

Г. Ф. СИЛИНА, Ю. И. ЗАРЕМБО, Л. Э. БЕРТИНА

БЕРИЛЛИЙ
ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ
И МЕТАЛЛУРГИЯ

Под редакцией акад. В. И. Спицына



ИЗДАТЕЛЬСТВО ГОСУДАРСТВЕННОГО КОМИТЕТА
СОВЕТА МИНИСТРОВ СССР
ПО ИСПОЛЬЗОВАНИЮ АТОМНОЙ ЭНЕРГИИ

Москва — 1960

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	3
Глава I. Производство и применение берилля	5
Литература	11
Глава II. Свойства металлического берилля	12
1. Химические и физические свойства берилля	12
2. Ядерные свойства берилля	17
3. Механические свойства берилля	18
4. Коррозионные свойства берилля	24
Литература	26
Глава III. Свойства соединений берилля, имеющих значение для технологии	27
Литература	59
Глава IV. Промышленные методы получения соединений берилля	62
1. Вскрытие берилла и получение технической гидроокиси берилля	62
2. Методы очистки гидроокиси берилля до ядерной чистоты	73
3. Получение фторбериллата аммония	77
4. Получение хлорида берилля	80
5. Получение карбида берилля	89
Литература	90
Глава V. Промышленные методы получения металлического берилля	92
1. Термодинамические основы восстановления соединений берилля	92
2. Магнитермическое восстановление фторида берилля	97
3. Получение берилля термической диссоциацией йодида берилля	105
4. Получение берилля электролизом расплавленных солей	105
5. Рафинирование берилля методом дистилляции в вакууме	116
Литература	119

Г. Ф. Силина, Ю. И. Зарембо, Л. Э. Бертина
БЕРИЛЛИЙ
ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ И МЕТАЛЛУРГИЯ

Редактор А. Ф. Алябьев

Техн. ред. Н. А. Власова

Корректор Н. С. Долгих

Сдано в набор 23. IV. 1960 г.

Подписано в печать 22. VIII. 1960 г.

Бумага 60×92/16

Физич. печ. л. 7,5

Уч.-изд. л. 7,21

Заказ изд. 477. Тираж 4 000 экз., из них 1 700 экз. на экспорт. Т-10329.

Цена 3 р. 60 к., с 1. I 1961 г. — 36 к.

Атомиздат, Москва В-180, Старомонетный пер., дом 26

Типография № 6 УПП Ленсовнархоза, Ленинград, ул. Моисеенко, 10.

ПРЕДИСЛОВИЕ

Бериллий и его соединения с каждым годом приобретают все более важное значение для промышленности. Об этом свидетельствует непрерывный рост производства не только лигатур, но и чистого берилля, который до второй мировой войны имел крайне ограниченную область применения.

С развитием ядерной техники потребовалось создание новой технологии получения берилля, его окиси и карбида особой чистоты, в которых примеси элементов с большим сечением захвата нейтронов допускаются в стотысячных и миллионных долях процента.

В мировой литературе последних лет во все возрастающем количестве публикуются данные по химии, технологии и металлургии берилля.

Достигнутый за последнее десятилетие уровень техники в производстве берилля высок, но остается очень много вопросов, над которыми надо упорно работать. Необходимо расширять исследования в области химии берилля; наличие в достаточном количестве чистейших соединений берилля позволяет ставить исследования на более высоком уровне, чем раньше. Необходимо совершенствовать химическую технологию и металлургию берилля, искать новые технологические процессы, пригодные для рентабельной переработки бедного сырья, совершенствовать аппаратуру.

Цель книги — помочь дальнейшему развитию этих работ в исследовательских институтах, научно-исследовательских лабораториях предприятий и на кафедрах учебных заведений, дать критическое обобщение разбросанного в многочисленных литературных источниках ценного материала по бериллю. Авторы используют данные из книг, журналов и докладов за последние 15 лет, включая начало 1960 г. Описываются физико-химические,

ядерные, механические, коррозионные и химические свойства берилля, имеющие значение для технологии; дается описание промышленных способов производства соединений берилля и чистого металла по данным отечественной и иностранной литературы за 1958—1959 гг.

Главы I и II написаны Ю. И. Зарембо, глава III — Викт. И. Спицыным, Г. Ф. Силиной и Л. Э. Бертиной, глава IV — Г. Ф. Силиной, глава V — Ю. И. Зарембо и Г. Ф. Силиной.

Авторы будут благодарны читателям, приславшим критические замечания по содержанию книги.

Глава I

ПРОИЗВОДСТВО И ПРИМЕНЕНИЕ БЕРИЛЛИЯ

Химический элемент бериллий был открыт Вокеленом в 1797 г. и впервые выделен в 1828 г. Вёлером в свободном состоянии восстановлением его хлорида металлическим калием. Д. И. Менделеев на основании периодического закона подробно описал физические и химические свойства берилля и подтвердил мнение русского исследователя И. В. Авдеева о том, что бериллий двухвалентен и должен быть отнесен к II группе периодической системы.

Промышленное производство берилля и его соединений было организовано спустя сто лет после его выделения в свободном состоянии. В 1929 г. бериллий был выпущен на заводе концерна «Сименс-Гальске» в Германии [1]; в 1932 г. его производство началось в СССР [2] и в США [3], в 1933 г. — во Франции и в 1956 г. — в Англии.

В течение длительного времени все эти страны выпускали преимущественно технический бериллий для присадки в сплавы или лигатуры берилля с тяжелыми металлами; выпуск чистого берилля был невелик, так как он находил применение только в «окнах» рентгеновских трубок.

Благодаря высокой проницаемости для рентгеновых лучей, бериллий эффективно используется для приготовления таких «окон», что позволяет получать рентгеновы лучи большой интенсивности, необходимые при исследовании металлов, в рентгено-терапии и других отраслях.

В послевоенные годы производство чистых соединений берилля и самого металла быстро возрастает в связи с началом широких исследований по их применению в ядерной технике. Исключительные физические свойства берилля позволяют также использовать его в электронике и связи, самолето- и ракетостроении, электро- и радиопромышленности и в других отраслях современной техники. Малый атомный вес, малое сечение захвата тепловых нейтронов, высокий коэффициент рассеяния нейтронов, устойчивость при воздействии облучения и высоких температур позволяют применять бериллий как замедлитель и отражатель медленных нейтронов.

Достаточная стойкость при повышенных температурах по отношению к воздуху, углекислому газу, воде и некоторым расплавленным металлам дает возможность использовать бериллий для оболочек тепловыделяющих элементов (ТВЭЛ). В качестве отражателя бериллий был использован при постройке реактора (SIR), применяемого в США для энергосиловых установок подводных лодок, и в реакторе для испытания различных материалов облучением (MTR) [4]. В 1957 г. были получены первые промышленные детали из бериллия для опытных атомных реакторов [5]. Изучены физические характеристики реактора с Be-замедлителем в СССР [16].

Смесь расплавленных фторидов, состоящая из 60% фторида лития LiF и 40% фторида бериллия BeF_2 , может применяться в жидкотопливных реакторах, работающих при высокой температуре и небольшом давлении; зона воспроизводства представляет собой взвесь тетрафторида тория в расплавленной смеси. Реактор успешно эксплуатируется при 815°C [7, 8].

Малая плотность, относительно высокие теплопроводность и температура плавления бериллия делают его пригодным в качестве компонента тепловыделяющих элементов. Применение затрудняется недостаточной пластичностью и плохой обрабатываемостью бериллия. Многие исследователи считают причиной этого присутствие в бериллии примесей; но и наиболее чистые образцы металла не свободны от таких недостатков.

В Англии разработан проект высокотемпературного газового реактора с ТВЭЛ, имеющего оболочку из бериллия; максимальная температура оболочки такого элемента составляет 600°C [9]. В Швеции также разработан проект ТВЭЛ с бериллиевой оболочкой, допускающей температуру на поверхности до 530°C [10]. Предполагается использовать ТВЭЛ с бериллиевой оболочкой для атомной электростанции в Хантерстоне [11]. Применение бериллиевых трубчатых оболочек ТВЭЛ с сердечниками из двуокиси урана и охлаждением углекислым газом позволяет повысить температуру на оболочке до 600°C [12].

Оксис бериллия, являясь оgneупорным материалом, также находит применение как конструкционный материал для тепло- выделяющих элементов и для изготовления отражателей или замедлителей нейtronов в высокотемпературных ядерных реакторах. Реактор Даниэлса — классический пример применения окиси бериллия; в качестве отражателя она используется в плавающем реакторе [13], а также в реакторах других типов [14]. Для защиты окиси бериллия от коррозии применяют металлические покрытия (например, молибден).

Как замедлитель в ядерных реакторах представляет интерес карбид бериллия, имеющий малое сечение захвата нейтронов. Карбид бериллия, являясь тугоплавким материалом, может применяться при высокотемпературных ядерных реакциях. К недостаткам карбида бериллия следует отнести взаимодействие при

комнатной температуре с водой и водяным паром, а также с кислородом и азотом при высоких температурах. В жидком натрии BeC_2 можно использовать только до температуры 500°C .

Бериллий, являясь легким металлом, имеет модуль упругости в четыре раза выше, чем у алюминия, и на 40% больше, чем у стали; отношение его прочности к удельному весу также значительно выше, чем у авиационных сталей и сплавов на основе титана и алюминия (рис. 1). Помимо этого, бериллий легко обрабатывается

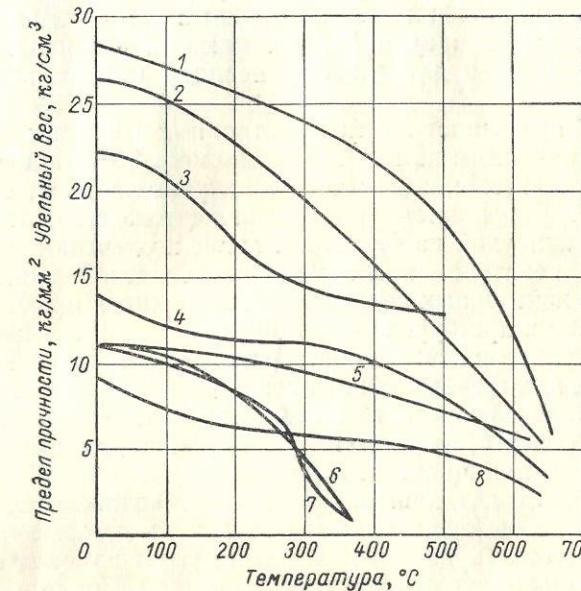


Рис. 1. Зависимость отношения предела прочности к удельному весу от температуры испытания для различных конструкционных материалов:

1 — инструментальная сталь; 2 — горячевыдавленный бериллий; 3 — титан (6Al-4V);
4 — сталь (16Cr-4Ni-3Mo); 5 — горячепрессованный бериллий; 6 — дюралюминий;
7 — магний; 8 — отожженная сталь (03С-(Cr-0,5Mn)).

резанием и сохраняет прочность при нагревании до 704 — 815°C . Перечисленные свойства обусловили применение бериллия в авиационной промышленности [15]. Фирма «Браш Бериллиум» в опытном порядке выпускает для самолетостроения листы (шириной до 460 мм), бруски, цельнотянутые трубы и готовится к выпуску листов длиной 1500 мм, шириной 300—700 мм и толщиной 0,5—1,016 и 1,5 мм [5, 16].

Необычные тепловые свойства и небольшой вес бериллия позволяют использовать его для изготовления самолетных тормозных дисков, так как этот металл поглощает большое количество выделяющегося тепла. Предполагается использовать также бериллий для носовых конусов в управляемых снарядах и для аппаратов, возвращающихся в земную атмосферу. В опытном порядке

носовые конусы были изготовлены методами порошковой металлургии [17].

Изучается возможность применения бериллия в качестве твердого топлива для управляемых ракет [5].

В малых количествах бериллий используют как источник нейтронов при облучении α -частицами. Для этой цели применяют радиий, полоний и радиий D; их соединения или носители смешиваются с порошком бериллия или его окиси; возможно также использование актиния, плутония и радиотория. В последнее время находит применение как нейтронный источник плутониево-бериллиевый сплав в виде PuBe_{13} , дающий стабильный выход нейтронов благодаря длительному периоду полураспада плутония [18].

Бериллий применяют и в фотонейтронных источниках. Наиболее распространенным из них является смесь Sb^{134} с бериллием; возможно использование в качестве излучателя Na^{24} , Ga^{72} , Y^{88} , In^{116} и La^{140} . Такие источники изготавливают из обычной сурьмы, окруженной капсулой из бериллия, затем подвергают облучению в урановом реакторе, после чего они становятся активными. При помощи нейтронных бериллиевых источников проводят локализацию пластов при бурении нефтяных скважин, активационный анализ, измерение влаги в почве, радиографию слитков металла и пуск новых или вышедших из ремонта урановых реакторов [19]. Благодаря хорошей способности отражать свет, особенно в ультрафиолетовой области, бериллий употребляют для изготовления кachaющихся и стационарных зеркал.

Бериллий находит применение как раскислитель при плавке различных сплавов (бронза, легкие сплавы), в которые его вводят в количествах от 0,01 до 0,02% и используют в качестве легирующей добавки при получении металлов и сплавов. При этом в отдельных случаях сплавы приобретают особые физико-химические свойства или изменяются только их технологические свойства. При выплавке сплавов на основе алюминия добавка 0,005% бериллия предохраняет расплав от окисления и способствует измельчению зерна. Введение такого же количества бериллия в магниевые сплавы повышает их устойчивость против коррозии. Известны также никелево-бериллиевые сплавы, сплавы с железом, платиной, золотом, серебром, титаном, цирконием, молибденом и другими металлами [20].

Наиболее важной областью промышленного применения бериллия до настоящего времени остается производство дисперсионно-твердеющих сплавов, особенно на медной основе («бериллиевая бронза»). Основную часть бериллия (в 1953 г. — 85%) используют для приготовления этих сплавов. Исключительная стойкость против усталости, твердость, сопротивление разрыву, высокая электро- и теплопроводность, низкий крип, малое искрообразование и немагнитность являются преимуществом медно-бериллиевых сплавов, так же как устойчивость к коррозии, нагреву и износу.

