



СЕВЕРСКИЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ
НАЦИОНАЛЬНОГО ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКОГО
ЯДЕРНОГО УНИВЕРСИТЕТА «МИФИ»

Бериллий: основные свойства, технологии получения, применение

Макасеов Ю. Н.

Северск 2020



Введение

Соединения бериллия в виде драгоценных камней были известны еще в древности. С давних пор люди искали и разрабатывали месторождения аквамаринов, изумрудов и бериллов. Есть свидетельства о том, что еще во времена Египетских фараонов разрабатывались изумрудные прииски в Аравийской пустыни. Но только в конце 18 века химики заподозрили, что в бериллах есть какой-то новый не известный элемент.

Элемент бериллий открыт в 1797 г. французским химиком Вокеленом, который выделил оксид бериллия из минерала берилла. Спустя 30 лет, в 1828 г. Велер впервые получил металлический бериллий восстановлением хлорида бериллия калием. Металл был сильно загрязнен примесями. Более чистый бериллий удалось получить в 1898 г. Лебо электролизом расплава, содержащего фторбериллат калия.

Получение металлического бериллия началось только в 20-х годах XX столетия. До сороковых годов масштабы производства и применения бериллия были невелики. Однако с открытием свойств бериллия, обусловивших его использование в атомной энергетике спрос на него сильно возрос. Что в свою очередь стало причиной широкого развития исследовательских и геолого-разведочных работ в этой области.

1 Физические свойства

По сравнению с другими легкими материалами бериллий обладает уникальным сочетанием физических и механических свойств.

Бериллий — относительно твердый, но хрупкий металл серебристо-белого цвета, самый легкий из конструкционных металлов. Имеет высокий модуль упругости (модуль Юнга) — 300 ГПа (у сталей — 200—210 ГПа).

Be может существовать в двух полиморфных модификациях:

α -Be, существующий до 1250 °С, имеет гексагональную плотноупакованную решетку,

β -Be — решетку объемно-центрированного куба.

1.1 Основные физические свойства бериллия

Плотность 1847,7 кг/м³

Температура плавления 1551 °С

Температура кипения 3243 °С

Модуль упругости (модуль Юнга) 300 ГН/м²

Теплоемкость:

для α-Be 16,44 Дж/(моль·К)

для β-Be – 30,0 Дж/(моль·К)

Теплопроводность 178 Вт/(м·К)

Электросопротивление 3,6–4,5 мкОм·см

Особые свойства металлического бериллия

- Малая удельная масса;
- Высокая прочность;
- Высокий модуль упругости Юнга (в 2,5 раза $> Ti$);
- Высокая жесткость;
- Высокая теплопроводность;
- Высокая уд. теплоемкость (в 8 раз $>$ стали);
- Высокая коррозионная стойкость (высокие темп-ры);
- Источник, замедлитель и отражатель нейтронов.

Бериллий отличается очень малым сечением захвата тепловых нейтронов и высокой способностью к их рассеянию.

По удельной прочности бериллий превосходит все конструкционные металлы и сплавы и сохраняет прочность вплоть до 600°C . Однако механические свойства бериллия сильно зависят от способа получения компактного металла (порошковая металлургия, плавка), механической и термической обработки изделий из металла.

2 Нахождение в природе

Be - редкий металл, его содержание в земной коре $5 \cdot 10^{-4} \%$ (как и соседние с ним литий и бор, относительно мало распространен в земной коре).

Типичный литофильный элемент, характерный для кислых, субщелочных и щелочных магм. Не является рассеянным, так как входит в состав поверхностных залежей берилла в пегматитовых породах, которые последними закристаллизовались в гранитных куполах.

Бериллий имеет только один устойчивый изотоп Be-9 , но кроме него также известны изотопы с массой 7,8,10.

2.2 Минералы бериллия

Известно 54 бериллиевых минерала, из которых практическое значение имеет берилл $3\text{BeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$. Содержит 10-14% BeO. Разновидности минерала:

- изумруд (около 2% Cr придают зеленый цвет);
- аквамарин (зеленовато-голубой из-за Fe(II));
- воробьевит (розовый из-за примеси Mn(II));
- гелиодор (золотисто-желтый – ионы Fe(III)).

Хризоберилл Al_2BeO_4 содержит 18-21% BeO.

- александрит-изумрудно-зеленый – примесь Cr(III).

Бертрандит $4\text{BeO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ содержит 40-42% BeO. Содержание BeO в рудах 0,02-0,6%.

