



氢氧化铍焙烧制备氧化铍的分解行为研究

赵 强, 马钟琛

(中冶长天国际工程有限责任公司, 湖南 长沙 410205)

摘要: 氧化铍具有高熔点、高硬度、低介电常数以及良好的导热性等特点, 被广泛用于核技术、真空电子及特种冶金等领域。本文以硫酸法工艺中获得的氢氧化铍为对象, 焙烧制备氧化铍, 研究氢氧化铍分解规律。研究结果表明: 1) 预热环节主要发生吸附水和结晶水的挥发, 预热时间越长, 温度越高, 水分挥发越多, $\text{Be}(\text{OH})_2$ 颗粒表面越光滑, 但预热温度过高时, 颗粒会发生部分破碎; 2) 焙烧环节主要发生 $\text{Be}(\text{OH})_2$ 分解生成 BeO , 焙烧时间越长温度越高分解程度越大, 颗粒破碎越严重; 3) 在预热温度和时间分别为 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 和 3 h 、焙烧温度和时间分别为 $1\ 000\text{ }^\circ\text{C}$ 和 3 h 的条件下, 可以实现最优的 $\text{Be}(\text{OH})_2$ 分解结果, 焙烧产物失重率达到了 60.1% 。本文成果可为工业上氢氧化铍焙烧生产氧化铍提供一定的借鉴与参考。

关键词: 氢氧化铍; 分解; 焙烧; 氧化铍

中图分类号: TF824

文献标识码: A

文章编号: 1673-8993(2024)01-0007-07

doi: 10.13402/j.gcjs.2024.01.002

Research on decomposition behavior of beryllium oxide prepared by beryllium hydroxide roasting

ZHAO Qiang, MA Zhongchen

(Zhongye Changtian International Engineering Co., Ltd., Changsha 410205, Hunan, China)

Abstract: Beryllium oxide has such characteristics as high melting point, high hardness, low dielectric constant and good thermal conductivity, and is widely used in nuclear technology, vacuum electronics and special metallurgy. Beryllium hydroxide obtained by sulfuric acid process is used as the object, beryllium oxide is prepared by roasting, and the decomposition law of beryllium hydroxide is studied. The results show that: 1) the volatilization of adsorption water and crystal water mainly occurs during the preheating process, and the longer the preheating time, the higher the temperature, the more water volatilizes, and the smoother the surface of $\text{Be}(\text{OH})_2$ particles, but when the preheating temperature is too high, the particles will be partially broken; 2) $\text{Be}(\text{OH})_2$ decomposition mainly occurs during the roasting process to form BeO , and the longer the roasting time, the higher the temperature, the greater the degree of decomposition, and the more serious the particle breakage; 3) under the conditions of $500\text{ }^\circ\text{C}$ and 3 h for preheating temperature and time, and $1\ 000\text{ }^\circ\text{C}$ and 3 h for roasting temperature and time, respectively, the optimal $\text{Be}(\text{OH})_2$ decomposition results are achieved, and the weight loss rate of the roasted products reaches 60.1% . The results can provide a certain reference for the industrial production of beryllium oxide by beryllium hydroxide roasting.

Key words: beryllium hydroxide; decomposition; roasting; beryllium oxide

氧化铍性能优异, 具有耐高温^[1]、硬度大^[2]、绝缘性好、导热性好、介电常数低及化学性质稳

收稿日期: 2023-05-15

基金项目: 国家重点研发计划资助项目(2021YFC2902305)