Медно-бериллиевые сплавы широко применяют в автомобилестроении, при изготовлении деталей электрических приборов, радиоаппаратуры, прецизионных приспособлений, подшипников, автоматических приводов и химического оборудования.

Сплавы бериллия используют также для изготовления хирургических инструментов, матриц алмазных сверл, часовых механизмов и токоведущих пружин [21].

Окись бериллия относится к числу химически устойчивых огнеупоров. Высокая теплопроводность в сочетании с большим электрическим сопротивлением, а также хорошая термостойкость позволяют широко применять ее для изготовления тиглей, используемых при плавке чистых металлов и сплавов. Перспективным является применение керамики из окиси бериллия для реактивных двигателей [22, 23].

Окись бериллия применяют с успехом в качестве огнеупорных держателей электрических нагревателей, радиационной защиты вокруг графитовых тиглей, футеровочного материала в бессердечниковых индукционных печах и керамического покрытия в лампах накаливания; ее используют также как компонент специальных стекол и как геттер в радиолампах в форме бериллата бария [24].

Представляет интерес применение окиси бериллия в качестве добавки (около 2%) к специальным стеатитовым материалам для повышения их диэлектрических свойств [23].

Известно применение фторбериллата натрия как добавки при изготовлении стекол, обладающих высокой проницаемостью в ультрафиолетовой области. Области применения бериллия и его соединений далеко не исчерпываются приведенными примерами.

Номенклатура бериллиевой продукции разнообразна: бериллий в виде корольков («галльки»), чешуек, отливок, блоков, стержней, листов, жести, трубок и дисков разных размеров; окись, гидроокись, карбид, нитрид, сульфат, фторид, нитрат, хлорид и фторбериллат аммония; сплавы бериллия с медью, никелем, алюминием, цинком, а также стали, легированные бериллием.

К настоящему времени в связи с применением бериллия в reactorостроении, а также в связи с возможностью использовать его в качестве конструкционного материала для самолето- и ракетостроения резко возросло внимание к бериллию как за рубежом, так и в СССР.

Значительный масштаб получило производство чистого бериллия и его соединений в США, где оно развивалось фирмами, ранее выпускавшими медно-бериллиевые лигатуры. Данные о производстве бериллия в капиталистических странах широко не публикуются, однако известно, что в 1957 г. две основные фирмы США заключили контракт с КАЭ (Комиссия по атомной энергии США) на поставку 450 т бериллия в течение пяти лет, начиная с 1958 г., и в том же году реконструировали свои заводы, почти удвоив их мощность [25]. Фирмой «Браш Бериллиум» пущен в 1957 г. в г. Эл-

мор (шт. Огайо) завод производительностью 109 т гидроокиси берилля в год и 54 т металлического берилля [26]. Производительность завода фирмы «Бериллиум Корпорейшн» доведена до 45 т берилля в год [27]. Пущен завод по производству берилля в г. Хацелтоне (шт. Пенсильвания) [28].

Английская фирма «Импариэл Кемикл Лимитед» предполагает пустить в конце 1959 г. бериллиевый опытный завод производительностью до 7 т берилля в год [15, 29]. Проектируется строительство в Индии большого опытного завода производительностью около 15 т ядерночистой окиси берилля в год [29].

Согласно предварительным данным, в 1957 г. только в США было ввезено из других стран более 7000 т берилла и добыто примерно 575 т, что превысило потребление берилла в 1957 г., составившее 5000 т (1956 г. — 4400 т). Данные о поставке берилла в США из других стран приведены в табл. 1 [5].

Таблица 1
Поставки берилла в США, кор. т

Страна	1955	1956	1957 *
Аргентина	441	2 330	1544
Бельгийское Конго	128	992	222
Бразилия	1735	2 607	2 165
Британская Восточная Африка	84	264	56
Мадагаскар	28	212	43
Индия	845	3 360	1256
Мозамбик	620	1 110	965
Португалия	283	242	33
Родезия, Новая Зеландия	861	559	266
Южно-Африканский союз	994	602	670
США	500	460	575
Пакистан, Нигерия, Марокко, Британское Сомали и др.	18	93	69
Итого	6537	12 831	7864

* Предварительные данные.

Мировая добыча берилла (без СССР) по годам составляет (кор. т) [21, 25]:

1936	480
1943	6000
1950	7300
1951	7200
1955	8700
1956	14 000

ЛИТЕРАТУРА

- Бериллий и его сплавы. Сборник переводов под ред. Бочвара А. М. и Трапезникова А. К. М., ГНТИ, 1931.
- Спицын Викт. И. «Редкие металлы», № 5, 12 (1933).
- The Metal Beryllium. ASFM, Cleveland, Ohio, 1955.
- Rahler R. E. Metal Progr., 65 (4), 86 (1954).
- Mining World, 20, No. 5, 71 (1958).
- Красин А. К. и др. В кн.: «Труды Второй международной конференции по мирному использованию атомной энергии. Женева, 1958. Доклады советских ученых. Т. III — Ядерное горючее и реакторные металлы». М., Атомиздат, 1959.
- Доклад № 448, представленный США на Вторую международную конференцию по мирному использованию атомной энергии. Женева, 1958.
- Мак-Ферсон Х. и др. В кн.: «Труды Второй международной конференции по мирному использованию атомной энергии. Женева, 1958. Избранные доклады иностранных ученых. Т. IV — Ядерные реакторы и ядерная энергетика». М., Атомиздат, 1959.
- Мур Р. и др. Там же.
- Доклад № 2419, представленный Швецией на Вторую международную конференцию по мирному использованию атомной энергии. Женева, 1958.
- Доклад № 1523, представленный Великобританией на Вторую международную конференцию по мирному использованию атомной энергии. Женева, 1958.
- Доклад № 318, представленный Великобританией на Вторую международную конференцию по мирному использованию атомной энергии. Женева, 1958.
- Лонг Р. Е., Шофилд Х. З. Окись берилля. В кн.: «Ядерные реакторы. Т. 3 — Материалы для ядерных реакторов». М., Изд-во иностр. лит., 1956.
- Доклад № 1945, представленный Индией на Вторую международную конференцию по мирному использованию атомной энергии. Женева, 1958.
- Mining J., 251, 6420, 258 (1958).
- Iron Age, 181, No. 3, 44 (1958).
- Metal Progr., 74, No. 4, 96 (1958).
- Доклад № 700, представленный США на Вторую международную конференцию по мирному использованию атомной энергии. Женева, 1958.
- Bull. No. 51, Atomic Energy of Canada (1958).
- Richards J. J. Metals, 3 (5), 379 (1951).
- Clemmons B., Bowring J. S. J. Metals, 5, 11 (1953).
- Norton F. J. Amer. Ceram. Soc., 30 (8), 242 (1945).
- Am. Pat. 2154131, 1937.
- Engng and Mining J., 158, No. 2, 102 (1957).
- Chem. Engng News, 35, No. 48, 24 (1957).
- Iron Age, 180, No. 6, 45 (1957).
- Mod. Metals, 14, No. 7, 76 (1958).
- Chem. Age, 81, No. 2068 (1959).
- British Chem. Engng, 3, No. 8, 452 (1958).

Глава II

СВОЙСТВА МЕТАЛЛИЧЕСКОГО БЕРИЛЛИЯ

1. ХИМИЧЕСКИЕ И ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА БЕРИЛЛИЯ

В периодической системе элементов бериллий находится в главной подгруппе II группы (2-й период), в состав которой входят также магний, кальций, стронций, барий. Электроны атома бериллия расположены по двум энергетическим уровням. Вся подгруппа характеризуется наличием двух электронов на валентной орбите. В соответствии с увеличением атомного радиуса от бериллия к барнию наблюдается характерное изменение химических свойств элементов подгруппы.

Находясь в периодической системе между металлом литием и неметаллом бором, бериллий проявляет как металлические, так и неметаллические свойства. По химическим свойствам он занимает промежуточное место между магнием и алюминием.

Бериллий — один из самых легких металлов; цвет компактного металла — светло-серый, порошка — темно-серый. Полированный бериллий слегка тускнеет на воздухе при комнатной температуре; образующаяся при этом пленка окиси предотвращает дальнейшую реакцию. Процесс окисления бериллия кислородом воздуха ускоряется при температуре красного каления.

Чистый бериллий устойчив против коррозии в горячей и холодной воде. Водород непосредственно с бериллием не реагирует, однако установлено, что, выделяясь, вероятно, в результате разложения воды, он может явиться причиной недоброкачественности бериллиевых отливок [1].

При температуре несколько выше точки плавления бериллий активно взаимодействует с углеродом, образуя карбид Be_2C . Известен ацетиляид бериллия BeC_2 . Бериллий реагирует также с кремнием, фосфором и мышьяком, образуя силициды, фосфиды и арсениды. Реакция взаимодействия бериллия с азотом протекает при температуре выше 900°C . Значительно активнее порошкообразный бериллий реагирует при 1000°C с аммиаком, образуя нитрид бериллия Be_3N_2 ; при температуре 800°C бериллий быстро взаимодействует с цианом ($\text{CN})_2$, образуя также нитрид.

Бериллий легко растворяется в холодной разбавленной и горячей концентрированной азотной кислоте, но устойчив против холодной концентрированной азотной кислоты вследствие образования на поверхности пленки окиси. Бериллий растворяется в соляной и серной кислотах любых концентраций, взаимодействует с концентрированными и нагретыми разбавленными растворами щелочей, но не реагирует с водным раствором аммиака.

Расплавленные щелочки восстанавливаются бериллием до металлов, причем реакция протекает до установления равновесия. Окиси магния, бария, алюминия восстанавливаются бериллием, окись кальция в тех же условиях не восстанавливается. С галогенами бериллий взаимодействует при слабом нагревании.

В этой главе приводятся наиболее важные физические и химические константы бериллия на основании достоверных литературных данных, имеющихся в настоящее время. Физические константы бериллия даны в табл. 2.

Таблица 2

Физические константы бериллия

Атомный номер	4
Атомный вес	$9,013 \pm 0,004$
Атомный объем при 25°C	$4,877 \text{ см}^3/\text{моль}$
Плотность (по рентгенографическим данным), $\text{г}/\text{см}^3$:	
при 25°C	$1,8477 \pm 0,0007$
» 1000°C	$1,756$
» 1283°C	1283°C
Температура плавления	2970°C
Температура кипения	$2335 \text{ кал}/\text{мол}$
Теплота плавления	$53\,490 \text{ }^\circ\text{C}$
Теплота испарения	$76\,560 \text{ }^\circ\text{C}$
Теплота возгонки при $900\text{--}1280^\circ\text{C}$	
Упругость пара при $900\text{--}1280^\circ\text{C}$ [2]	

$$\lg P_{\text{атм}} = 6,186 + 1,454 \cdot 10^{-4}$$

$$T = \frac{16\,700}{T^\circ\text{K}}$$

Аллотропические превращения
Ниже 1250°C признаков превращений не обнаружено

Удельная теплоемкость ($20\text{--}200^\circ\text{C}$)

T, $^\circ\text{C}$	кал/г·град
-200	0,02
0	0,42
200	0,57
400	0,64
600	0,69
800	0,74

Коэффициент теплопроводности, кал/сек·см·град:

T, $^\circ\text{C}$	Бериллий, отлитый в вакууме, выдавленный	Бериллий электролитный, выдавленный
0	0,36 *	0,355 *
200	0,32	0,305
400	0,28	0,26
600	0,24	0,21

* Данные получены экстраполяцией.

Энтропия, кал/моль·град [3]:

Конденсированный бериллий, при 25° С	$2,28 \pm 0,02$
Пары бериллия, при 25° С	$32,56 \pm 0,01$

Теплосодержание ($H_t - H_0^0$) [4]:

<i>T, °C</i>	<i>кал/г</i>
94,0	
298,3	42,66
497,8	158,32
699,7	286,38
896,4	426,06
	572,22

Коэффициент теплового расширения, на 1° С (среднее значение) [5]:

<i>T, °C</i>	<i>a · 10⁻⁶</i>
25—100	11,54
25—200	13,46
25—300	14,44
25—400	15,24
25—500	15,95
25—700	17,23
25—1000	18,77
Сжатие при затвердевании [1].	3,0%

Удельная электропроводность, % от величины стандарта на отожженную медь:

Бериллий, отлитый в вакууме, горячепрессованный . . .	38,1
Бериллий, отлитый в вакууме, выдавленный	42,3

Удельное электросопротивление [6]:

<i>T, °C</i>	<i>мком·см</i>
0	4,0
100	6,5
500	18,0
600	18,0
800	22,0
Радиус иона	31,0
Электрохимический эквивалент	0,38κХ
Потенциал электролитического растворения, Be/Be ⁺⁺	—1,9 ε
Работа выхода электронов	26,8 г/а·ч 3,92 эв

Термоэлектродвижущая сила (по отношению к платине) [6]:

<i>T, °C</i>	<i>мкв/град</i>
400	9,4
600	13,8
800	18,0

Магнитная восприимчивость массы, электромагнитные единицы в системе CGS [1,7]:

—180° С	—0,72
+20	—1,00
+300	—1,20

Коэффициент Холла, электромагнитные единицы в системе CGS (1,7) $0,0024 \pm 0,0001$

Отражательная способность (8), %:
для белого цвета 52—55
» ультрафиолетового цвета 55

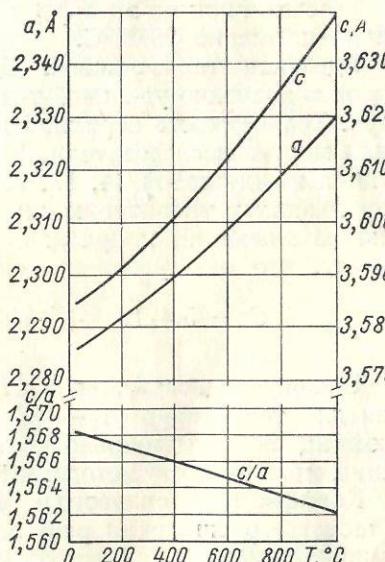
Коэффициент излучения [9]:

при 5500 κХ (в твердом состоянии)	0,61
» 6500 κХ » » »	0,61
» 5500 κХ (в жидком состоянии до 2200° С)	0,81
» 6500 κХ » » 2200° С	0,61

Скорость распространения звука 12 600 м/сек
Атомный радиус 1,123 κХ
Координационное число 12

Кристаллическая структура. Бериллий имеет гексагональную плотноупакованную решетку с необычно малым отношением осей. Измерению периодов решетки бериллия было посвящено много исследований [10—15]. Наиболее достоверные значения постоянных решетки бериллия, основанные на данных работ [11, 13, 14], равны:

$$a = 2,2858 \text{ Å}, c = \\ = 3,5842 \text{ Å} \text{ и } c/a = 1,5680.$$



Изменение параметров решетки бериллия с температурой показано на рис. 2 [16]. Ряд исследователей [10, 17] утверждает, что в бериллии при температуре, близкой к 750° С, могут происходить фазовые превращения. Однако рентгенографические исследования, проведенные Кауфманом [14], позволили сделать вывод, что в решетке бериллия до 1000° С не возникает никаких аномалий; эти данные подтверждаются кривыми охлаждения в интервале температур 800—680° С и микроструктурой металла.