2.3 География месторождений бериллия

Мировые природные ресурсы Ве оцениваются более чем в 80 тыс. т, из которых около 65% сосредоточено в США (основное Ве сырье – бертрандитовая руда).

Из других стран наибольшими запасами Ве обладают Китай, Россия и Казахстан.

Во времена СССР Ве на территории России добывался на Малышевском (Свердловская область), Завитинском (Читинская область), Ермаковском (Бурятия), Пограничном (Приморский край) месторождениях. В связи с сокращением ВПК и прекращением строительства атомных электростанций его добыча была прекращена на Малышевском и Ермаковском и значительно сокращена на Завитинском месторождениях.

3 Химические свойства

Конфигурация внешних электронов $2s^2$.

Для бериллия характерна только одна степень окисления +2. Бериллий амфотерен как и Al.

Металлический Be мало активен из-за пленки оксида. Не реагирует с водой и водяным паром даже при температуре красного каления и не окисляется воздухом до 600°C .

При 1200°C металлический Be горит, превращаясь в белый порошок BeO.

Галогены реагируют с Be при температуре выше 600°C (со фтором уже при нормальных условиях), а халькогены требуют еще более высокой температуры.

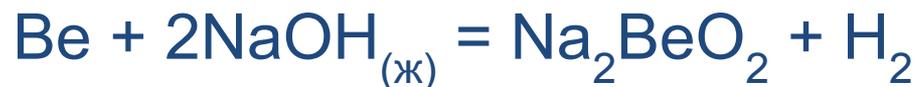
Компактный Be интенсивно реагирует с N_2 при температурах более 1000 градусов, а в порошкообразном состоянии – при температурах более 500 °С. Аммиак взаимодействует с Be при температуре выше 1200 °С с образованием нитрида Be_3N_2 , а углерод дает карбид Be_2C при 1700 °С. С H_2 Be непосредственно не реагирует, и гидрид BeH_2 получают косвенным путем.

Бериллий легко растворяется в разбавленных водных растворах кислот (соляной, серной, азотной), однако холодная концентрированная азотная кислота пассивирует металл.

Реакция Ве с водными растворами щелочей сопровождается выделением H_2 и образованием гидроксобериллатов:



При проведении реакции с расплавом щелочи при $400-500^\circ C$ образуются диоксобериллаты:



Металлический Ве быстро растворяется в водном растворе NH_4HF_2 . Эта реакция имеет технологическое значение для получения безводного BeF_2 и очистки Ве:



С металлами Ве образует интерметаллические соединения.

Бериллиды ряда (d-элементов состава MBe_{12} ($M = Ti, Nb, Ta, Mo$), MBe_{11} ($M = Nb, Ta$) и другие имеют высокую температуру плавления и не окисляются при нагревании до 1200—1600 °С.

3.1 Важнейшие соединения бериллия

Оксид бериллия BeO

Тугоплавкое соединение, с плотностью $3,01 \text{ г/см}^3$, $t_{\text{пл}}=2580 \text{ }^\circ\text{C}$, $t_{\text{кип}}=4260 \text{ }^\circ\text{C}$.

Непрокаленный BeO гигроскопичен, адсорбирует до 34% воды, а прокаленный при $1500 \text{ }^\circ\text{C}$ – лишь 0,18%. BeO, прокаленный не выше $500 \text{ }^\circ\text{C}$, легко взаимодействует с кислотами, труднее – с растворами щелочей, а прокаленный выше 727°C – лишь HF, горячей концентрированной серной кислотой и расплавами щелочей. BeO устойчив к воздействию расплавленных Li, Na, K, Ni и Fe.

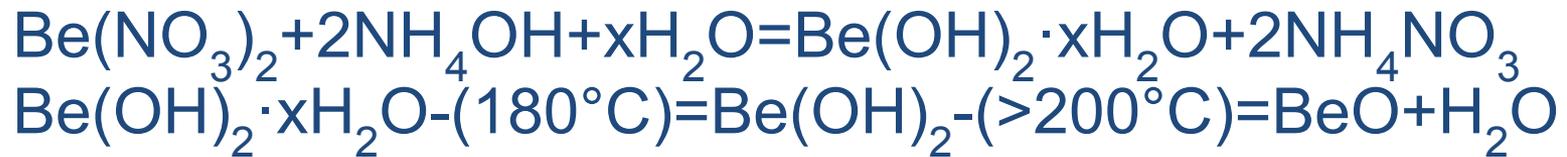
BeO получают термическим разложением сульфата или гидроксида Be выше 800° С. Продукт высокой чистоты образуется при разложении основного ацетата $[\text{Be}_4\text{O}(\text{OOCCH}_3)_6]$ выше 600° С.