作者简介: 赵 强(1983—), 男, 正高级工程师, 从事选矿、冶金及固废综合利用方面的研究。

定^[3]的优点,是一种新型的陶瓷材料。氧化铍被广泛应用于核技术、真空电子技术、微电子技术及特种冶金等领域^[4-6]。在众多铍矿石中,绿柱石最具商业价值,常作为生产氧化铍的原料。常用的氧化铍提取工艺有氟化法和硫酸法,其中氟化法获得的浸出液纯度高,并且流程比较简单、设备要求低^[7],但是该方法不适合处理氟质量分数高的矿物,而且需要对滤液中的氟进行后处理。硫酸法操作简单、生产效率高、技术成熟,一直是氧化铍生产中应用最广泛的方法^[8-10]。它是通过焙烧破坏铍矿石的晶型结构,再用硫酸溶解矿石中 Be、Al 及 Fe 等金属,使它们和脉石矿物初步分离;再通过净化手段去除 Al 和 Fe 等杂质,得到纯净的 $\text{Be}(\text{OH})_2$ 产物,经过煅烧得到合格的 BeO 。煅烧是获得氧化铍产品的最后一道工序,目前采用天然气供热,在隧道窑/回转窑中将湿氢氧化铍烘干、煅烧、冷却以得到工业氧化铍。炉体预热区温度为 $980\text{ }^{\circ}\text{C}$,炉体高温区温度为 $1\ 030\text{ }^{\circ}\text{C}$,高温区煅烧时间为 16 h 。

表 1 原料主要化学成分(质量分数)

Be	S	Al	Fe	Na	P	Zr	Si	Mg	K	Cr	Ca	Zn	Li	Mn	O + H
13.4	2.46	0.44	0.12	0.085	0.071	0.063	0.037	0.029	0.022	0.012	0.01	0.01	0.008 2	0.005 7	83.22

对原料的物相组成和微观形貌进行分析,结果如图 1、2 所示。由图 1 可知:XRD 图谱中只出现了 $\text{Be}(\text{OH})_2$ 衍射峰,说明原料纯度高、物相单一,除氢氧化铍外不含其他杂质相。由图 2 可知:原料颗粒形状不规则、大小不均匀,粒径主要分布范围为 $15\sim 35\text{ }\mu\text{m}$ 。在更大倍数下观察可知,颗粒由直径约为 $1\mu\text{m}$ 的球状颗粒聚集而成,且球状颗粒表面粗糙。

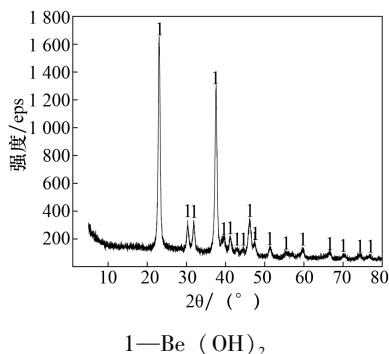


图 1 原料 XRD 分析

原料在空气气氛中的质量及吸放热变化规律如

虽然在工业上氢氧化铍焙烧获得氧化铍的技术已经很成熟,但关于预热、焙烧制度对 $\text{Be}(\text{OH})_2$ 热分解、物相转变、微观结构的影响研究甚少。本文以硫酸法工艺中获得的氢氧化铍为对象,针对目前氢氧化铍分解效率低的问题,研究焙烧过程氢氧化铍的热分解行为,优化氢氧化铍的预热-焙烧工艺制度,以期工业氢氧化铍焙烧生产氧化铍工序提供一定的借鉴与参考。

1 试验部分

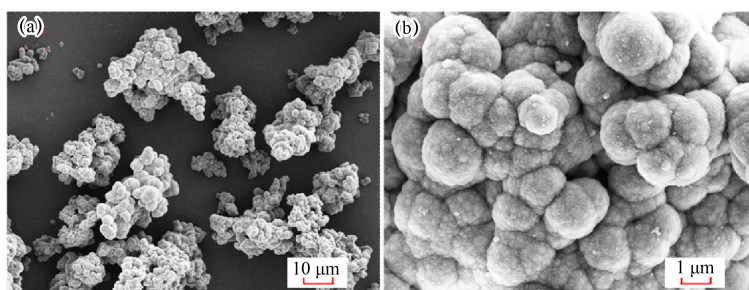
1.1 试验原料

原料氢氧化铍的化学元素分析结果如表 1 所示,其中 Be 质量分数最高,为 13.40% ,S 质量分数次之,为 2.46% ,Al、Fe、Na、P、Zr、Si 等元素质量分数极低。由于氢氧根、吸附水和结晶水中的 O 和 H 元素无法通过电感耦合等离子体分析方法检测,结合其他元素分析结果推测出 O 和 H 质量分数约为 83.22% 。