В 1950 г. Сидху и Генри [18] сообщили, что в бериллии может наблюдаться аллотропическое превращение, однако Сейболт,

Рис. 2. Влияние температуры на параметры (a и c) решетки бериллия.

Лукеш и Уайт [19] объясняют обнаруженные на рентгенограмме линии β -модификации присутствием окиси берилля.

Плотность. Теоретическая плотность берилля, вычисленная на основании вышеуказанных параметров решетки, приведена в табл. 2. Для берилля, полученного различными методами, плотность колебается от 1,79 до 1,86 [7, 12, 20].

Температуры плавления и кипения. В связи с тем, что в распоряжении исследователей находился берилль различной степени чистоты, приводимые в литературе значения температуры плавления металлического берилля колеблются от 1280 до 1350° С [1, 21, 22]. В более поздних работах получены значения температуры плавления в интервалах от 1280 до 1285° С, которые и следует считать наиболее точными [7, 23].

Прямое определение точки кипения сопряжено с большими трудностями. Бауэр и Бруннер [24] приводят формулу для давления пара при любой температуре:

$$\lg P = -\frac{11700}{T} + 6,5,$$

где T — абсолютная температура.

Рассчитанная по этой формуле температура кипения берилля равна примерно 2970° С.

Удельная теплоемкость. Для берилля характерно весьма высокое значение удельной теплоемкости при комнатной температуре. Теплоемкость берилля при различных температурах измеряли многие исследователи, их данные удовлетворительно согласуются между собой [4, 17, 22, 24—27]. Теплоемкость берилля при низких температурах определялась Хиллом и Смитом [28]. Анализ значений, полученных при низких температурах, показывает, что они удовлетворяют уравнению

$$C_p = 5,4 \cdot 10^{-5} + 464 \left(\frac{T}{1160} \right)^3 \text{ кал/г·атом·град.}$$

Теплопроводность. Левис [17] измерял теплопроводность берилля для температур от —176 до 190,4° С. В табл. 2 приведены коэффициенты теплопроводности для образцов берилля, полученных различными методами [1, 6, 7, 20, 29].

Коэффициент теплового расширения. Измерения коэффициента теплового расширения рентгенографическим методом показали наличие заметной анизотропии берилля. Это следует из данных Косолапова и Трапезникова [15], а также Оуэна и Ричардса [30]. Коэффициент теплового расширения берилля заметно изменяется в зависимости от температуры.

Измерения коэффициента теплового расширения поликристаллических образцов берилля при различных температурах были выполнены многими исследователями [5, 8, 16, 22, 31].

Электрические и магнитные свойства. Электропроводность берилля в значительной степени зависит от его чистоты: этим

и объясняются колебания значений удельной электропроводности, опубликованных в литературе. Сойер и Кьюлгрен [8] установили, что электропроводность берилля составляет от 35 до 42% электропроводности отожженной меди; эти результаты хорошо согласуются с данными Кауфмана и др. [14]. Зависимость электросопротивления от температуры приведена в табл. 2. При низких температурах (ниже 11° К) берилль обладает сверхпроводимостью [1, 7, 14].

Работа выхода электронов определялась при помощи измерений термоионной эмиссии и фотоэлектрическим методом [32].

Скорость звука. Звук распространяется в бериллии в 2,5 раза быстрее, чем в стали. Наиболее надежное определение скорости звука в бериллии дает величину 12 600 м/сек [8, 33].

2. ЯДЕРНЫЕ СВОЙСТВА БЕРИЛЛИЯ

Ядро атома берилля состоит из четырех протонов и пяти нейтронов; характерной особенностью строения ядра атома берилля Be_4^9 является малая величина связи нейтрона; в ядре ($1,666 \text{ Мэв}$), что позволяет применять этот элемент в качестве источника нейтронов. Стабильный изотоп у берилля один. Данные об атомных и ядерных свойствах берилля приведены в табл. 3 и 4.

Таблица 3
Атомные и ядерные свойства берилля [1, 6, 7, 29]

Изотоп	Масса	Энергия связи, Мэв
Be^6	6,0219	4,41
Be^7	7,01916	5,33
Be^8	8,00785	7,02
Be^9	9,01503	6,42
Be^{10}	10,01677	6,45
Be^{11}	11,0277	5,69

Поперечное сечение поглощения тепловых нейтронов (2200 м/сек) [12]	0,0090 \pm 0,0005 барн
Поперечное сечение поглощения рентгеновых лучей при 1,54 $\text{k}\lambda$	20,0 »
Поперечное сечение рассеяния тепловых нейтронов	7,54 »
Коэффициент рассеяния рентгеновых лучей для $\sin \theta/\lambda = 0,5 \cdot 10^8$	$3,9 \cdot 10^{-13} \text{ см}$

Таблица 4

Атомные и ядерные свойства берилля [1, 6, 7, 34]

Электронная орбита	Потенциал ионизации (по Ридбергу)	Радиус электронной орбиты, кХ		
(1s) (2s)	9,3 0,69	0,143 1,19		
Изотоп	Энергия излуче- ния, Мэв	Период полурас- пада, $T_{1/2}$	Способ получения	Вид распада
Be ⁷	$0,480 \pm 0,002, \gamma$	$52,93 \pm 0,22$ дня	Li ⁶ (d, n) Li ⁷ (p, n) B ¹⁰ (p, α) B ¹⁰ (γ, n)	ЭЗ *
Be ⁸	$0,055 \pm 0,005 \gamma$	0,61 сек	Be ⁹ (γ, n) Li ⁷ (p, γ) Li ⁷ (d, n) Be ⁹ (d, T) Be ⁹ (p, α) Be ¹⁰ (d, α)	2a
Be ¹⁰	0,566, β -излуче- ний нет	$(2,7 \pm 0,4) \cdot 10^6$ лет	Be ⁹ (a, p) Be ⁹ (n, γ) Be ¹⁰ (n, p) C ¹³ (n, d)	β^-

* ЭЗ — электронный захват.

3. МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА БЕРИЛЛИЯ

На механические свойства берилля большое влияние оказывает даже незначительное количество примесей, а также степень анизотропии металла. Выдавленный бериллий анизотропен; металл, полученный методами порошковой металлургии и литья, признаков анизотропии механических свойств не обнаруживает. Обычно бериллий имеет очень высокий предел прочности при растяжении, большой модуль упругости, малый коэффициент Пуассона и малую пластичность. Наиболее типичные константы упругости берилля приведены ниже [1, 7, 29].

Модуль нормальной упругости	28 120 кг/мм ²
Модуль сдвига	13 800 кг/мм ²
Коэффициент Пуассона	0,02
Ударная вязкость (образцы Шарпи без надреза), испытания при комнатной температуре, кем:	
бериллий, полученный горячим прессованием из порошка	0,11
бериллий, полученный горячим прессованием и горячим выдавливанием из порошка (отжиг при 750° С)	0,57

Испытания на растяжение. Кауфман Гордон и Лилли [14] изучали при комнатной и повышенной температурах механические свойства отлитого и затем выдавленного берилля, а также свойства металла, полученного выдавливанием (продавливание в гор-

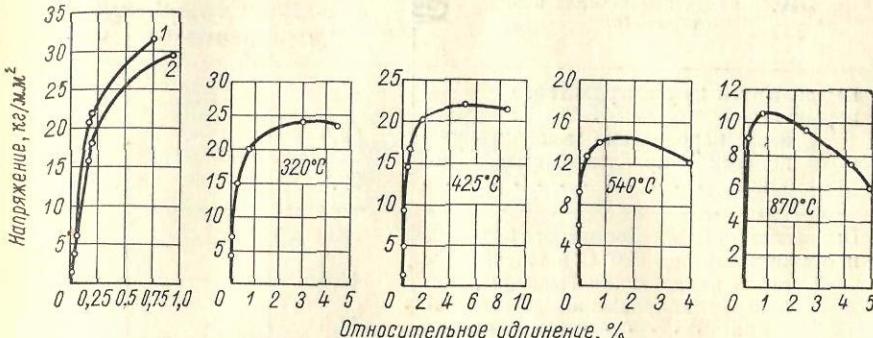


Рис. 3. Типичные кривые напряжение — относительное удлинение для берилля QMV при различных температурах:
1 — комнатная температура; 2 — температура 90° С.

чем или холодном состоянии через окно матрицы) из электролитического берилля. Было установлено, что выдавленный бериллий обладает достаточной прочностью и заметной пластичностью в направлении выдавливания.

Повышение пластичности металла наблюдается при уменьшении размера зерен и образовании преимущественной кристаллической ориентировки (текстуры). При повышенных температурах прочность на разрыв и пластичность берилля зависят от температуры и скорости деформации. Кривые: напряжение — относительное удлинение для берилля QMV (порошок для горячего прессования приготовлен из слитков, отлитых в вакууме) при различных температурах приведены на рис. 3.

Температурная зависимость предела прочности при растяжении, предела текучести и модуля упругости от температуры показана на рис. 4 [29].

Бивер [35] изучал механические свойства берилля, полученного методами металлокерамики; установлено, что горячепрессованный в вакууме бериллий обладает малой пластичностью, сред-

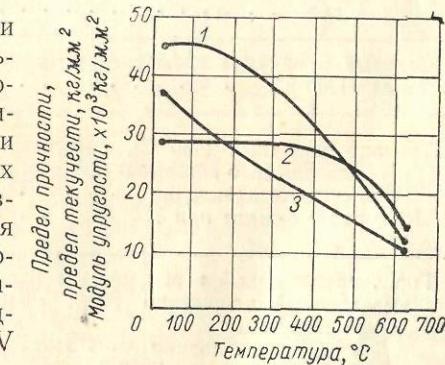


Рис. 4. Зависимость предела прочности при растяжении, предела текучести и модуля упругости от температуры:
1 — предел прочности на растяжение; 2 — модуль упругости; 3 — предел текучести.

Таблица 5
Механические свойства берилля при комнатной температуре
(испытание на растяжение)

Метод получения металла и вид обработки	Предел прочности при растяжении, кг/мм ²	Предел текучести (0,2%), кг/мм ²	Относительное удлинение, %
Выдавленный из электролитного порошка: вдоль направления выдавливания поперек направления выдавливания	32,6	—	0,55
	20,4	—	0,30
Выдавленный из электролитного порошка и отожженный при 800° С в течение 1 ч вдоль направления выдавливания поперек направления выдавливания	44,5	—	5,0
	17,8	—	0,3
Литой, выдавленный: вдоль направления выдавливания поперек направления выдавливания	22,9	—	0,40
	13,6	—	0,30
Литой, выдавленный и отожженный при 800° С в течение 1 ч вдоль направления выдавливания поперек направления выдавливания	28,0	—	1,82
	11,6	—	0,18
Отлитый в вакууме и горячепрессованный (1060 °С)	31,6	22,5	2,3
Теплопрессованный (450° С), спеченный и выдавленный с обжатием 80%: после выдавливания после отжига при 750° С	77,0	66,5	1,0
	70,9	45,5	8,8
Горячепрессованный в вакууме и тепло- выдавленный с обжатием 80%; продольные образцы: после выдавливания после отжига при 750° С	58,8—68,6	57,4—68,5	0—1
	42,0—63,0	31,5—38,5	2—7
Горячепрессованный в вакууме и горячевыдавленный с обжатием 91,7%, продольные образцы	63,0	31,5	11,7
Теплопрессованный и горячевыдавленный с обжатием 91,7%, отжиг при 750° С Горячепрессованный в вакууме, горячевыдавленный с обжатием 92% и прокатанный при 760° С	57,3	28,0	15,8
	52,0—56,0	40,5—43,0	5,6—8,4

ней величиной прочности и изотропными механическими свойствами. Берилль, полученный выдавливанием, имеет большую прочность и высокую пластичность при комнатной температуре (удлинение до 20%). При температурах выше 300° С пластичность берилля заметно повышается, поэтому выдавливание, прокатку, ковку, штамповку производят в интервале температур 300—1100° С.

Бивер [35] установил, что при повышении температуры от комнатной до 538° С предел прочности берилля снижается на 30—65% в зависимости от способа его получения, предел текучести снижается на 20—50% независимо от метода получения. Типичные механические свойства берилля (при растяжении), полученного различными методами, приведены в табл. 5 и 6 [1, 7, 14, 35, 36].