BeO отличается высокой теплопроводностью, что обеспечивает термостойкость огнеупорных изделий из оксида бериллия. Используется также в качестве катализатора и в производстве стекла.

Гидроксид бериллия $\text{Be}(\text{OH})_2$

Гелеобразное белое вещество, плотность равна $1,92 \text{ г/см}^3$. Проявляет амфотерные свойства, взаимодействуя с кислотами и щелочами: при растворении в кислотах образуются растворы солей бериллия, при растворении в щелочах – бериллаты Me_2BeO_2 . Мало растворим в воде. Получают в виде геля:



Гидрид бериллия BeH_2

Аморфное белое вещество, при нагревании до 250° . С гидрид BeH_2 выделяет H_2 . Это соединение умеренно устойчиво в воздухе и воде, но быстро разлагается кислотами.

BeH_2 , может быть получен по реакции, проводимой в эфирном растворе:



Галогениды берилia

Безводные BeHal нельзя получить реакциями в водных растворах вследствие образования гидратов, таких как $[\text{Be}(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}_2$, и гидролиза. BeCl_2 удобно получать из оксида – для этого действуют Cl_2 на смесь BeO и CO при $650\text{--}1000\text{ }^\circ\text{C}$.



BeCl_2 можно также синтезировать прямым высокотемпературным хлорированием металлического Be или его карбида. Эти же реакции используются для получения безводных бромида и иодида.

BeCl_2 - основной компонент для получения Be электролизом. BeI_2 и BeBr_2 используются для лабораторного получения Be магнийтермическим восстановлением.

Фторид бериллия BeF_2

Бесцветное аморфное вещество, хорошо растворимое в воде. Очень гигроскопичен. $t_{\text{пл}} = 801^\circ\text{C}$, $t_{\text{кип}} = 1327^\circ\text{C}$, плотность равна $1,99 \text{ г/см}^3$.

При нагревании BeF_2 с основными фторидами образуются фторо-бериллаты, например:



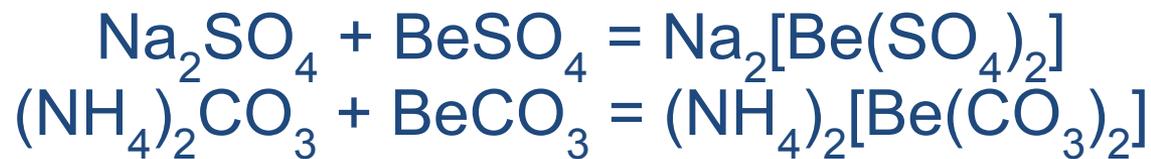
При взаимодействии BeF_2 с кислотными фторидами образуются соли бериллия:



Лучшим способом для получения BeF_2 является термическое разложение $(\text{NH}_4)_2[\text{BeF}_4]$

Применяют в производстве Be , компонент специальных стекол и солевой смеси ядерных реакторов на расплавленных солях.

Соли бериллия и кислородсодержащих кислот выделяются из растворов обычно в виде кристаллогидратов, которые по структуре и свойствам, естественно, существенно отличаются от безводных производных. Большинство солей бериллия растворимо в воде, нерастворимы BeCO_3 , $\text{Be}_3(\text{PO}_4)_2$ и некоторые другие. Для бериллия весьма характерны двойные соли — берриллаты со сложными лигандами, например:



За счет последней реакции нерастворимый в воде BeCO_3 растворяется в насыщенных растворах карбонатов элементов I группы или аммония.

Соли органических кислот

Уникальность Ве проявляется в образовании устойчивых летучих молекулярных оксид-карбоксилатов с общей формулой $\text{Ве}_4\text{O}(\text{RCOO})_6$. Эти белые кристаллические вещества, типичным представителем которых является основной ацетат бериллия, хорошо растворимы в органических растворителях, включая алканы, и нерастворимы в воде и низших спиртах. Их можно получить простым кипячением гидроксида или оксида Ве с карбоновой кислотой. Например, оксиацетат бериллия получают путем обработки гидроксида бериллия уксусной кислотой и упариванием раствора досуха:



Особые свойства металлического бериллия

- Малая удельная масса $1,84 \text{ г/см}^3$;
- Высокая прочность;
- Высокий модуль упругости Юнга (в 2,5 раза $> \text{Ti}$);
- Высокая жесткость;
- Высокая теплопроводность;
- Высокая уд. теплоемкость (в 8 раз $>$ стали);
- Высокая коррозионная стойкость (высокие темп-ры);
- Источник, замедлитель и отражатель нейтронов.