图 3 所示。由图 3 可知:在 A~B 段($0\sim 200\text{ }^{\circ}\text{C}$),样品中吸附水挥发,样品失重 24% ,放热 $227.646\ 9\text{ J/g}$, $56.34\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时失重速率和放热速率均最高。在 B~C 段($200\sim 600\text{ }^{\circ}\text{C}$),结晶水挥发,样品失重 27.86% ,放热 $487.093\ 2\text{ J/g}$,失重速率和放热速率随温度的升高先上升后下降,其中在 $200\sim 400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 温度范围内样品失重较大。根据 A~B 段和 B~C 段质量变化规律可以得出样品的含水率较高,约为 52% ,即原料氢氧化铍中 O 和 H 元素质量分数较高,这与化学分析结果一致。在 C~D 段($600\sim 1\ 100\text{ }^{\circ}\text{C}$),氢氧化铍分解为氧化铍,样品失重 7.31% ,其中在 $600\sim 1\ 000\text{ }^{\circ}\text{C}$ 温度范围内,样品均匀失重,当温度高于 $1\ 000\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时样品质量不变,说明 $1\ 000\text{ }^{\circ}\text{C}$ 后氢氧化铍被完全分解为氧化铍。

1.2 试验方法

试验在卧式管炉中进行。在室温下,将装 5 g 原料的刚玉瓷舟放入管炉,以 $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速度升温至指定温度,在指定温度下煅烧一段时间后,



(a) 1 000; (b) 10 000

图 2 原料在不同放大倍数下的微观形貌

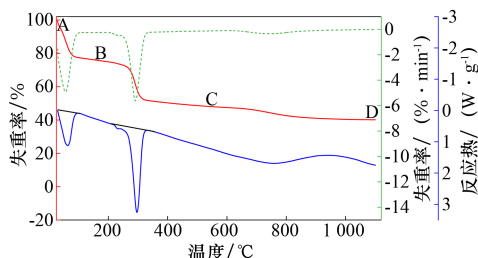


图 3 氢氧化铍热分解曲线

自然冷却至室温取出。称取煅烧产物的质量, 计算其失重率, 在显微镜下观察产物的微观形貌, 用玛瑙研钵对其进行研磨, 检测其化学成分。

1.3 分析方法

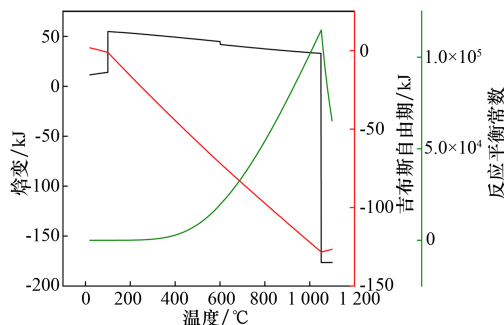
采用德国 SPECTRO BLUE SOP 全谱直读等离子体发射光谱仪对原料的化学成分进行分析。采用德国某公司 D8 Advance 型 X 射线衍射仪对原料及产物的物相组成进行分析。采用捷克 Tescan MIRA LMS 扫描电镜对原料和产物的微观形貌进行观察。原料的热分解特征采用美国某公司 STA8000 同步热分析仪进行分析。

2 结果与讨论

2.1 $\text{Be}(\text{OH})_2$ 分解热力学

$\text{Be}(\text{OH})_2$ 分解生成 BeO 的热力学计算结果如图 4 所示。由图 4 可知: 反应的焓变 ΔH 在 110 ~ 1 050 °C 温度范围内均大于 33 kJ, 且随温度的升高略微下降。说明 $\text{Be}(\text{OH})_2$ 分解反应是吸热反应, 温度升高有利于反应正向进行, 且随温度的升高吸收的热量减少。随温度升高, 反应平衡常数 K_p 先增加后降低, 当温度为 1 040 °C 时达到最大值, 说明 $\text{Be}(\text{OH})_2$ 分解反应进行程度随温度的升高先增加后降低, 在温度为 1 040 °C 时反应进行程度最大。在 995 ~ 1 065 °C 范围内, $K_p > 105$, 说

明在该温度范围内反应较完全。吉布斯自由能 ΔG 随反应温度的升高急剧减小, 当温度高于 80 °C 时, ΔG 小于 0, 说明在热力学上 $\text{Be}(\text{OH})_2$ 分解反应在温度高于 80 °C 时就能自发进行。但在实际生产过程中, 由于动力学因素, 分解温度远大于 80 °C。