Таблица 6

Механические свойства берилля при повышенных температурах
(испытание на растяжение)

Температура испытания, °С	Скорость деформирования, см/см·мин	Предел прочности, кг/мм ²	Сужение площади поперечного сечения, %	Предел текучести, кг/мм ²	Удлинение, %, при длине рабочей части, мм		Модуль упругости, ×10 ² кг/мм ²
					3	50	
540	0,005	15,7	13,6	7,2	12,7	4,1	260
650	0,005	8,8	8,8	2,3	5,5	1,6	222
730	0,005	5,4	5,4	1,5	9,1	1,9	125
815	0,005	2,2	2,2	2,5	13,2	3,2	41
900	0,005	0,9	0,9	7,9	20,4	9,5	24

Проблема пластичности берилля до сих пор остается нерешенной. Как уже отмечалось, при испытании на растяжение при комнатной температуре технический берилль обнаруживает большие различия в пластичности в зависимости от метода приготовления, величины зерен и предпочтительной их ориентации. Установлено, что эти различия наблюдаются и в том случае, когда содержание примесей не меняется в заметной степени (кроме кислорода); Высокая степень очистки берилля также не обеспечивает получения пластичного берилля. Предполагают, что хрупкость берилля, как и ряда других металлов, связана с примесью кислорода; делаются попытки получить чистый по кислороду металл. Слабо изучено влияние азота и углерода на пластичность берилля; следует только отметить, что образцы берилля, содержащие менее 0,05 вес. % N₂ и C, не обнаружили повышенной пластичности. Очистка берилля от металлических примесей не приводит к повышению пластичности [36].

Испытания на сжатие. Фирма «Браш Бериллиум» опубликовала следующие данные, характеризующие механические

свойства спеченного берилля (горячее прессование) при сжатии [7]:

Предел текучести (при деформации 0,2%)	17,4 кг/мм ²
Предел пропорциональности	2,67 »
Модуль Юнга	31 000 »
Коэффициент Пуассона	0,025 ± 0,005

Предел прочности при сжатии монокристалла берилля равен 200,35 кг/мм², поликристаллического берилля при 900°C — 5,8 кг/мм² [20].

Модуль упругости. Для отлитого Голд [37] получил среднее значение

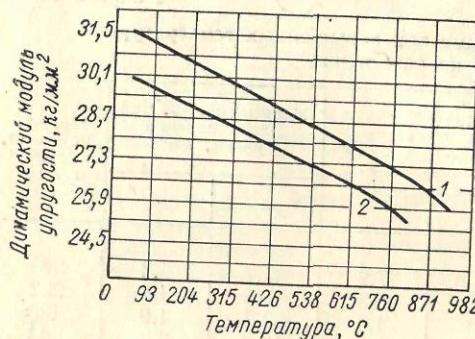


Рис. 5. Зависимость величины модуля упругости спеченного берилля от температуры испытания [35]:

1 — QMV (порошок приготовлен из слитков, отлитых в вакууме); 2 — QRM (порошок приготовлен из коробков после их переплавки со смесью фторидов берилля и магния).

Общепринятое значение модуля упругости берилля при комнатной температуре соответствует величине, приведенной выше.

Влияние температуры на величину динамического модуля упругости берилля показано на рис. 5.

Коэффициент Пуассона. В работах Голда [37] и Овертона [33], использующих ультразвуковые методы, значения коэффициента Пуассона для берилля соответственно равны 0,0122 и 0,01. Коэффициент, измеренный при деформации под напряжением 3,5 кг/мм², равен 0,02—0,06, а под напряжением 84,4 кг/мм² — 0,10—0,13 [7]. Значительные колебания коэффициента Пуассона не позволяют выбрать наиболее точную величину.

Твердость зависит от степени анизотропии; для отдельных кристаллов литого берилля твердость, измеренная в направлении (001), оказалась равной 87, а в перпендикулярном направлении — только 35 по шкале В Роквелла [14]. Значения твердости

берилля по Бринелю при комнатной температуре приведены ниже [1].

Технический берилль, отлитый в вакууме . . .	107—125
Технический берилль, выдавленный . . .	116—121
Металлокерамический берилль фирмы «Браш Бериллиум»	119—150
Берилль, переплавленный в вакууме и выдавленный	106
Берилль, выдавленный из стружки	112
Берилль, выдавленный из электролитного металла	132

Результаты измерения твердости берилля при различных температурах (твердость определялась методом вдавливания) показаны на рис. 6 [1, 20]. На твердость влияет термическая обработка берилля.

Таблица 7
Ударная вязкость берилля, кгм,
при различных температурах

T, °C	Берилль	
	выдавленный	металлокерамический
25	0,017	0,017
100	0,018	0,018
200	0,035	0,025
300	0,036	0,031
400	0,17	0,027
500	0,031	0,052
600	0,19	0,027
700	—0,28	0,043
800	—0,28	0,039

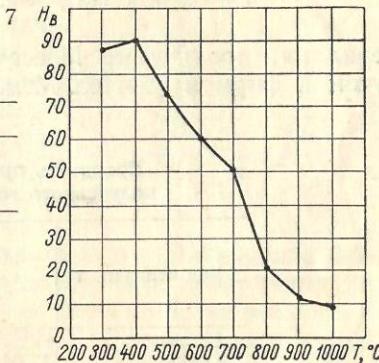


Рис. 6. Твердость берилля по Бринелю при различных температурах.

Ударная вязкость. В табл. 5 приведены данные, полученные Бивером [35] при испытании образцов на ударную вязкость при комнатной температуре. Результаты испытаний образцов берилля без надреза на ударную вязкость в машине Шарпи при различных температурах приводятся в табл. 7 [1, 20].

Испытание на кручение и сдвиг. Измерения прочности при сдвиге были выполнены Сойером и Къеллгреном [20]; позже Бивер и Голд [35, 37] установили, что для выдавленного берилля модуль сдвига колеблется от 13 350 до 15 500 кг/мм². Предел прочности берилля на сдвиг при 900°C равен 3,4 кг/мм².

Испытания на кручение проведены на образцах берилля диаметром 12,7 мм и длиной 50,8 мм. Результаты испытаний образцов берилля даны в табл. 8 [17, 20].

Ползучесть и длительная прочность. На рис. 7 приведены данные о ползучести и длительной прочности выдавленного литого

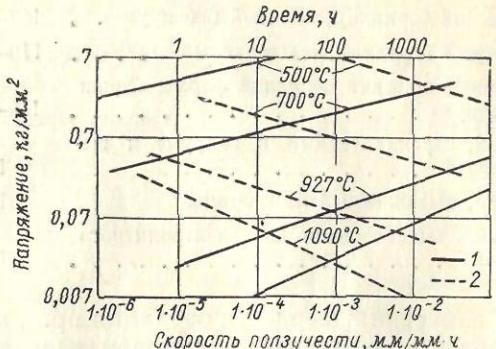


Рис. 7. Результаты испытания бериллия на длительную прочность и ползучесть:

1 — скорость ползучести; 2 — длительная прочность.

бериллия, полученные Массачусетским технологическим институтом и фирмой «Бэттел Мемориал» [7, 20].

Таблица 8

Прочность при сдвиге бериллия, полученного горячим прессованием

Вид испытания	Модуль сдвига, кг/мм ²	Предел текучести (0,2%), кг/мм ²	Предел прочности при сдвиге, кг/мм ²
Кручение . . .	15 044 ± 700	11,1	31,9
»	15 185 ± 700	12,9	25,8
Двойной сдвиг	—	—	24,7

4. КОРРОЗИОННЫЕ СВОЙСТВА БЕРИЛЛИЯ

Коррозия на воздухе. Скорость окисления бериллия на воздухе в интервале температур 300—950°C подчиняется параболическому закону, за исключением начальной стадии процесса; энергия активации реакции при 750—950°C составляет 50,3 ккал/моль [40]. Установлено, что длительная выдержка бериллия при 400°C на воздухе (до 200 ч) не приводит к значительной коррозии металла, однако переплавленный в вакууме и выдавленный бериллий подвергается сильной коррозии за 60 ч при 700°C, за 12 ч при 800°C и за 1 ч при 900°C [1, 6]. На поверхности бериллия уже после часовой выдержки при 1000°C образуется толстый слой белой окиси бериллия, причем содержание в ней нитрида бериллия составляет примерно 0,75% [16].

Гордон [16] установил, что полученный вакуумной плавкой и выдавленный бериллий окисляется на воздухе при 700 и 800°C меньше, чем выдавленный электролитный или металлокерамический бериллий.

В табл. 9 приведены данные о коррозии бериллия на воздухе при 825°C в зависимости от продолжительности нагревания [39].

Скорость реакции взаимодействия бериллия с азотом в интервале температур 600—950°C подчиняется параболическому закону; энергия активации реакции равна 75 ккал/моль (727—927°C). Взаимодействие бериллия с углекислым газом изучалось Уильямсом [6]; было установлено, что коррозия бериллия при 500°C в сухом и влажном газе весьма незначительна. При повышении температуры до 650—700°C образовавшаяся пленка не служит защитой от коррозии не только во влажном, но и в сухом углекислом газе.

Коррозия в воде. Образцы бериллия в зависимости от метода получения имеют разную стойкость к коррозии в воде при температуре 300°C; скорость коррозии возрастает при pH > 6,5. Испытания спеченного и выдавленного бериллия в воде при 275—320°C показали, что металл более устойчив при 275°C, чем при 320°C.

Установлено, что бериллий, полученный из электролитного порошка методом спекания и затем выдавленный, менее устойчив против коррозии в кипящей воде, чем бериллий, выдавленный из заготовки, переплавленной в вакууме. В дистиллированной воде при 320°C бериллий, полученный горячим прессованием, оказался более устойчивым против коррозии, чем металл, полученный путем вакуумной плавки и выдавливания.

Коррозия в жидкких металлах [1, 6, 20]. При 700°C взаимодействие бериллия с висмутом не обнаружено; при 1000°C висмут взаимодействует с бериллием; потеря веса бериллия после четырехчасового воздействия висмута составила 21 мг/см² [20]. Взаимодействие бериллия с галлием при 600°C зависит от состояния поверхности бериллия; мелкозернистый металл взаимодействует быстрее, чем крупнозернистый. Это свидетельствует о том, что при 600°C возникает межкристаллитная коррозия.

Свинец и олово при 700°C не взаимодействуют с бериллием; хорошую коррозионную устойчивость при 600°C показал бериллий в сплавах висмут — свинец, ртуть — свинец, висмут — олово.

Литий при 1000°C сильно взаимодействует с бериллием [20]:

Выдержка, ч	Изменение веса, мг/см	Глубина проникновения, мм
4	—17	0,94
40	—68	3,73

Таблица 9

Коррозия бериллия на воздухе при 825°C

Время, мин	Изменение веса, мг/см ²
5	6
10	10
20	15
40	22
60	29
80	35
120	44

С магнием бериллий реагирует при 800° С незначительно. Ряд исследователей [1, 6, 20] отмечает коррозию бериллия в жидкокомнатрии и сплавах натрия с калием и кальцием. Предполагают, что коррозия бериллия идет за счет кислорода, содержащегося в жидкокомнаталле. В натрии, содержащем от 0,003 до 0,01 % кислорода, при 500° С бериллий не подвергается коррозии. Добавка к натрию 2% кальция повышает коррозионную устойчивость бериллия к действию данного сплава.

ЛИТЕРАТУРА

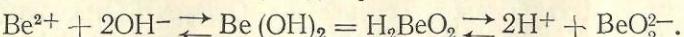
1. Udy M., Show H., Bouger F. Nucleonics, 11 (5), 52 (1953).
2. Holden R., Speisel R., Johnston H. J. Amer. Chem. Soc., 70, 3897 (1948).
3. Kelley K. Bureau of Mines Bull., 434, 25 (1940).
4. Grinnings D., Douglas T., Ball A. J. Amer. Chem. Soc., 73, 1236 (1951).
5. Trece R. J. Metals, 188, 1274 (1950).
6. Williams L., Euge P. J. Nucl. Engng, 3, 22, 9 (1958).
7. The Metal Beryllium. ASFM, Cleveland, Ohio, 1955.
8. Sawyer C., Kjellgren B. Met. All., 11, 163 (1940).
9. Burgess G., Wartenburg R. J. Wash. Acad. Sci., 4, 566 (1914).
10. Jaeger F., Zanstra J. Proc. Acad. Sci. Amst., 36, 636 (1953).
11. Owen E., Pickup L. Philos. Mag., 20, 1, 155 (1935).
12. Neuberger M. Z. Kristallogr., 92, 474 (1935).
13. Owen E., Pickup L., Roberts T. Z. Kristallogr., 91, 70 (1935).
14. Kaufmann A., Gordon P., Lillie D. Trans. Amer. Soc. Metals, 42, 785 (1950).
15. Косолапов Г. Ф., Трапезников А. К. «Ж. эксперим. и неорг. физ.», 6, 1136 (1936).
16. Gordon P. J. Appl. Phys., 20, 3 (1949).
17. Lewis E. Phys. Rev., 34, 1575 (1929).
18. Sidchus S., Henry C. J. Appl. Phys., 21, 10, 1036 (1950).
19. Seybolt A., Lukesh J., White D. J. Appl. Phys., 22, 986 (1951).
20. Материалы КАЭ США. Ядерные реакторы. Т. 3 — Материалы для ядерных реакторов. М., Изд-во иностр. лит., 1956.
21. Oestergaard G. Z. anorgan. und allgem. Chem., 97, 1 (1916).
22. Losana L. Alluminio, 8 (2), 67 (1939).
23. Buzzard R., Sterling J. Bureau of Stand. J. of Research, 1953.
24. Bauer E., Brügel R. Helv. Chim. Acta, 17, 958 (1934).
25. Cristescu S., Simon F. Z. Phys. Chem., 25, 273 (1934).
26. Magnus A., Holzmann. Ann. Physik, 3, 585 (1929).
27. Jaeger F., Rosenbohm. Rec. Trav. Chim., 53, 451 (1934).
28. Hill R., Smith P. Philos. Mag., 7, 44, 353, 636 (1953).
29. Weik H. Metall, 3, 202 (1959).
30. Owen E., Richards T. Philos. Mag., 22, 304 (1936).
31. Hindert P., Sweeney W. Metal Ind., 32, 398 (1928).
32. Mann, Dubridge. Phys. Rev., 51, 120 (1937).
33. Overton W. J. Chem. Phys., 18, 1, 113 (1950).
34. Несмеянов А. Н., Лапинский А. В., Руденко Н. П. Получение радиоактивных изотопов. М., Госхимиздат, 1954.
35. Beaver W., Wikle K. J. Metals, 6, 5, 559 (1954).
36. Lane J. J. Metals, 10, 11, 738 (1958).
37. Gold L. Phys. Rev., 77, 3, 390 (1950).
38. Claussen, Skchan. Met. All., No. 4, 599 (1942).
39. Seybolt A., Transden, Lindemann. Steel, 27, 71 (1950).
40. Gulbransen E., Andrew K. J. Electrochem. Soc., 97, 383 (1950).
41. Gordon O. AEC — D2426, X — 1948.