4 Применение бериллия

Легирование сплавов

Бериллий в основном используют как легирующую добавку к различным сплавам. Добавка бериллия значительно повышает твёрдость и прочность сплавов, коррозионную устойчивость поверхностей изготовленных из этих сплавов изделий. В технике довольно широко распространены бериллиевые бронзы типа ВеВ (пружинные контакты). Добавка 0,5 % бериллия в сталь позволяет изготовить пружины, которые пружинят при красном калении.

Рентгентехника

Бериллий слабо поглощает рентгеновское излучение, поэтому из него изготавливают окошки рентгеновских трубок (через которые излучение выходит наружу).

Ядерная энергетика

В атомных реакторах из Be изготовляют отражатели нейтронов, его используют как замедлители.

В смесях с некоторыми α -радиоактивными нуклидами бериллий используют в ампульных нейтронных источниках, так как при взаимодействии ядер бериллия-9 и α -частиц возникают нейтроны:



Оксид бериллия в смеси с окисью урана применяется в качестве очень эффективного ядерного топлива. Фторид бериллия в сплаве с фторидом лития применяется в качестве теплоносителя и растворителя солей урана, плутония, тория в высокотемпературных жидкосолевых атомных реакторах. Фторид бериллия используется в атомной технике для варки стекла, применяемого для регулирования небольших потоков нейтронов.

Лазерные материалы

В лазерной технике находит применение алюминат бериллия для изготовления твердотельных излучателей (стержней, пластин).

Аэрокосмическая техника

В производстве тормозов для аэрокосмической техники, тепловых экранов и систем наведения с бериллием не может конкурировать практически ни один конструкционный материал. Конструкционные материалы на основе бериллия обладают одновременно и лёгкостью, и прочностью, и стойкостью к высоким температурам. Будучи в 1,5 раза легче алюминия, эти сплавы в то же время прочнее многих специальных сталей. Налажено производство беррилидов применяемых как конструкционные материалы для двигателей и обшивки ракет и самолетов. Гидрид бериллия используется в качестве ракетного топлива.

Огнеупорные материалы

Оксид бериллия применяется в качестве очень важного огнеупорного материала в специальных случаях. Наряду с тугоплавкостью, оксид отличается термостойкостью, высокими теплопроводностью и электросопротивлением, химической устойчивостью против действия расплавленных металлов.

Из оксида бериллия изготавливают тигли, футеровку печей, трубы. Возможно применение обмазки из оксида бериллия на корпусах ракет. Такая обмазка испаряется при полете ракеты через плотные слои атмосферы, поглощая большое количество тепла.

Горное дело

Оксиликвит на основе бериллия — одно из мощнейших взрывчатых веществ, известных на сегодняшний день. Применяется при взрывных работах в горном деле.

5. Промышленное получение бериллия

5.1 Обогащение бериллиевых руд

Бериллиевые руды обычно бедные: содержание BeO в них колеблется от 0,03 до 2%. Руды относятся к труднообогатимым вследствие близости свойств минералов бериллия и пустой породы.

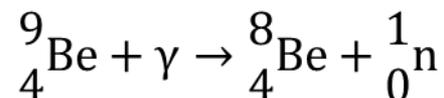
Методы обогащения бериллиевых руд зависят от технологического типа руды (степени измельченности минерала) и минералогической формы бериллия в рудах. По минералогическому составу бериллиевые руды можно подразделить на следующие типы:

- 1) берилловые (80% Be представлено бериллом);
- 2) сподумен-берилловые;
- 3) хризоберилл-фенакитовые;
- 4) бертрандитовые;
- 5) гельвин-даналитовые.

Основные методы обогащения руд следующие:

1) Ручная сортировка. Применяется для обогащения крупнокристаллических берилловых руд пегматитовых месторождений, она дает возможность извлекать лишь 30% содержащегося в руде бериллия. Это объясняется, с одной стороны, тем, что в месторождениях такого типа берилл извлекается чаще всего попутно с выборкой изумрудов, а с другой стороны, трудностью механического обогащения в связи с близостью физических свойств берилла и сопутствующих минералов (полевые шпаты, слюды, кварц).