图 4 $\text{Be}(\text{OH})_2$ 分解过程能量变化

2.2 $\text{Be}(\text{OH})_2$ 分解行为

2.2.1 预热温度的影响

在预热时间为 2 h 的条件下, $\text{Be}(\text{OH})_2$ 的失重率随预热温度的变化如表 2 所示。由表 2 可知: 当温度为 200 °C 时, 预热产物的失重率为 24.7%; 继续升高温度至 400 °C, 产物的失重率增加至 50.1%, 说明吸附水和结晶水分别在 0 ~ 200 °C 和 200 ~ 400 °C 温度范围内迅速挥发, 这与热重分析结果一致。在 400 ~ 500 °C 温度范围内, 产物的失重率缓慢增加至 51.6%。当温度高于 500 °C 后, 预热产物的失重率几乎不受温度影响, 说明在 500 °C 时 $\text{Be}(\text{OH})_2$ 中的吸附水和结晶水均已基本挥发, 所以最佳预热温度为 500 °C。

不同预热温度下产物的 XRD 图谱如图 5 所示。由图 5 可知: 当预热温度为 400 °C 时, $\text{Be}(\text{OH})_2$ 衍射峰明显, 主要物相仍为 $\text{Be}(\text{OH})_2$; 随着预热温度升高至 500 °C, $\text{Be}(\text{OH})_2$ 衍射峰消失, 出现无定形态的非晶峰; 继续升高温度至 600 °C, 仍只有无定