Глава III

СВОЙСТВА СОЕДИНЕНИЙ БЕРИЛЛИЯ, ИМЕЮЩИХ ЗНАЧЕНИЕ ДЛЯ ТЕХНОЛОГИИ

Бериллий взаимодействует со многими неорганическими и органическими веществами. Однако для технологии имеет значение сравнительно небольшая группа его соединений, а именно: гидроокись и окись бериллия, являющиеся конечным продуктом многих технологических схем; сульфат, основной карбонат и основной ацетат — полупродукты при очистке соединений бериллия от примесей; комплексные фториды (фторбериллаты) со щелочными металлами, в частности фторбериллат натрия, образующийся при фторидном методе вскрытия бериллиевых минералов, и фторбериллат аммония, из которого получают фторид бериллия; хлорид и фторид бериллия как исходные материалы для электрического или термического получения металла; карбид бериллия, применяемый в реакторостроении. Состав, свойства и методы получения этих соединений будут описаны в настоящей главе.

Гидроокись бериллия $\text{Be}(\text{OH})_2$ представляет собой белое вещество, очень мало растворимое в воде ($2 \cdot 10^{-3}$ г/л при 25°C). Ввиду малого размера и двухзарядности ион бериллия сильно притягивает ион гидроксила и заметно отталкивает ион водорода; поэтому диссоциация $\text{Be}(\text{OH})_2$ происходит по схеме



Основные свойства гидроокиси бериллия выражены несколько слабее, чем кислотные. При добавлении щелочи к раствору соли бериллия сначала происходит образование иона Be OH^+ с быстрым установлением равновесия, затем образование $\text{Be}(\text{OH})_2$ с полным установлением равновесия только через два месяца.

При гидролизе Be^{2+} возникают ионы BeOH^+ , а также большое количество многоядерных комплексных ионов ($\text{Be}_2\text{OH}^{3+}$ и др.). Константы диссоциации некоторых из них равны:

$$K_1 = \frac{[\text{BeOH}^+][\text{H}^+]}{[\text{Be}^{2+}]} = (0,3 \pm 0,1) \cdot 10^{-6};$$

$$K_2 = \frac{[\text{Be}_2\text{OH}^{3+}][\text{H}^+]}{[\text{Be}^{2+}]^2} = (0,3 \pm 0,05) \cdot 10^{-6}.$$

Ряд исследователей изучал образование основных ионов берилля при добавлении OH^- к раствору солей. Тейседр и Суше [1, 2] методом потенциометрического титрования показали, что при добавлении к раствору BeSO_4 разбавленного раствора едкого натра до концентрации берилля 0,2 или 0,04 M образуется тетраконденсированный ион $(\text{BeOH})^{4+}$. Природа аниона не влияет на состояние конденсации основного иона.

Фошер [3] изображает ион, образующийся при стехиометрическом добавлении 1 экв щелочи на один атом берилля, как $[\text{Be}_4\text{O}_2]^{4+}$ без учета молекул воды; при дальнейшем добавлении щелочи выделяются труднорастворимые соли неопределенного состава. Гидроокись берилля начинает осаждаться щелочью из растворов солей при $\text{pH} = 6$; при $\text{pH} = 8$ осаждение заканчивается [4]. При $\text{pH} = 10 \div 13$ образуются бериллаты щелочных металлов (ионы BeO_2^{2-} и $\text{Be}_2\text{O}_3^{2-}$). В отличие от алюминатов бериллаты разрушаются при кипячении с выделением хлопьевидной, хорошо фильтрующейся $\text{Be}(\text{OH})_2$. Притц [5] отмечает, что прибавление 1 экв щелочи вызывает образование в растворе иона BeOH^+ ; существование этого иона даже в сильнощелочной среде ($\text{pH} = 11,85$) отмечают Танаев и Дейчман [6].

Обработка гидроокиси берилля щелочью позволяет отделить от нее большие количества алюминия: при отношении $\text{Be} : \text{Al} = 1 : 20$ в осадке с гидроокисью берилля после однократной обработки щелочью остается 5% от содержавшегося в ней алюминия, а после двухкратной — 2%. Основываясь на этих данных, Танаев и Щеглова [7] предложили метод аналитического определения берилля в присутствии больших количеств алюминия, заключающийся в обработке смеси их гидроокисей щелочью до полного перехода алюминия в алюминат и установления свободной щелочности в пределах 0,01—0,015 моль/л.

Известны три модификации гидроокиси: аморфная, метастабильная α -форма и кристаллическая β -форма. Первая получается при осаждении гидроокиси берилля на холода и представляет собой студенистый осадок состава $\text{Be}(\text{OH})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, содержащий до 95% воды. Свежеосажденная аморфная гидроокись хорошо растворима в кислотах, щелочах, бикарбонате и карбонате аммония. Растворимость ее сильно зависит от концентрации щелочи: в 1 л 2N NaOH растворяется 0,66 моль, в 1 л 0,65 N NaOH — 0,144 моль и в 1 л 0,39 N NaOH — 0,06 моль $\text{Be}(\text{OH})_2$. Гидроокись растворима также в растворах некоторых солей берилля, например сульфата, оксалата и нитрата, вследствие образования комплексных соединений.

При хранении на воздухе и в воде $\text{Be}(\text{OH})_2$ стареет, переходя в метастабильную кристаллическую α -форму, медленно растворяющуюся в щелочах, карбонатах щелочей и кислотах на холода и несколько быстрее при нагревании. Старение происходит более длительно, чем у гидроокиси цинка или алюминия.

β -Форма гидроокиси берилля выделяется при кипячении раствора бериллатов; она также менее растворима в кислотах и щелочах, как и α -форма. Можно также осадить гидроокись в β -форме амиаком при строгом регулировании pH и температуры из раствора соли берилля, например сульфата. Для этого в суспензию ранее осажденной гидроокиси, нагретую почти до кипения, одновременно вводят растворы соли и амиака, поддерживая pH в пределах 6,0—8,5. Благодаря присутствию «затравки» (гидроокиси) структура осадка улучшается: диаметр зерен в среднем составляет 10—65 мк, насыпной вес после сушки — 0,8—1,2 г/см³. Промытая гидроокись содержит 2—8% аниона исходной соли [8].

Аморфная гидроокись берилля поглощает из воздуха углекислоту с образованием основной соли примерного состава 3Be(OH)₂·BeCO₃; поглощение усиливается с повышением давления CO₂ и при давлении 346 мм рт. ст. достигает 0,252 г/г. Благодаря большой удельной поверхности гидроокись берилля прочно сорбирует соли аммония и щелочей, борную кислоту (с образованием твердого раствора) и органические соединения. α - и β -Формы гидроокиси более инертны: они не поглощают углекислоту и аммиак и мало захватывают примеси из растворов.

Сушка осажденной едким натром аморфной гидроокиси при 100°C позволяет удалить за 1—2 ч около 50% влаги; остатальная влага удаляется при очень длительной выдержке. По данным Дюпюи [9], повышение температуры сушки до 150—180°C дает возможность получать безводную $\text{Be}(\text{OH})_2$. Кристаллическая β -форма при нагревании до 200°C не изменяется, а при 220°C отдает 90% конституционной воды, но остаточная влажность может быть удалена только прокаливанием при температуре не ниже 800°C.

Ливи и Вильямс [10] исследовали дегидратацию гидроокиси берилля термогравиметрическим методом. Образец гидроокиси нагревали со скоростью 2,5 град/мин. Около 90% навески разлагалось при температуре 240—300°C; остаточная влага не удалялась даже при нагревании до 500°C. Эти данные хорошо совпадают с опубликованными в 1957 г. результатами других исследований [11]. Были проведены опыты изотермического разложения гидроокиси при 255, 272, 288 и 305°C (рис. 8). В начальной стадии нагрева процесс протекает быстро (чем выше температура

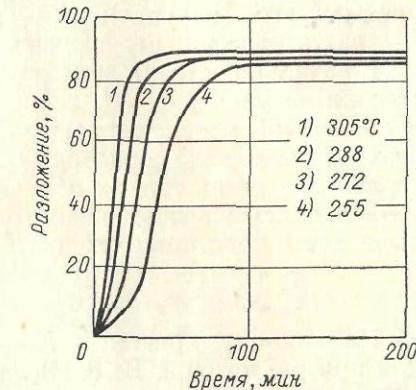


Рис. 8. Кривые изотермического разложения гидроокиси берилля.

нагревания, тем меньше заметна эта стадия); однако дегидратация не проходит полностью и приближается к 100% только при наиболее высокой температуре.

Анализ кинетических данных показал, что основная часть процесса дегидратации гидроокиси берилля (5—90%) протекает по мономолекулярному закону

$$\ln(1-f) = Kt^* + \text{const},$$

где $t^* = t - t_0$ (разность между измеренным временем и расчетанным из экспериментальных данных, соответствующих концу предыдущего периода); K — константа скорости реакции; f — часть навески, перешедшая в окись.

В начальной стадии дегидратации пропорциональна четвертой степени времени $f = at^4$, в конечной стадии наблюдаются отклонения от мономолекулярного закона. Полученные опытным путем результаты хорошо совпадают с теорией, так как этот закон справедлив для очень тонких порошков, к каким и относилась полученная окись (средний диаметр зерна составлял 60 мк). Отсюда вычислены константы скорости реакции:

$T, ^\circ\text{C}$	528	545	561	578
$K, \text{мин}^{-1}$	0,0336	0,054	0,0785	0,1088

По наклону кривой $\lg K - 1/t$ вычислена энергия активации при разложении Be(OH)_2 , равная 14 700 кал/моль, т. е. примерно вдвое более высокая, чем энергия активации Mg(OH)_2 . Поскольку при более высокой температуре мономолекулярный закон к процессу неприменим, авторы полагают, что в этот период энергия активации снижается и определяющим время процесса фактором становится массовая диффузия молекул воды.

Дюпюи [12] детально изучила практические условия осаждения гидроокиси берилля различными реагентами и температуру прокаливания полученных осадков до постоянного веса BeO . Количественного осаждения легко фильтруемого осадка ей удалось достичь медленным пропусканием в раствор соли берилля тока воздуха, насыщенного аммиаком, без нагревания; полученная гидроокись уже при 418°C переходила в BeO . В табл. 10 приведены некоторые данные из работы [12].

Таблица 10

Зависимость температуры установления постоянного веса BeO от осадителя

Осадитель	$T^*, ^\circ\text{C}$	Осадитель	$T^*, ^\circ\text{C}$
Водный раствор NH_3 :		NaOH	576**
без нагревания . . .	851	NH_4NO_2 , при 70°C . . .	930
при кипении . . .	595	Танин	571
NH_3 (газ), при 15°C . . .	418	Na_2CO_3	970
		$(\text{NH}_4)_2\text{S}$	592

* Температура, при которой устанавливается постоянный вес BeO .

** Осаджалась β -форма Be(OH)_2 .

Оксис бериллия BeO . Плотность 2,86—3,025 г/см³. Растворимость в воде чрезвычайно мала ($5 \cdot 10^{-5}$ — $2 \cdot 10^{-4}$ г/л при 25°C). Основные физические и химические константы окиси бериллия приведены в табл. 11.

Таблица 11

Физические и химические константы окиси бериллия

Точка плавления	$2550 \pm 25^\circ\text{C}$
» кипения	$4260 \pm 160^\circ\text{C}$
Теплота плавления	$17 \pm 1,4 \text{ ккал/моль}$
» испарения	$117 \pm 40,5 \text{ »}$
» возгонки (от 600 до 3000°C)	$152 \pm 10 \text{ »}$
» образования $\Delta H_{25^\circ\text{C}}$	$143 \pm 0,1 \text{ »}$
Стандартная свободная энергия образования $\Delta F_{(\text{обр})}$, 25°C	—139,0 «

Теплосодержание, энтропия и изменение свободной энергии

$T, ^\circ\text{K}$	$H_T - H_{298,16}$ кал/моль	$S_T - S_{298,16}$ кал/моль	$\frac{F - H_0^0}{T}$ кал/моль/град
298,16	0	0	1,07
300	12	0,03	1,07
400	730	2,09	1,91
500	1580	3,98	2,82
600	2540	5,73	3,73
700	3600	7,36	4,61
800	4700	8,83	5,46
900	5830	10,16	6,29
1000	7010	11,40	7,08
1100	8240	12,58	7,84
1200	9510	13,68	8,50
1300	10 860*	14,74*	9,23*
1400	12 210*	15,75*	9,91*
1500	13 620*	16,72*	10,55*

* Экстраполировано.

