимия бериллия и генетические типы бериллиевых месторождений / А. А. Беус. — М.: Изд-во АН СССР, 1960. — 198 с.
8. **Куприянова, И. И.** Бериллий России: состояние, проблемы развития и освоения минерально-сырьевой базы: обзорная информация / И. И. Куприянова, Е. П. Шпанов, М. И. Новикова, З. А. Журкова. — М.: ЗАО «Геоинформмарк», 1996. — С. 39.
9. **Куприянова, И. И.** Минеральное сырье. Бериллий: справочник / И. И. Куприянова, Е. П. Шпанов, М. И.

Таким образом, учитывая наличие большого объема бериллийсодержащего сырья, широкий спектр благоприятных физико-химических свойств керамики на основе ВеО, большое количество направлений возможного применения, а отсюда ее важность для народного хозяйства и обороны, необходимо строительство в России (например, в Свердловской области) завода по производству керамики на основе оксида бериллия.

- Новикова [и др.]. — М.: ЗАО «Геоинформмарк», 1998. — С. 43.
10. **Ки́йко, В. С.** Керамика на основе оксида бериллия: получение, физико-химические свойства и применение / В. С. Ки́йко, Ю. Н. Макурин, А. Л. Ивановский. — Екатеринбург: УрО РАН, 2006. — 440 с.
11. **Ки́йко, В. С.** Теплопроводность и скорость распространения ультразвука в керамиках на основе оксида бериллия / В. С. Ки́йко, И. Р. Шеин, Н. А. Желонкин [и др.] // Огнеупоры и техническая керамика. — 2010. — № 4/5. — С. 45–48.
12. **Макурин, Ю. Н.** Монокристаллы и светопрозрачная ВеО-керамика для электронной техники / Ю. Н. Макурин, В. С. Ки́йко, И. Р. Шеин [и др.] // Новые огнеупоры. — 2010. — № 5. — С. 21–25.
- Makurin, Yu. N.** Single crystals and light-transmitting ВеО-ceramic for electronic technology / Yu. N. Makurin, V. S. Kijko, I. R. Shein [et al.] // Refractories and Industrial Ceramics. — 2010. — Vol. 51, № 3. — P. 167–171.
13. **Акишин, Г. П.** Свойства оксидной бериллиевой керамики / Г. П. Акишин, С. К. Турнаев, В. С. Ки́йко [и др.] // Новые огнеупоры. — 2010. — № 10. — С. 42–47.
- Akishin, G. P.** Composition of beryllium oxide ceramics / G. P. Akishin, S. K. Turnaev, V. S. Kijko [et al.] // Refractories and Industrial Ceramics. — 2011. — Vol. 51, № 5. — P. 377–381.
14. **Абрамова, Е. Н.** Спасение «Изумрудного города» / Е. Н. Абрамова // Областная газ. (Свердловская обл.). — 2011. — 6 дек.
15. **Соломатов, С. И.** Как забрать бериллий / С. И. Соломатов // Областная газ. (Свердловская обл.). — 2012. — 20 янв. ■

Получено 15.10.13
© В. С. Ки́йко, 2014 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ



**VI Международный Конгресс и Выставка
«Цветные металлы-2014»**

16–19 сентября 2014 г.
г. Красноярск, Россия

<http://nfmsib.ru/>