表 2 预热温度对 Be(OH)₂ 热分解的影响

温度/℃	失重率/%
200	24.7
300	42.6
400	50.1
500	51.6
600	51.9

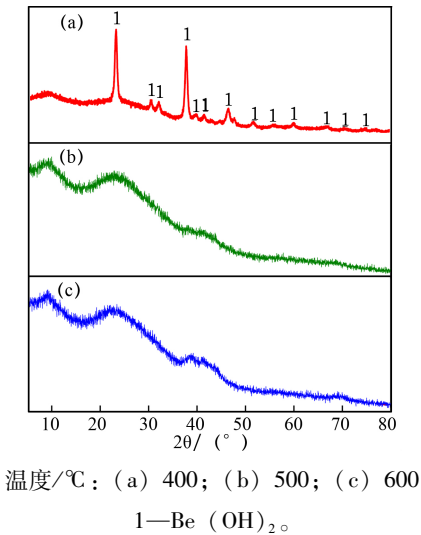


图 5 不同预热温度对 Be(OH)₂ 物相转变的影响
形态的非晶峰。说明预热温度低于 400℃ 时，仅发

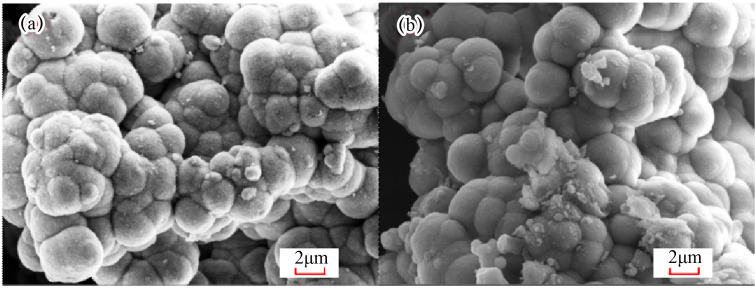


图 6 不同预热温度对 Be(OH)₂ 微观结构的影响

表 3 预热时间对 Be(OH)₂ 热分解的影响

时间/h	失重率/%
1	47.9
2	51.6
3	52.1
4	52.4
5	52.8

不同预热时间下产物的 XRD 图谱如图 7 所示。由图 7 可知：当预热时间为 1 h 时，Be(OH)₂ 衍射峰就消失了，出现无定形态的非晶峰；继续

生吸附水和结晶水的挥发，物相组成没有发生变化；当预热温度达到 500℃ 时，吸附水和结晶水挥发完毕，生成了某种无定型物质。

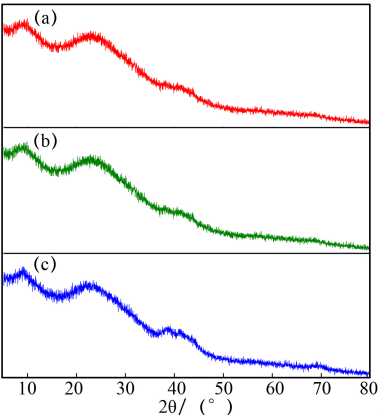
不同预热温度下产物的微观形貌如图 6 所示。由图 6 可知：预热温度对 Be(OH)₂ 微观结构的影响不大，颗粒整体呈球状，球状颗粒之间相互聚集。随着预热温度的增加，颗粒表面逐渐光滑，当温度高于 400℃ 后尤其明显，说明随着吸附水和结晶水的挥发，Be(OH)₂ 颗粒表面会变得光滑。当预热温度为 600℃ 时，少数球状颗粒出现破碎，说明较高温度会导致颗粒破碎。

2.2.2 预热时间的影响

在最佳预热温度 500℃ 的条件下，Be(OH)₂ 的失重率随预热时间的变化如表 3 所示。由表 3 可知：预热产物的失重率随时间的变化较小。当预热时间为 1 h 时，预热产物的失重率就高达 47.9%，说明吸附水和结晶水在较短的时间内迅速挥发。延长预热时间至 3 h 时，预热产物的失重率缓慢增加至 52.1%；继续延长预热时间，失重率基本不变，说明 3 h 后预热产物中几乎不含吸附水和结晶水，所以最佳预热时间为 3 h。

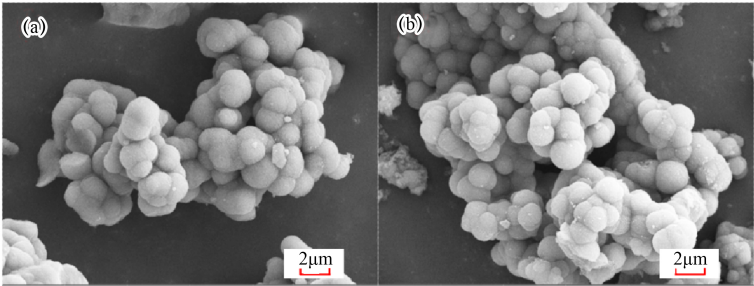
延长预热时间，XRD 图谱变化不大。说明在预热时间为 1 h 的条件下，原料迅速失去结晶水和吸附水，产生了某种无定型物质。

不同预热时间下产物的微观形貌如图 8 所示。由图 8 可知：预热时间对 Be(OH)₂ 微观结构的影响不大，颗粒整体呈球状，球状颗粒之间相互聚集。当预热时间超过 3 h 后，颗粒表面比较光滑，说明吸附水和结晶水几乎完全挥发，这与失重率结果一致。随着预热时间的延长，颗粒也未出现破碎现象，说明在 500℃ 下颗粒可以保持较好的形貌。



时间/h: (a) 1; (b) 3; (c) 5

图 7 不同预热时间对 Be (OH)₂ 物相转变的影响



时间/h: (a) 3; (b) 5

图 8 不同预热时间对 Be (OH)₂ 微观结构的影响

表 4 焙烧温度对 Be(OH)₂ 热分解的影响

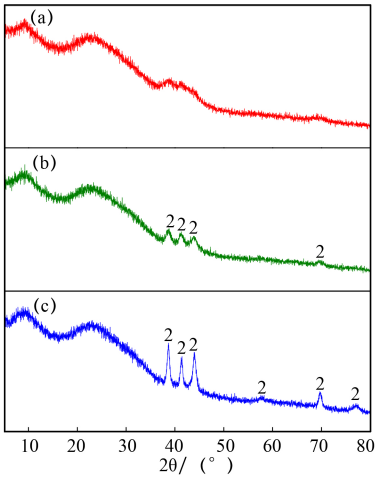
温度/℃	失重率/%
700	53.9
800	55.7
900	57.4
1 000	59.1
1 100	59.7