Теплопроводность [10]:

при 100°C	0,6 кал·сек ⁻¹ ·град ⁻¹ ·см ⁻¹
» 800°C	0,1 » » » »

Удельная теплоемкость

$$C_p = 8,45 + 4 \cdot 10^{-3}T - 3,17 \cdot 10^5T - 2:$$

$T, ^\circ\text{C}$	кал/моль·град
0	5,5
100	7,7
400	10,5
800	12,3

Удельное электросопротивление
(спеченная окись берилля, $d = 2,25 \text{ г/см}^3$):

$T, ^\circ\text{C}$	$\times 10^3 \text{ ом}\cdot\text{см}$
1000	80000
1200	4000
1400	250
1600	35
1700	15
1800	6,5
2000	1,6
2100	0,8

Средний коэффициент теплового расширения на 1°C :

$T, ^\circ\text{C}$	$\times 10^{-6}$
25—100	$5,5 \pm 1,0$
25—300	$8,0 \pm 0,6$
25—600	$9,6 \pm 0,8$
25—800	$10,3 \pm 0,9$
25—1000	$10,8 \pm 1,0$

Упругость пара [13]:

$$\begin{aligned} \text{при } 1600^\circ\text{C} &\dots 4,8 \cdot 10^{-7} \text{ мм рт. ст.} \\ \text{» } 2000 &\dots n \cdot 10^{-3} \text{ » » »} \end{aligned}$$

Окись берилля кристаллизуется в гексагональной системе, имеет структуру цинка (вюрцит). Твердость плотных изделий из окиси берилля равна 9 по шкале Мооса, термическая стойкость — выше, чем изделий из большинства керамических материалов.

Зависимость теплопроводности окислов берилля, алюминия и магния от температуры показана на рис. 9 [10].

С повышением температуры прокаливания растет крупность зерна окиси берилля. Исследование при помощи электронного микроскопа образцов, прокаленных при различной температуре, показало следующее изменение размера кристаллов [14]:

$T, ^\circ\text{C}$	$\mu\text{м}$
1200	0,05—0,2
1300	0,05—0,2 *
1400	2—4 **
1500	2—4

Согласно последним данным [13], прокаливание окиси берилля вызывает следующее изменение удельной поверхности в зависимости от температуры:

Температура про- кашивания, $^\circ\text{C}$	500	700	800	900	1100	1250	1400
Удельная поверх- ность, $\text{м}^2/\text{г}$	273	124	72	61	5,8	5,2	5,7

* Отдельные кристаллы достигают размера 1,0—1,2 $\mu\text{м}$.

** Есть более мелкие частицы.

Резкое изменение удельной поверхности происходит при температуре около 1100°C . Из уравнения, связывающего удельную поверхность и диаметр сферических частиц, $S = 6/fd$ (здесь S — удельная поверхность, $\text{см}^2/\text{г}$; f — плотность, $\text{г}/\text{см}^3$, и d — диаметр, см), получается, что с увеличением температуры прокаливания окиси берилля от 500 до 1100°C размер кристаллов увеличивается от 0,007 до 0,4 $\mu\text{м}$.

Изменение крупности зерна связано с понижением химической активности BeO . Если после прокаливания при 1200 — 1300°C она еще сохраняет растворимость в минеральных кислотах, то прокаленная при 1800°C или плавленая окись берилля растворима только в плавиковой кислоте. Параобразные галоидные кислоты не реагируют с ней даже при довольно сильном нагревании; гидрохлорирование возможно только в присутствии углерода. Окись берилля растворима в расплавленных щелочах, карбонатах и пироусульфатах, но не растворима в водных растворах щелочи.

Обычно окись берилля аморфна, но может быть получена в кристаллической форме путем возгонки, медленного выделения после расплавления при охлаждении или выделения из расплавленных растворителей — нефелина, сульфата калия, сульфидов и карбонатов щелочных металлов и др.

Окись берилля не восстанавливается водородом, калием, натрием, магнием и алюминием. При температуре, близкой к точке плавления (выше 2000°C), она восстанавливается углеродом с образованием карбида берилля Be_2C ; восстановить ее до берилля можно только в присутствии других металлов, образующих сплавы с бериллием. На этом основан широко распространенный в настоящее время метод получения лигатур берилля с медью [15].

Реакции окиси берилля с бором и кремнием дают соответственно бориды и силициды берилля. При 1100°C и соотношении $\text{Be} : \text{B} = 2 : 1$ реакция проходит до конца [16].

В связи с широким использованием окиси берилля в ядерных реакторах изучена ее коррозия во влажном воздухе, в воде под давлением и в жидком натрии [17]. При нагревании окиси берилля в присутствии паров воды образуется летучее соединение [18]:

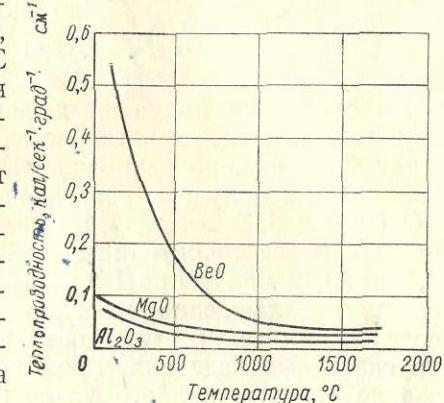
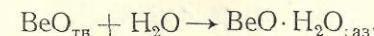


Рис. 9. Зависимость теплопроводности BeO , Al_2O_3 и MgO от температуры.

Логарифм константы равновесия этой реакции равен

$$\lg K_p = 1,63 - 9060/T.$$

Из этого уравнения вычислено значение ΔH реакции, равное 41,5 ккал/моль; при 1400° С величина $\Delta F = 29$ ккал/моль.

Пропуская со скоростью около 1000 м/ч пары воды над окисью при 1000—1550° С, Хатчисон и Мальм [19] заметили следующие потери веса:

T, ° С	1000	1250	1400	1500	1550
Потеря веса, мг/см ² ·ч . . .	0,01	0,22	0,76	1,83	2,6

На основании полученных данных эти авторы предложили даже использовать данный метод для очистки берилля [20]. Ввиду того, что, по данным других исследователей, при 1530—1550° С были получены совершенно иные величины потери веса BeO (10,2 и 0,23 мг/см² ч), Риспаль и сотрудники [17] поставили опыты с более точным определением влажности воздуха — при 23,13 и 83,12 мг H₂O на 1 л воздуха, что соответствует реальным условиям охлаждения реактора неосушеным воздухом. Для исследования были взяты образцы «ядерной» BeO в порошке и в спеченных изделиях, предварительно прокаленные в сухом воздухе с целью полного удаления летучих веществ. Порошки показали довольно высокую убыль веса (0,12—0,5%). Спеченые изделия оказались значительно более устойчивыми: потери при прокаливании их до 1100—1300° С в токе влажного воздуха колебались в пределах 1,1·10⁻³—10·10⁻³ мг/см²·ч.

Пуантю и сотрудники [17] изучали коррозию спеченных из окиси берилля образцов, используя воду при 250° С и давление 40 ат. В течение 483 ч пребывания в автоклаве образцы плотностью 2,7—2,9 г/см³ теряли в весе 0,44 мг/см²·ч; потеря в весе для образцов плотностью 2,95—3,0 г/см³ составляла 0,11 мг/см²·ч. Люган и Портнов [17] исследовали статическую коррозию спеченных под давлением кирпичей из окиси берилля плотностью 2,73—2,97 г/см³ в жидким натрии при 500° С; потеря веса составила около 0,3·10⁻³ мг/см²·ч. Кажущаяся плотность и общая пористость образцов после испытания не изменились.

Окись берилля устойчива по отношению к другим расплавленным щелочным металлам — литию и калию при 800° С и к кальцию при 600° С; почти совсем не реагирует с расплавленными железом, никелем, молибденом, торием, церием и платиной. При 1800° С реагирует с ниобием, кремнием, титаном и цирконием.

Окись берилля получают прокаливанием гидроокиси берилля или пиролизом его солей — сульфата, нитрата, основного карбоната, основного ацетата; ацетат разлагается неполностью.

Системы BeO — MeO_m, представляющие интерес для керамики, детально описаны в одной из работ [20a].

Сульфат берилля BeSO₄. Плотность безводной соли 2,443 г/см³, температура плавления выше 800° С; начиная с 550° С, разлагается с выделением SO₃.

Сульфат берилля медленно растворяется в холодной воде и быстрее при нагревании (при 25° С — 42,4%, при 100° С — 100%). В безводном виде эту соль можно получить нагреванием окиси берилля с концентрированной серной кислотой, промыванием полученных кристаллов спиртом и сушкой без нагревания над серной кислотой; можно также нагревать кристаллы водного сульфата до 400° С в течение 1 ч и затем повысить температуру до 530° С.

Известны кристаллогидраты BeSO₄·6H₂O [21] и BeSO₄ × 4H₂O; первый из них неустойчив. Четырехводный сульфат берилля получают при упарке его раствора в присутствии серной кислоты; при значительном избытке кислоты кристаллы содержат меньше четырех молекул воды. Кристаллы сульфата берилля (четырехводный гидрат) устойчивы на воздухе; плотность их при 10° С равна 1,713 г/см³, растворимость в воде составляет (на 100 г раствора):

Таблица 12
Растворимость сульфата берилля в серной кислоте

T, ° С	Вес, г	Нормальность H ₂ SO ₄	Растворимость, %
25	29,10	0	29,94
30	29,80	3,39	20,51
80	39,80	5,01	15,91
99	44,01	5,87	13,65
111	47,00	8,66	8,61
		11,10	5,25
		13,23	3,54
		16,70	2,04
		19,23	0,98
		20,65	0,89
		20,70	0,86

C,
моль/л 1 0,5 0,2 0,1 0,05 0,02 0,01
pH 1,879 2,236 2,623 2,796 3,079 3,377 3,609

Растворимость четырехводного сульфата берилля сильно уменьшается с понижением температуры: при 100° С она равна 45%, а при 25° С — 29,94% BeSO₄. На этом основана технологическая очистка соли путем перекристаллизации из водного раствора.

В табл. 12 приведены значения растворимости сульфата берилля в серной кислоте при 25 ± 1° С, найденные Бриттоном [4].

Как видно из данных таблицы, при достаточной концентрации серной кислоты сульфат берилля может быть выделен почти полностью в осадок.

Растворимость сульфата берилля в воде почти не изменяется при добавлении сульфата аммония; это свойство используется для технологического отделения берилля от алюминия и магния, образующих с сульфатом аммония двойные соли, плохо растворимые при комнатной температуре [22].

На рис. 10 изображены кривые растворимости сульфатов алюминия, магния и берилля в присутствии сульфата аммония различной концентрации. Эти кривые показывают, что растворимость

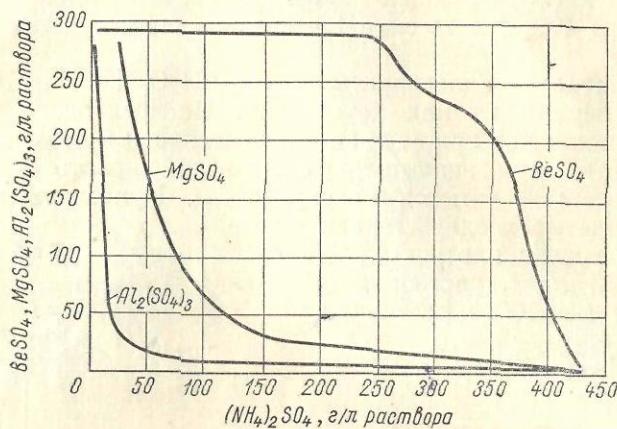


Рис. 10. Кривые растворимости сульфатов магния, алюминия и берилля.

берилля почти постоянна в широких пределах изменения концентрации сульфата аммония (до 230 г/л). Кроме того, само присутствие в растворе сульфата берилля оказывает высаливающее действие на алюмо-аммиачные квасцы.

Четырехводный сульфат берилля растворим в абсолютном спирте, не растворим в ацетоне.

Осаждение гидроокиси берилля происходит через образование основной соли. При добавлении в водный раствор сульфата гидроокиси или основного карбоната берилля образуются основные сульфаты различного состава, причем основность их тем выше, чем больше концентрация сульфата берилля [23]. Состав основных сульфатов выражается следующими формулами: $BeSO_4 \times 4Be(OH)_2 \cdot H_2O$; $BeSO_4 \cdot 2Be(OH)_2 \cdot 2H_2O$; $BeSO_4 \cdot 5Be(OH)_2 \times 3H_2O$; $BeSO_4 \cdot 5Be(OH)_2 \cdot 2H_2O$; $BeSO_4 \cdot 7Be(OH)_2 \cdot 2H_2O$. Эти соли при упаривании и охлаждении не кристаллизуются; они образуют сиропообразную массу, застывающую в форме стекла.

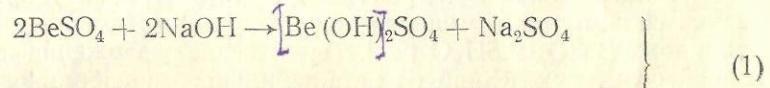
Некоторые исследователи считают основные сульфаты берилля твердыми растворами сульфата берилля в гидроокиси [24]. Более правильно, по-видимому, относить их к комплексным соединениям, так как в присутствии гидроокиси берилля раствори-

мость его сульфата повышается, добавление электролитов не вызывает коагуляции.

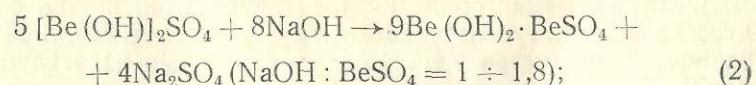
Система $BeSO_4 - NaOH - H_2O$ была исследована неоднократно. Бриттон [25], используя метод потенциометрического титрования, наблюдал, что осадок начинает появляться только после прибавления 1,04 экв $NaOH$, а полное осаждение происходит при добавлении 1,9 экв щелочи с образованием соединения $9,55 BeO \cdot 0,45 BeSO_4$ (пределы значения $pH = 5,7 \div 6,5$). Халдар [26], изучая образование основных сульфатов берилля методом построения термометрических кривых для смесей растворов $BeSO_4$ и $NaOH$, нашел, что при отношении $NaOH : BeSO_4 = 1 : 1$ на всех кривых наблюдается резкий перелом, указывающий на образование основной соли $BeSO_4 \cdot BeO$. Второй перелом соответствует отношению $NaOH : BeSO_4 = 1,92 : 1$ (момент полного выделения гидроокиси берилля в осадок).