Для обогащения пегматитовых руд был опробован метод, использующий ядерные свойства бериллия, а именно его способность испускать нейтроны в результате реакции:



Берилловую руду непрерывно пропускают перед источником γ -излучения. Специальное отборочное устройство, приводимое в действие счетчиком нейтронов, отбирает куски берилла. Хотя в пробных опытах было достигнуто извлечение $\sim 90\%$, этот метод пока не нашел широкого применения: не решена проблема защиты от излучения, тем более, что вследствие малого поперечного сечения захвата при этой реакции требуется источник γ -излучения большой интенсивности.

2) Избирательно измельчение. Применяется для руд, содержащих мягкие породы (слюдистые сланцы тальк и др.). Твердые минералы бериллия отделяются на грохотах или классификаторах от минералов пустой породы.

3) Флотация. Применяется для руд с мелкой вкрапленностью берилла. Например, при обогащении сподумен-берилловых руд вначале производят флотацию сподумена. Ее хвосты, представляющие собой черновой берилловый концентрат, флотируют затем по кислотной или щелочной схеме. Кислотная схема предусматривает использование HF для депрессирования пустой породы и активации берилла и катионного реагента в качестве собирателя.

По щелочной схеме депрессор пустой породы — Na_2S , коллектор (собиратель) — олеиновая кислота. Флотационные методы дают возможность извлечь приблизительно 85 % берилла.

Технология производства соединений бериллия из бериллиевых концентратов

Бериллиевые концентраты перерабатывают обычно на оксид или гидроксид бериллия, из которых затем получают фторид или хлорид бериллия - исходные материалы для производства бериллия.

В промышленной практике применяют сульфатный и фторидный способы переработки концентратов.

Сульфатный способ

- Этот способ основан на переводе бериллия вместе с алюминием и железом в сернокислый раствор с оставлением основной массы диоксида кремния в нерастворимом остатке. Поскольку берилл медленно реагирует с концентрированной серной кислотой даже при 200 - 250°C, проводят подготовительные операции сплавления концентрата с известью или термическое активирование берилла. Основные стадии способа:
 - Термическое активирование (сплавление с известью).
 - Сульфатизация и выщелачивание.
 - Очистка растворов от примесей Al, Ca и Fe.
 - Выделение $\text{Be}(\text{OH})_2$ из раствора.

Сплавление с известью.

- Концентрат плавят с известью в электродуговых печах при 1500 - 1600 °С. Ориентировочно протекающий процесс описывается реакциями:
 - $\text{Be}_3\text{Al}_2(\text{Si}_6\text{O}_{18}) + 7\text{CaO} = 3\text{CaBeSiO}_4 + \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{CaSiO}_3$
 - $\text{CaBeSiO}_4 = \text{BeO} + \text{CaSiO}_3$

Термическое активирование берилла

Способ заключается в плавке концентрата при 1700°С в дуговой печи с последующим быстрым охлаждением плава (закалкой) грануляцией в холодной проточной воде. При этом берилл претерпевает структурные превращения, активирующие его взаимодействие с серной кислотой. Для более полного перехода бериллия в сернокислый раствор (90 - 95 %) гранулы отжигают при 900 °С в барабанной печи с целью распада твердого раствора BeO в SiO_2 .

Преимущества термического активирования перед плавкой с известью заключаются в меньшем расходе серной кислоты, которую в этом случае не приходится использовать на взаимодействие с соединениями кальция.

Сульфатизация и выщелачивание

Для перевода бериллия и других компонентов в сульфаты измельченный гранулированный материал обрабатывают концентрированной серной кислотой при 150 - 200 °С в стальных реакторах. Затем полусухую массу выщелачивают водой при нагревании. В раствор переходят сульфаты бериллия, алюминия, железа, магния. Примерный состав растворов, г/л: BeO - 32; Al₂O₃ - 35; Fe₂O₃ - 2-3.

Очистка растворов и выделение гидроксида бериллия

Из сульфатных растворов первоначально выделяют большую часть алюминия в виде алюмоаммонийных квасцов $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$, образующихся при добавлении избытка сульфата аммония в горячий сульфатный раствор. После охлаждения из раствора выделяется в кристаллы квасцов 70 -75 % алюминия, а также вместе с ним большая часть CaSO_4 . Оставшийся в растворе алюминий, а также железо [после окисления Fe (II) до Fe(III)] выделяются в виде гидроксидов при $\text{pH} = 3,8 - 4,2$.