不同焙烧温度下产物的 XRD 图谱如图 9 所示。由图 9 可知: 当焙烧温度为 800 ℃ 时, 产物没有明显的特征峰, 只有无定形态的非晶峰; 随着焙烧温度升高至 900 ℃, 出现了较弱的 BeO 特征峰; 继续升高温度至 1 000 ℃, BeO 特征峰更加明显。说明焙烧温度为 900 ℃ 时, Be(OH)₂ 开始分解生成 BeO, 随着焙烧温度的增加, 分解程度越大, 焙烧温度为 1 000 ℃ 时, Be(OH)₂ 几乎完全分解为 BeO。

不同焙烧温度下产物的微观形貌如图 10 所示。由图 10 可知: 焙烧温度对 Be(OH)₂ 微观结构的影响较大, 焙烧温度为 800 ℃ 时, 颗粒表面部分区域出现破碎; 随着焙烧温度增加至 900 ℃,

2.2.3 焙烧温度的影响

在预热温度为 500 ℃、预热时间为 3 h、焙烧时间为 2 h 的条件下, Be(OH)₂ 的失重率随焙烧温度的变化如表 4 所示。由表 4 可知: 在 700 ~ 1 000 ℃ 温度范围内, 焙烧产物的失重率随温度的升高由 53.9% 匀速增加至 59.1%, 说明在该温度范围内, Be(OH)₂ 的分解速率均一。继续升高温度, 焙烧产物的失重率几乎不变, 说明在预热温度为 1 000 ℃ 时, Be(OH)₂ 已基本被分解为 BeO, 所以最佳焙烧温度为 1 000 ℃。Be(OH)₂ 的失重率随焙烧温度的变化和热重分析结果保持一致。



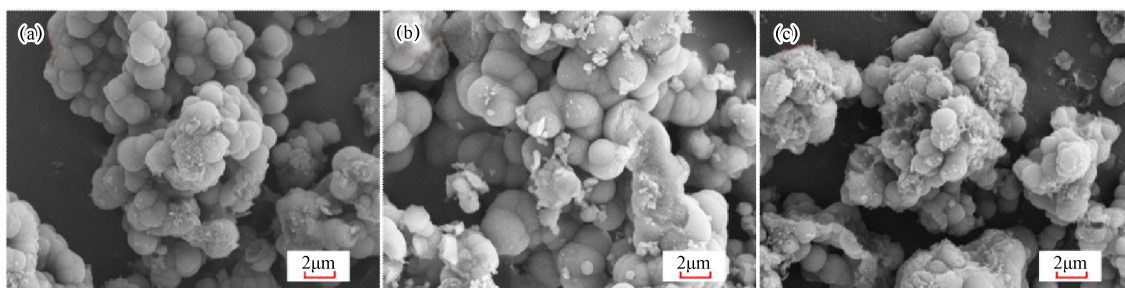
温度/℃: (a) 800; (b) 900; (c) 1000
2—BeO。

图 9 不同焙烧温度对 Be (OH)₂ 物相转变的影响

颗粒破碎程度增加; 继续增加焙烧温度至 1 000 ℃, 几乎所有颗粒均出现破碎。说明随着焙烧温度的增加, Be(OH)₂ 分解程度增加, 焙烧温度为 1 000 ℃ 时, Be(OH)₂ 几乎分解完全。

2.2.4 焙烧时间的影响

在预热温度为 500 ℃、预热时间为 3 h, 焙烧



温度/℃: (a) 800; (b) 900; (c) 1 000

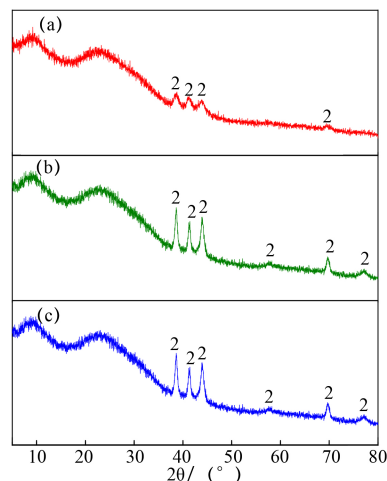
图 10 不同焙烧温度对 $\text{Be}(\text{OH})_2$ 微观结构的影响