Система $BeSO_4 - NaOH - H_2O$ была исследована при содержании $BeSO_4$, равном 0,025 моль/л [27]. Установлено, что до тех пор, пока молярное отношение $NaOH : BeSO_4$ ниже единицы, осадок не образуется; при отношении, равном 1,8, весь берилль находится в осадке в виде основной соли. Для начала растворения ее необходима избыточная концентрация $NaOH$ 0,025 моль/л, а для полного растворения — 0,25 моль/л ($NaOH : BeSO_4 = 1 : 12$).

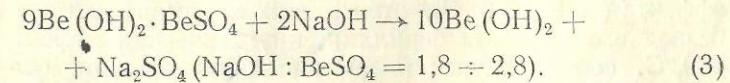
Процессы, протекающие при нейтрализации раствора и последующем добавлении щелочи, выражаются следующими уравнениями:



в этой стадии осадок не образуется; основная соль берилля растворима.

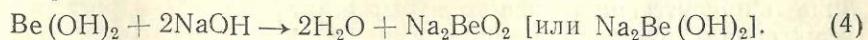


образующаяся основная соль берилля имеет постоянный состав и выпадает в осадок.



При отношении $NaOH : BeSO_4 = 1,8 \div 2,8$ происходит взаимодействие $NaOH$ с осадком и постепенное замещение ионов SO_4^{2-} ионами OH^- ; но ионы SO_4^{2-} еще удерживаются осадком.

При отношении $NaOH : BeSO_4 = 2,8 \div 12,0$ происходит растворение гидрата:



Эти данные показывают, что бериллий полностью переходит в осадок еще до того, как будет добавлено стехиометрически необходимое количество щелочи, и поведение его аналогично алюминию, гадолинию, торию, кадмию и цинку. По способности к образованию растворимых основных сульфатов бериллий близок к алюминию, гадолинию, торию, но не к цинку и кадмию. При избытке же щелочи проявляется аналогия поведения бериллия и цинка: для растворения их гидроокисей необходима определенная избыточная щелочность, в то время как гидроокиси алюминия и галия растворяются в любом малом количестве свободной щелочи.

С сульфатами щелочных металлов сульфат бериллия образует двойные соли типа шенитов ($\text{Me}_2^{\text{I}}\text{SO}_4 \cdot \text{BeSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$), устойчивые при нагревании до 50°C . Известны соли $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{BeSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{BeSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, однако квасцов сульфат бериллия не образует.

Система $\text{BeSO}_4 - \text{CaSO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ изучена в последнее время методом изотермического растворения при 25 и 27°C [28]. Бериллий определяли объемным анализом, кальций — по радиоактивному индикатору Ca^{45} . Установлено, что растворимость сульфата кальция в насыщенном растворе сульфата бериллия снижается при 25°C в шесть, а при 75°C — в тринадцать раз. Твердых растворов в системе не образуется. Донная фаза при 25°C состоит из $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, а при 75°C и содержании BeSO_4 в растворе выше $2,25\%$ — из безводного CaSO_4 .

При нагревании $\text{BeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ до $113,5^{\circ}\text{C}$ образуется двухводная соль, а при повышении температуры до 250°C — одноводная и даже $\text{BeSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ [29]. Термическое разложение четырехводной соли, выделенной из метастабильного и лабильного пересыщенного раствора, протекает практически одинаково [30]. В интервале 400 — 500°C (в зависимости от крупности кристаллов исходной соли) образуется безводный сульфат.

Фиалков и Шаргородский [31] изучили на чистой соли процесс разложения четырехводного сульфата бериллия. Применяя запись на пирометре Курнакова со скоростью нагревания образцов 5 — 7°C мин, они получили на кривой нагревания пять термических эффектов (115 , 120 , 200 , 225 и 240°C), соответствующих удалению молекул кристаллизационной воды, два термических эффекта (850 и 630°C), отвечающих полиморфным превращениям безводного сульфата бериллия, и термический эффект при 760 — 830°C , соответствующий диссоциации безводной соли на BeO и SO_3 .

Более поздними исследованиями [32] установлено, что эта диссоциация полностью заканчивается только при 1031°C . Метод термического разложения сульфата используется в технологии получения окиси бериллия (США).

Нормальный карбонат бериллия $\text{BeCO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ можно получить лишь в присутствии большого избытка углекислоты в растворе (осаждение и упаривание раствора в атмосфере CO_2). В обычных

условиях щелочные карбонаты и карбонат аммония осаждают плохо растворимый основной карбонат типа $\text{Be}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$; нагреванием его с бикарбонатами щелочей можно получить нейтральную соль. Нормальный карбонат бериллия начинает разлагаться при температуре, немного превышающей 100°C .

Гидроокись бериллия в избытке карбонатов щелочных металлов и особенно в избытке карбоната аммония образует растворимое комплексное соединение $(\text{NH}_4)_2\text{Be}(\text{CO}_3)_2$. Время и расход карбоната аммония, необходимые для образования растворимого комплекса, сильно зависят от модификации обрабатываемой гидроокиси бериллия (см. выше).

При кипячении раствора выпадает плотный осадок основных карбонатов бериллия состава $\text{BeCO}_3 \cdot n\text{Be}(\text{OH})_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$, где $n = 2, 3, 4, 5, 7$, а $m = 1, 2, 3$.

Способность бериллия образовывать растворимые комплексные соединения с карбонатом аммония представляет большой интерес для технологии, позволяя отделить ряд сопутствующих ему примесей. Гидроокиси трехвалентного железа и алюминия мало растворимы в карбонате аммония и могут быть отделены фильтрованием раствора. Гидроокиси меди и никеля переходят в раствор вместе с бериллием. Гидроокись марганца II также растворима, но гидраты высших окислов марганца в карбонате аммония не растворяются; поэтому для отделения марганца в пульпу вводят окислитель, например персульфат аммония.

Шаргородский и Шор [33] изучали термическое разложение основного карбоната бериллия термографическим способом. Исходная соль содержала $35,54\%$ BeO , $13,69\%$ CO_2 и $50,77\%$ H_2O (теоретический состав: $37,77\%$ BeO , $13,29\%$ CO_2 и $48,94\%$ H_2O). Состав ее выражался формулой $\text{BeCO}_3 \cdot 4\text{Be}(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Установлено два эндотермических эффекта: при 100 — 125 и 240 — 255°C . Если образец был предварительно высушен при 160 — 180°C , сохранился только один эффект при 235 — 250°C , соответствующий термическому разложению BeCO_3 . Первый эффект соответствует удалению основной массы гидратной воды, второй — разложению карбоната и оставшейся гидроокиси бериллия. Разложение начинается до того, как закончится диссоциация $\text{Be}(\text{OH})_2$; следовательно, в основном карбонате бериллия между компонентами существует химическая связь.

Термическая устойчивость карбонатов щелочноземельных металлов возрастает по ряду $\text{Be} < \text{Mg} < \text{Ca} < \text{Sr} < \text{Ba}$.

Хлорид бериллия BeCl_2 . Безводный BeCl_2 представляет собой белые или зеленоватые кристаллы, расплывающиеся на воздухе. Плотность твердого BeCl_2 в зависимости от метода получения меняется в пределах $1,847$ — $1,901$ (25°C); изменение плотности с температурой выражается уравнением

$$d = 1,512 - 0,0011(t - 416).$$

Плотность пара при 635°C составляет $2,733$, при 785°C — $2,714$.

При температуре, близкой к точке кипения, молекулы хлористого берилля приблизительно наполовину ассоциированы и состав их соответствует формуле Be_2Cl_6 [34].

Точка плавления BeCl_2 , по данным различных авторов, колебается в пределах 404—440° С. Температура сублимации 477° С. Ниже приводятся некоторые физические константы этого соединения [35а].

	ккал/моль
Теплота плавления . . .	3
» сублимации . . .	30
» испарения . . .	27

Зависимость упругости пара выражается следующими цифрами:

$T, {}^\circ\text{C}$	291	328	346	365	384	395	411	435	461	487
$P, \text{мм рт. ст.}$	1	5	10	20	40	60	100	200	400	760

Зависимость упругости пара от температуры определяется по следующим уравнениям:
для твердого BeCl_2

$$\ln P = -\frac{6570}{T} + 11,61 \text{ мм рт. ст.}$$

для жидкого BeCl_2

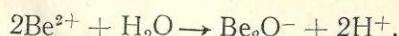
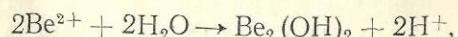
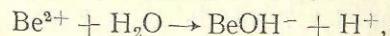
$$\ln P = -\frac{6340}{T} + 10,64 \text{ мм рт. ст.}$$

Теплота образования твердого BeCl_2 равна $112,6 \pm 4$ ккал/моль, газообразного — 83 ккал/моль; истинная теплоемкость при 673° К равна 11,7 и при 1473° К — 13,9.

Электропроводность расплавленного BeCl_2 низка, но приблизительно в 10 тыс. раз выше, чем у AlCl_3 [36]:

$T, {}^\circ\text{C}$	Удельная электропроводность	Эквивалентная электропроводность
451	0,00319	0,086
466	0,00572	0,156
472	0,00868	0,259

Хлорид берилля хорошо растворим в воде; теплота растворения его равна 44 500 ккал/моль. При нагревании растворимость повышается. Водные растворы BeCl_2 имеют сильнокислую реакцию и обладают большой склонностью к гидролизу. Гидролиз происходит по следующим уравнениям:



В присутствии свободной соляной кислоты гидролиз BeCl_2 уменьшается. Константа гидролиза при 25° С равна 0,0052. В концентрированных солянокислых растворах бериллий образует положительно заряженные комплексы с отношением $\text{HCl} : \text{BeCl}_2$, равным 1 и 7. Это подтверждается исследованием равновесного распределения ионов водорода и берилля и соляной кислоты на катионите Дауэкс 50-X8 в 0,1—5,0 N растворах $\text{BeCl}_2 + \text{HCl}$. При концентрации $[\text{H}^+] = 1 N$ имеется резко выраженный минимум сорбции Be^{2+} [36].

Хлорид берилля подвержен гидролизу в меньшей степени, чем хлористые железо и алюминий.

Теплота нейтрализации при образовании BeCl_2 из BeO и HCl равна 13,650 кал.

Хлорид берилля хорошо растворим в спиртах, пиридине, ацетоне; не растворим в четыреххлористом углероде, хлороформе, бензоле и бензине. Растворимость BeCl_2 в различных спиртах при 20° С характеризуется следующими величинами (г/л):

Метиловый спирт . . .	256,7
Этиловый » . . .	151,1
Амиловый » . . .	158,6

С сухим аммиаком BeCl_2 образует ряд амиакатов: $\text{BeCl}_2 \times 12\text{NH}_3$; $\text{BeCl}_2 \cdot 6\text{NH}_3$; $\text{BeCl}_2 \cdot 4\text{NH}_3$; $\text{BeCl}_2 \cdot 2\text{NH}_3$ и др. Известны также соединения с фосфором и двойные хлориды берилля с хлоридами других металлов ($\text{AuCl}_3 \cdot \text{BeCl}_2$ и др.).

При растворении $\text{Be}(\text{OH})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ в концентрированной соляной кислоте получаются вязкие растворы основных хлоридов переменного состава: $\text{BeO} \cdot \text{HCl}$; $3\text{BeCl}_2 \cdot 2\text{Be}(\text{OH})_2$; $\text{BeCl}_2 \cdot 3\text{Be}(\text{OH})_2$; $\text{BeCl}_2 \cdot 12\text{Be}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; $\text{BeCl}_2 \cdot 12\text{Be}(\text{OH})_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$.

Если в насыщенном растворе BeCl_2 содержится до 1% окиси берилля, донной фазой является $\text{BeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; при более высоком содержании в осадок выпадают основные хлориды переменного состава [37].

Исследованием системы $\text{BeCl}_2 - \text{HCl} - \text{H}_2\text{O}$ установлено, что при 0° С существуют два стабильных гидрата ($\text{BeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и $\text{BeCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$); $\text{BeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ растворяется конгруэнтно, $\text{BeCl}_2 \times 2\text{H}_2\text{O}$ — инконгруэнтно. При 20 и 30° С в донную фазу выделяются такие же соединения.

Исследования системы $\text{BeCl}_2 - \text{BaCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$ показали, что двойных солей в ней не образуется; донными фазами являются $\text{BeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и $\text{BeCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [38].

Проведенное в последнее время изучение растворимости при 25° С в системах $\text{BeCl}_2 - \text{CaCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$, $\text{BeCl}_2 - \text{SrCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$ и $\text{BeCl}_2 - \text{CuCl} - \text{H}_2\text{O}$ показало, что в этих растворах не образуется ни химических соединений, ни твердых растворов. По отношению к CaCl_2 хлорид берилля является дегидратирующим агентом (содержание воды снижается с 6 до 4 молей на 1 моль соли); в других системах с хлоридами щелочноземельных металлов BeCl_2

оказывает сильное высаливающее действие: выпадают $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ или $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [39, 40].

Безводный BeCl_2 получают реакцией окиси берилля при 900°C в присутствии угля с хлором [41]: $\text{BeO} + \text{Cl}_2 + \text{C} \rightarrow \text{BeCl}_2 + \text{CO}$ или с различными хлорирующими агентами без добавок углерода (фосгеном, хлористой серой, четыреххлористым углеродом, четыреххлористым кремнием SiCl_4 и др.) [42].

Изучая реакцию окиси берилля с четыреххлористым углеродом, Бессон [43] нашел, что при температурах ниже 500°C происходит образование COCl_2 ; при 500°C и выше четыреххлористый углерод диссоциирует на гексахлорэтан и хлор: $2\text{CCl}_4 \rightarrow \text{C}_2\text{Cl}_6 + \text{Cl}_2$, а при 800°C — на хлор и углерод: $\text{CCl}_4 \rightarrow \text{C} + 2\text{Cl}_2$. Скорость реакции между 400 и 500°C постоянная, затем начинает быстро возрастать.

В Советском Союзе механизм реакции хлорирования окиси берилля четыреххлористым углеродом изучен Беренгардом и Глушковой [43a]. Для исследований применяли окись берилля высокой чистоты, очищенную перегонкой основного ацетата и содержащую тысячные доли процента железа, алюминия и кремния; содержание остальных примесей (марганец, никель, кобальт) не превышало $1-5 \cdot 10^4\%$. Четыреххлористый углерод марки ч. д. а. дополнительно очищали перегонкой.