Из очищенного раствора выделяют $\text{Be}(\text{OH})_2$ двумя способами:

1) прямым осаждением $\text{Be}(\text{OH})_2$, добавлением щелочи или пропусканием аммиака. При $\text{pH} = 7,5$ и нагревании раствора до $95 - 98^\circ\text{C}$ выделяются хорошо фильтруемые осадки $\text{Be}(\text{OH})_2$ (β -форма);

2) гидролитическим разложением бериллата натрия, полученного при добавлении в раствор сульфата избытка гидроксида натрия:



При кипячении раствора в результате гидролиза бериллата натрия выделяется зернистый осадок гидроксида бериллия. При поддержании $\text{pH} = 11,5$ выход гидроксида бериллия в осадок максимальный.

Для удержания в растворе примесей железа и алюминия добавляют в холодный раствор комплексообразующий реагент, например соль этилендиамина тетрауксусной кислоты (ЭДТА), связывающую железо и алюминий в прочные внутрикомплексные соединения.

Полученный технический гидроксид бериллия служит исходным материалом для получения чистого оксида бериллия и солей бериллия. Из него также получают прокаливанием при 700 - 800°С технический оксид бериллия.

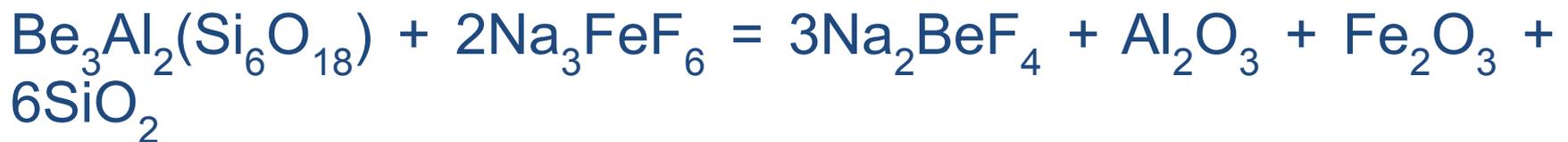
Фторидный способ

Этот способ основан на вскрытии берилла с помощью комплексных фторидов: Na_2SiF_6 и Na_3FeF_6 . В результате взаимодействия берилла при температурах 750 - 800°C с комплексными фторидами образуется растворимый в воде фторобериллат натрия Na_2BeF_4 . Соединения других элементов, содержащиеся в продукте спекания, малорастворимы в воде.

При использовании Na_2SiF_6 в шихту вводят соду, чтобы предотвратить термическое разложение части фторосиликата натрия и потерю SiF_4 . В этом случае взаимодействие при спекании описывается реакцией:



В последующем процесс был усовершенствован заменой части кремнефторида натрия железным криолитом Na_3FeF_6 , избирательно взаимодействующим с оксидом бериллия:



Важное преимущество процесса состоит в том, что железный криолит осаждают из маточного раствора от выделения гидроксида бериллия, содержащего NaF , добавлением сульфата железа



В производственных технологических схемах шихту для спекания составляют в расчете на первую реакцию либо, кроме Na_2SiF_6 и Na_2CO_3 , в нее вводят Na_3FeF_6 , заменяя этим реагентом около 80 % фторосиликата натрия.

Спекание ведут в барабанных или туннельных печах при 750 - 800 °С. Измельченные спеки выщелачивают водой на холоду (при нагревании часть SiO_2 растворяется). Растворы содержат лишь небольшое количество примесей железа и алюминия, поэтому из них выделяют гидроксид бериллия без предварительной очистки.

Для получения зернистого гидроксида бериллия (β -форма) в раствор фторобериллата вводят избыток щелочи для образования Na_2BeO_2 :



Затем раствор разбавляют и кипятят, при этом в результате гидролиза выделяется β -форма $\text{Be}(\text{OH})_2$. После выделения $\text{Be}(\text{OH})_2$ из раствора извлекают фторид-ион обработкой сульфатом железа:



Прокалка $\text{Be}(\text{OH})_2$ при 1000°C .

Общее извлечение бериллия из концентрата 85-90%.

Преимущества фторидного способа перед сульфатным заключаются в более короткой схеме, проведении вскрытия при относительно низкой температуре и получении чистых растворов, из которых без предварительной очистки выделяют гидроксид бериллия. Недостаток способа - более высокие затраты на реагенты.

Получение чистого оксида бериллия

Для получения оксида бериллия высокой чистоты, применяемого в ядерной энергетике и производстве огнеупорных изделий, технический гидроксид очищают, используя различные способы.

Карбонатно-аммонийный способ очистки основан на растворении гидроксида бериллия в насыщенном растворе карбоната аммония, тогда как гидроксиды алюминия и железа нерастворимы в них.