温度为 1 000 ℃ 的条件下, $\text{Be}(\text{OH})_2$ 的失重率随焙烧时间的变化如表 5 所示。由表 5 可知: 当焙烧时间为 1 h 时, 焙烧产物的失重率为 54.6%; 延长至 2 h, 失重率增加至 59.1%; 继续延长至 3 h, 失重率缓慢增加至 60.1%; 3 h 后, 焙烧产物的失重率几乎不随时间的变化而变化。说明 $\text{Be}(\text{OH})_2$ 在焙烧初期分解较快, 随着时间的延长, 分解速率逐渐降低, 3 h 后 $\text{Be}(\text{OH})_2$ 完全被分解为 BeO , 所以最佳焙烧时间为 3 h。

表 5 焙烧时间对 $\text{Be}(\text{OH})_2$ 热分解的影响

时间/h	失重率/%
1	54.6
2	59.1
3	60.1
4	60.3
5	60.4

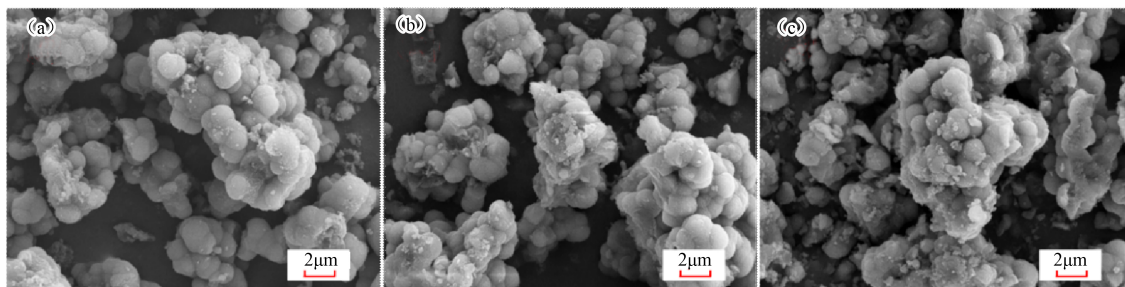
不同焙烧时间下产物的 XRD 图谱如图 11 所示。由图 11 可知: 当焙烧时间为 1 h 时, 出现 BeO 衍射峰, 峰强较弱; 延长至 3 h, BeO 衍射峰强度增加; 3 h 后, XRD 图谱不发生明显变化。说明焙烧 1 h 后, $\text{Be}(\text{OH})_2$ 开始分解; 延长至 3 h, $\text{Be}(\text{OH})_2$ 几乎完全分解为 BeO 。



时间/h: (a) 1; (b) 3; (c) 5

2— BeO 。图 11 不同焙烧时间对 $\text{Be}(\text{OH})_2$ 物相转变的影响

不同焙烧时间下产物的微观形貌如图 12 所示。由图 12 可知: 焙烧时间对 $\text{Be}(\text{OH})_2$ 微观结构的影响较大。当焙烧时间为 1 h 时, 颗粒表面部分区域出现破碎, 说明 $\text{Be}(\text{OH})_2$ 开始发生分解; 延长焙烧时间至 3 h, 破碎的颗粒数增加较多, 说明这段时间 $\text{Be}(\text{OH})_2$ 迅速分解; 3 h 后颗粒表面破碎程度没有明显变化, 说明 $\text{Be}(\text{OH})_2$ 几乎分解完全, 这与失重率结果一致。



时间/h: (a) 1; (b) 3; (c) 5

图 12 不同焙烧时间对 $\text{Be}(\text{OH})_2$ 微观结构的影响

3 结 论

(1) 原料氢氧化铍中 Be 元素质量分数为 13.40%, 主要杂质元素 S 质量分数为 2.46%, 其他杂质元素质量分数极低。原料物相单一, 除氢氧化铍外不含其他杂质相, 颗粒呈球状且表面粗糙, 粒度较细, 集中分布在 15 ~ 35 μm 。热重结果表明: 原料中约含有 24% 的吸附水和 27.86% 的结晶水, 分别在 0 ~ 200 $^{\circ}\text{C}$ 和 200 ~ 400 $^{\circ}\text{C}$ 温度范围内迅速挥发; $\text{Be}(\text{OH})_2$ 在 600 ~ 1 000 $^{\circ}\text{C}$ 温度范围内匀速分解; 当温度为 1 000 $^{\circ}\text{C}$ 时, $\text{Be}(\text{OH})_2$ 完全分解为 BeO。

(2) 预热环节主要发生吸附水和结晶水的挥发, 预热时间越长, 温度越高、水分挥发越多, $\text{Be}(\text{OH})_2$ 颗粒表面越光滑, 但物相不发生变化。焙烧环节主要发生 $\text{Be}(\text{OH})_2$ 分解生成 BeO, 焙烧时间越长, 温度越高、分解程度越大, 物相 $\text{Be}(\text{OH})_2$ 转变为 BeO 的程度越大, 颗粒破碎越严重。预热时间越长, 温度越高, 焙烧环节 $\text{Be}(\text{OH})_2$ 分解为 BeO、 $\text{Be}(\text{OH})_2$ 物相转变为 BeO 物相及颗粒由球状变为破碎状态的速率越快。当预热温度为 500 $^{\circ}\text{C}$ 、预热时间为 3 h 与焙烧温度为 1 000 $^{\circ}\text{C}$ 、焙烧时间为 3 h 进行匹配可以实现最优的 $\text{Be}(\text{OH})_2$ 分解结果。

参考文献:

[1] MIN K S, KANG S H, KIM J K, et al. Atomic layer etch-

ing of BeO using BCl_3/Ar for the interface passivation layer of III - V MOS devices[J]. Microelectronic engineering, 2014(114): 121 - 125.

[2] AHN Y, SEO J, WATHANAKUL P, et al. Effects of electron-beam irradiation, a thin-Ti layer, and a BeO additive on the diffusion of titanium in synthetic sapphire[J]. Ceramics International, 2013, 39(3): 2259 - 2265.

[3] CHUNG J K, KIM W J, KIM S S, et al. Structural and optical properties of Be-doped ZnO nanocrystalline films by pulsed laser deposition[J]. Thin Solid Films, 2008, 516(12): 4190 - 4193.

[4] SEPULVEDA J L, SIGLIANO R. BeO packages house high-powder components[J]. Microwave & RF, 1998, 37(4): 107 - 110.

[5] 张树人, 张远骏. 高纯纳米氧化铍陶瓷粉体的研制[J]. 电子元件与材料, 1999, 18(6): 1 - 2.

[6] 李晓英. 氧化铍陶瓷材料及制品标准化研究[J]. 真空电子技术, 2008(1): 58 - 62.

[7] 刘世友. 日本铍工业生产、应用与展望[J]. 有色矿冶, 1999, 15(2): 60 - 62.

[8] 李卫, 叶红齐, 刘振国. 含氟铍矿石冶炼过程中氟的分离工艺研究[J]. 有色金属(冶炼部分), 2004(2): 23 - 25.

[9] 李振军. 金属铍冶炼进展[J]. 中国有色冶金, 2006, 35(6): 18 - 23.

[10] 刘世友. 美国铍工业概况[J]. 上海有色金属, 1999, 20(1): 30 - 35.

(上接第 6 页)

prevent buckling failures in bedding slopes[J]. Environmental Earth Sciences, 2021, 80(2): 1 - 13.

[39] 任德斌, 常思萌, 涂俊胤, 等. 排桩加固支护边坡作用机理的有限元分析[J]. 沈阳建筑大学学报(自然科学版), 2015, 31(4): 671 - 679.

[40] 邹盛堂, 戴自航. 双排抗滑桩与门架抗滑桩的有限元分析对比[J]. 广西大学学报(自然科学版), 2012, 37(4): 769 - 774.

[41] 梅敏. 斜坡积土双排抗滑桩受力特性及优化设计研

究[J]. 公路工程, 2015, 40(3): 181 - 184; 191.

[42] 刘鸣, 黄华, 韩冰, 等. 延安地区某边坡双排抗滑桩支护分析[J]. 长安大学学报(自然科学版), 2011, 31(2): 63 - 67.

[43] 董必昌, 张哲, 付绍卿. 双向地震作用下的双排桩边坡力学性状研究[J]. 公路, 2017, 62(12): 90 - 95.

[44] 王壮, 苏雷, 时伟, 等. 地震作用下不同支护结构对滑坡加固效果研究[J]. 工程地质学报, 2023, 31(1): 176 - 187.