Дополнительная очистка от следов тяжелых металлов достигается осаждением сульфидов. При кипячении раствора комплексный карбонат $(\text{NH}_4)_2[\text{Be}(\text{CO}_3)_2]$ разлагается с выделением основного карбоната бериллия. Прокаливанием последнего получают оксид бериллия.

Эффективен ацетатный способ очистки, который заключается в возгонке оксиацетата бериллия $\text{Be}_4\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6$ при 360 - 400 °С. В некоторых схемах чистый оксид получают через кристаллогидрат сульфата бериллия $\text{BeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, который кристаллизуют выпариванием из сульфатного раствора. Кристаллы $\text{BeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ очищают перекристаллизацией. Затем термическим разложением сульфата бериллия при 1100° С получают чистый оксид бериллия.

Технология производства бериллия

Оксид бериллия не используют в качестве исходного соединения для получения металлического бериллия вследствие высокой его термодинамической прочности ($\Delta G_{298K} = -586$ кДж). При восстановлении BeO кальцием получается металл, загрязненный кальцием из-за образования бериллида CaBe_{13} . Получать металл из BeO восстановлением углеродом также невозможно, так как образуется карбид бериллия.

В настоящее время бериллий получают двумя способами: восстановлением фторида бериллия магнием и электролизом из расплава хлоридного электролита.

Магниетермическое восстановление фторида бериллия

Для металлотермического восстановления из галогенидов бериллия предпочитают фторид, который обладает высокими температурами плавления (803 °С) и кипения (1327°С). Это позволяет проводить восстановление при атмосферном давлении с подъемом температуры выше температуры плавления бериллия (1283 °С) и обеспечивает легкое отделение металла от шлака. В качестве восстановителя используют магний, не образующий с бериллием соединений и твердых растворов:



Восстановление ведут в графитовых тиглях, нагреваемых в индукционных печах. В качестве флюса для защиты от окисления и теплового выброса используют смесь MgF_2 и BeF_2 . С этой целью в шихту вводят магний в количестве 75 % от стехиометрического. Оставшийся

избыточный BeF_2 входит в состав флюса. Под флюсом можно проводить процесс в негерметизированной печи, однако для получения более чистого металла целесообразно заполнять печь инертным газом. Восстановление проводят при 900 - 1000 °С. Затем температуру повышают до 1300 °С (выше точки плавления бериллия). При этом корольки бериллия всплывают на поверхность флюса и собираются в единый слиток ("линзу").

При охлаждении тигля бериллий затвердевает раньше шлака, что позволяет извлечь слиток бериллия из расплавленного шлака щипцами. После этого шлак сливают в графитовую изложницу через летку у дна тигля. Шлак с поверхности слитков бериллия удаляют, обрабатывая слитки в воде во вращающихся барабанах.

Из измельченного шлака BeF_2 извлекают выщелачиванием раствором фторида аммония, раствор поступает в цикл производства BeF_2 .

Выход металла в слиток 96%.

Получение бериллия электролизом

Промышленный способ электролитического получения бериллия основан на использовании хлоридного электролита, содержащего BeCl_2 и NaCl в соотношении 1:1 (по массе). Это соотношение близко к составу эвтектики (58,7% BeCl_2 +41,3% NaCl), плавящейся при 215 °С, что позволяет проводить электролиз при низкой температуре (около 350 °С).

Напряжение разложения BeCl_2 в расплаве эвтектического состава при 420°С равно 2,08 В. Электролиз ведут в электролизерах из никеля. Анодом служит графитовый стержень, катодом - никелевые сменные перфорированные тигли, вставляемые в ванну (рис. 1).

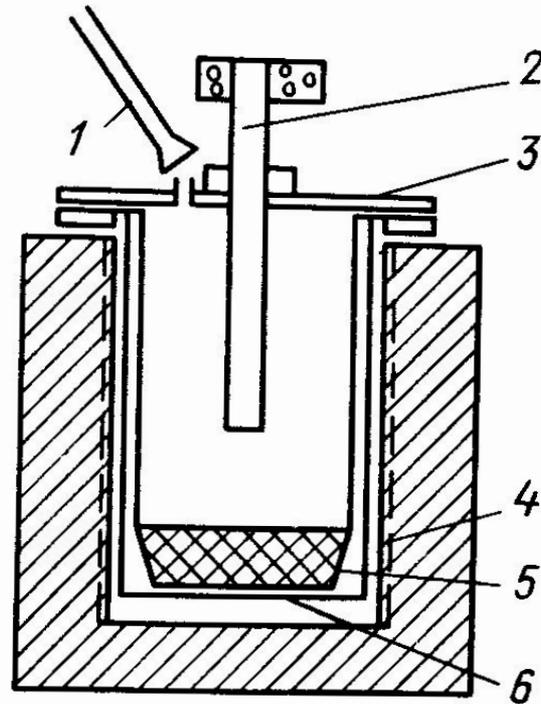


Рисунок 1. Схема электролизера со сменным катодом для получения бериллия: 1 - труба для отсоса газов; 2 - графитовый анод; 3 - крышка; 4 - электропечь; 5 - сменный никелевый катод; 6 - ванна из никеля.

При использовании сменного катода первоначально проводят рафинирование электролита от примесей более электроположительных, чем бериллий (Cu, Fe, Ni и др.), примерно при напряжении 1,5В (т. е. ниже напряжения разложения BeCl_2). Затем заменяют катод и повышают напряжение до необходимого для выделения бериллия на стенках тигля - катода в форме чешуек. Выделяющийся на аноде хлор удаляется через патрубок в крышке электролизера. Электролиз ведут при начальной катодной плотности тока $\sim 0,1 \text{ A/cm}^2$ и анодной около $0,4 \text{ A/cm}^2$. Выход по току составляет 60 - 65 %.

Катод с осадком бериллия извлекают из ванны в горячем состоянии. После охлаждения снятый с катода металл для отделения электролита промывают водой, раствором щелочи, разбавленной азотной кислотой, снова водой, центрифугируют и сушат.

Рафинирование чернового металлического бериллия

- Вакуумная плавка в индукционной печи для удаления шлака и магния при $1500-1550^{\circ}\text{C}$ и давлении $133-267$ Па. Испаряются Mg, BeF_2 и электролит. Нелетучие примеси оседают на дно тигля – BeO , Be_2C . Очищенный металл выливают в изложницу. Слиток массой $75-100$ кг содержит $99,5\%$ бериллия.
- Вакуумная дистилляция дает наиболее чистый металл. При температуре $1300-1400^{\circ}\text{C}$ и давлении $1,3 \cdot 10^{-4}$ Па бериллий конденсируется на молибденовом экране. Чистота металла – $99,99\%$

Техника безопасности в производстве бериллия и его соединений

Бериллий и его соединения очень токсичны. Особенно опасны операции, где используют и обрабатывают порошкообразный бериллий и его соединения, фильтруют, выпаривают и переливают растворы, расплавы, возгоняют летучие соединения.

Для обеспечения безопасности труда в бериллиевых производствах предусматривают следующие мероприятия: максимальная герметизация оборудования и всех коммуникаций; максимальная механизация и автоматизация процессов; дистанционное управление оборудованием, проведение ручных операций в герметических боксах, снабженных резиновыми перчатками. $\text{ПДК}_{\text{пр}} = 1 \cdot 10^{-3} \text{ мг/м}^3$; $\text{ПДК}_{\text{атм}} = 1 \cdot 10^{-5} \text{ мг/м}^3$.

В вентилируемых камерах и боксах, где размещено оборудование, поддерживают некоторое разрежение, чтобы предупредить просачивание бериллия наружу. То же относится и к вентилируемым производственным помещениям.

Пары, газы, жидкости и другие отходы, выводимые через вентиляцию, тщательно обрабатывают для улавливания бериллийсодержащих веществ. Непрерывно контролируют содержание следов бериллия в воздухе производственных помещений и на территории предприятий в соответствии с установленными нормами. Работавших снабжают средствами индивидуальной защиты (очки, респираторы, марлевые "лепестки", спецодежда, переодеваемая в санпропускнике, и пр.).

Литература

1 Популярная библиотека химических элементов. Водород–хром. М., Наука, 1971

2 Карапетьянц М.Х., Дракин С.И. Общая и неорганическая химия. М., Химия, 1992

Ю.П. Солнцев. Материаловедение: учебник для вузов. СПб., Химиздат, 2004.

3 Зеликман А.Н., Меерсон Г.А. Металлургия редких металлов.- М.: Metallurgy, 1973.

4 Дарвин, Дж. Бериллий : пер. с англ. — М. : Иностранная литература, 1962. — 322, с. 320

5 Силина, Г. Ф. Бериллий: химическая технология и металлургия — М. : Атомиздат, 1960 .— 119, с. 119