Хлорирование проводили в вертикальной электропечи с кварцевой реакционной трубкой; четыреххлористый углерод подавался снизу специальным устройством, обеспечивавшим равномерность его испарения в нижней зоне трубы. Хлорид берилля улавливался в кварцевом конденсаторе, за которым устанавливали охлаждаемые водой стеклянные конденсаторы, U-образную трубку со стеклянной ватой и пипетку для анализа отходящих газов.

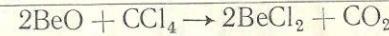
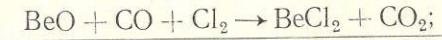
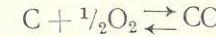
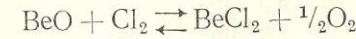
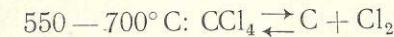
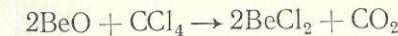
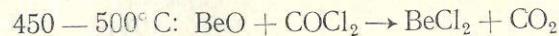
Окись берилля гранулировалась на 1%-ном растворе крахмального клейстера, загружалась в печь и разогревалась в токе сухого азота, очищенного от кислорода и углекислоты. После установления заданной температуры начинали пропускать CCl_4 , расход которого составлял $6,4 \text{ g}/\text{ч}$ при навеске $\text{BeO} 10 \text{ g}$. Газовую смесь анализировали на хлор, хлористый водород, фосген, окись углерода, углекислоту и на кислород газоанализатором ВТИ.

Данные опытов показали, что начало реакции отмечается уже при 300°C ; скорость хлорирования в пределах $300-400^\circ\text{C}$ растет, между 400 и 500°C остается постоянной и снова растет при дальнейшем подъеме температуры. До 500°C в отходящих газах содержится значительное количество фосгена ($12-7\%$); при более высокой температуре оно снижается и при 650°C фосген не обнаруживается. Отношение CO_2/CO при 500°C и выше колеблется в пределах $3,5-4,5$; в пределах температуры $500-800^\circ\text{C}$ оно почти постоянно и близко к 4 . Степень использования хлора линейно растет с повышением температуры и при 800°C достигает $72,9\%$.

В пределах $500-800^\circ\text{C}$ в конденсаторе улавливается гексахлорэтан; при 800°C , кроме того, наблюдается появление в хлориде берилля углерода, вызывающего серую или черную окраску продукта. Присутствие тетрахлорэтилена в газах не установлено.

Была проведена также серия опытов хлорирования четыреххлористым углеродом брикетов из окиси берилля с 10 и 15% древесного угля. При одних и тех же температурах эта добавка позволила повысить степень хлорирования (при 800°C — до $88,4$ и $92,87\%$ соответственно) и использование хлора.

Анализируя данные исследований, авторы выражают механизм реакции следующими уравнениями [43a]:



Из этого следует, что окись берилля в интервале $450-700^\circ\text{C}$ хлорируется не парами CCl_4 , а продуктами промежуточных реакций — фосгеном или смесью хлора и окиси углерода. Термодинамические расчеты подтверждают возможность приведенных выше реакций в интервале $350-800^\circ\text{C}$; оптимальная температура хлорирования находится в пределах $650-700^\circ\text{C}$.

Диаграммы плавкости систем BeCl_2 с ZrCl_4 , NaCl , KCl , AgCl , TiCl_4 , CdCl_2 , BaCl_2 и PbCl_2 исследованы Шмидтом [44]. Наиболее важная для технологии электролитического получения берилля диаграмма плавкости $\text{BeCl}_2 - \text{NaCl}$ приводится на рис. 11; эвтектика, плавящаяся при 215°C , соответствует 50 мол. % BeCl_2 .

Натрий и калий восстанавливают хлорид берилля до металла.

Наибольшее значение для технологии получения металлического берилля имеют в настоящее время его фториды — как простые, так и комплексные.

Среди двухвалентных металлов бериллий имеет наиболее прочную связь с фтором и в то же время образует хорошо растворимые фториды, что характерно для металлов более высокой валентности (отношение радиусов ионов бериллия и фтора равно $0,25$).

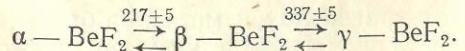
Фторид берилля. F_2Be представляет собой гигроскопическое бесцветное вещество, после сплавления — стекловидное. Плот-

ность его при 25° С равна 1,986 г/см³, температура плавления 787° С, кипения 1327° С; в литературе приведены и другие значения. Теплота испарения равна 50,9 ккал/моль, теплота сублимации 56,64 ккал/моль, теплота образования 240 ккал/моль.

В настоящее время известно две модификации BeF₂ — кварцеводобный и кристобалитоподобный. Кварцеводобный фтористый бериллий был впервые обнаружен Новоселовой и сотрудниками [45] при исследовании системы NaF—BeF₂. Параметры его элементарной ячейки следующие: $a = 4,72 \text{ \AA}$, $C = 5,17 \text{ \AA}$. Как показало визуальное исследование, кварцеводобный BeF₂ плавится при 580—590° С, при дальнейшем нагревании расплыв мутнеет и затвердевает; из него кристаллизуется другая форма BeF₂, структура которой еще не установлена. Плавление BeF₂ при дальнейшем нагревании наступает вблизи температуры 800° С. Фтористый бериллий, подобный кристобалиту, впервые получил Бранденбергер [44a] при термическом разложении фторбериллата аммония. Советские исследователи [45—47], изучая кристобалитоподобный BeF₂, установили, что при 120—130° С наблюдается переход низкотемпературной формы кристобалитоподобного BeF₂ в его высокотемпературную форму. Кристобалитоподобный BeF₂ имеет кубическую решетку с постоянной $a = 6,78 \text{ \AA}$.

Кристобалитоподобный BeF₂ начинает плавиться при температуре около 550° С, однако плавление происходит только частично; главная масса вещества остается твердой и плавится при более высокой температуре. Границы существования кристобалитоподобной и кварцеводобной модификаций BeF₂ до сих пор не установлены. Энталпия образования кристаллической модификации BeF₂ типа β -кристобалита равна $-241,2 \pm 8 \text{ ккал/моль}$ [47a].

BeF₂ — обнаруживает следующие полиморфные превращения:



γ -Модификация имеет структуру α -кварца; она получается при термическом разложении $(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$. Согласно данным других

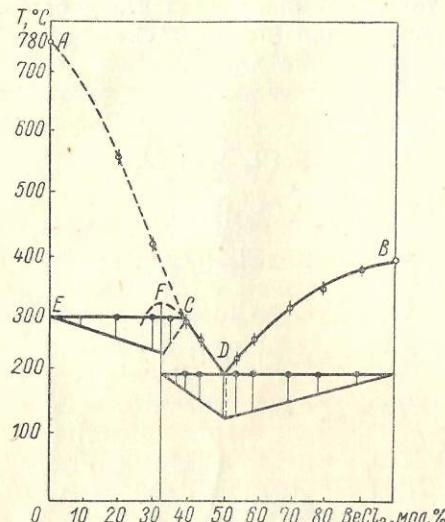


Рис. 11. Диаграмма состояния системы BeCl₂-NaCl.

исследований, полиморфное превращение кварцеводобного BeF₂ происходит при 220° С. Установлено еще одно полиморфное превращение кристобалитоподобного фторида берилля, аналогичное переходу α -кристобалита в β -кристобалит.

Сенс, Снайдер и Клэгг [48] изучали упругость пара методом подхватывания очищенным азотом в аппаратуре из никеля. Образец соли содержал 99 % BeF₂, около 0,02 % железа, 0,02 % алюминия и 0,01 % магния. В пределах 740—803° С изменение упругости пара выражается уравнением

$$\lg P = -\frac{12385}{T} + 11,822 \text{ мм рт. ст.}$$

в пределах 803—968° С — уравнением

$$\lg P = -\frac{11125}{T} + 10,651 \text{ мм рт. ст.}$$

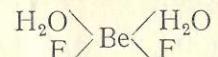
По данным Сенса и Стона [45a], в пределах 802—1025° С изменение упругости пара выражается уравнением

$$\lg P = -\frac{10943}{T} + 10,466 \text{ мм рт. ст.}$$

Фторид берилля хорошо растворим в воде; при насыщении воды BeF₂ в течение 80 дней установлено следующее изменение содержания его в растворе [49]:

Время, сутки	Концентрации раствора, моль/л
21	9,72
38	13,74
66	16,73
82	17,08

Предельная концентрация BeF₂ в растворе, вычисленная экстраполяцией, составляет 18 моль/л. Растворы слабо гидролизованы (до 1 %); бериллий находится в виде комплекса



При упаривании раствора BeF₂ и прокаливании сухого остатка образуется белое пушистое вещество — фторокись берилля 2BeO·5BeF₂ [50]. Она также хорошо растворима в воде и образует стекло при плавлении. В абсолютном спирте и смеси его с эфиром оба соединения почти не растворяются.

Фтористый бериллий не растворим в плавиковой кислоте; при растворении в серной кислоте происходит обменная реакция с образованием плавиковой кислоты и сульфата берилля. Растворяется в жидким аммиаке с образованием амина BeF₂·NH₃.

В разбавленных водных растворах BeF₂ существует преимущественно ион BeF⁺, константа нестойкости которого равна

$2,3 \cdot 10^{-6}$ [5], [51a]. Прочность этого иона подтверждается неполнотой осаждения гидроокиси берилля щелочью в присутствии фторидов и появлением щелочной реакции при смешении растворов, содержащих $\text{Be}(\text{OH})^+$ и F^- [52].

pH растворов BeF_2 понижается с ростом концентрации соли в следующих пределах [51, 53]:

моль/г	0,10	0,25	0,45	0,60	0,70	1,0	9,72
pH	4,55	4,25	3,96	3,71	3,59	3,35	2,04

Эта зависимость показана на рис. 12. Кривая комплексообразования в системе $\text{BeF}_2 - \text{HF} - \text{H}_2\text{O}$ показана на рис. 13 [51].

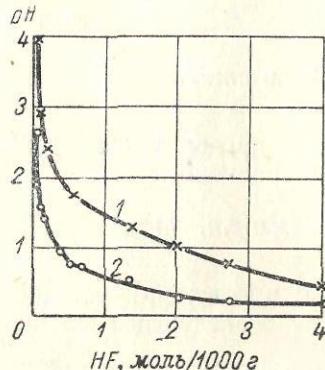


Рис. 12. Зависимость pH раствора от концентрации BeF_2 :
1 — система $\text{HF} - \text{H}_2\text{O}$;
2 — система $\text{BeF}_2 - \text{HF} - \text{H}_2\text{O}$.

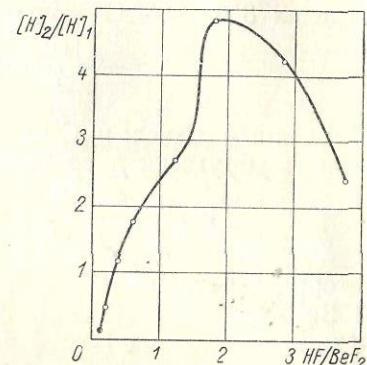


Рис. 13. Диаграмма комплексообразования в системе $\text{BeF}_2 - \text{HF} - \text{H}_2\text{O}$.

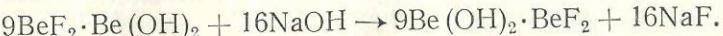
Степень ионизации BeF_2 в 1 M растворе равна 2% и в 0,002 M — 6% [54]. В раствор BeF_2 может переходить значительное количество гидроокиси берилля: в 1 M растворе BeF_2 при насыщении его $\text{Be}(\text{OH})_2$ соотношение этих компонентов близко к 4 : 1. По мере добавления $\text{Be}(\text{OH})_2$ кислотность 1 M раствора BeF_2 падает:

Добавлено $\text{Be}(\text{OH})_2$, моль/л	0,02	0,04	0,174	0,194
pH	4,40	4,65	4,82	5,03

Тананаев и Дейчман [51] высказали предположение о существовании в системе $\text{BeF}_2 - \text{Be}(\text{OH})_2 - \text{H}_2\text{O}$ растворимого соединения $\text{Be}(\text{OH})_2$. Определяя растворимость $\text{Be}(\text{OH})_2$ и изменение концентрации H^+ , они установили, что в 1 M растворе BeF_2 растворимость $\text{Be}(\text{OH})_2$ ограничена пределом отношения $\text{Be}(\text{OH})_2 : \text{BeF}_2 = 0,274$; следовательно, состав насыщенного гидроокисью раствора отвечает примерно соединению $4\text{BeF}_2 \cdot \text{Be}(\text{OH})_2$.

Растворимость $\text{Be}(\text{OH})_2$ в растворах BeF_2 меньше, чем в растворах BeCl_2 .

Едким натром можно осадить гидроокись берилля из фторидных растворов полностью. При отношении $\text{NaOH} : \text{BeF}_2 = 0 \div 0,2$ образуется растворимая основная соль состава $9\text{BeF}_2 \cdot \text{Be}(\text{OH})_2$ — $4\text{BeF}_2 \cdot \text{Be}(\text{OH})_2$ (в зависимости от концентрации BeF_2 в растворе); при отношении 0,2—1,8 получается нерастворимая основная соль



При дальнейшем добавлении NaOH идет реакция $9\text{Be}(\text{OH})_2 \times \text{BeF}_2 + 2\text{NaOH} \rightarrow 10\text{Be}(\text{OH})_2 + 2\text{NaF}$, затем при избытке щелочи ($> 0,02$ моль/л) начинается растворение $\text{Be}(\text{OH})_2$ с образованием BeOH^+ и освобождением F^- . При $\text{pH} = 10,7 \div 12,3$ гидроокись берилля растворяется в щелочах полностью, образуя бериллаты.

Если осаждать гидроокись берилля аммиаком из раствора, в котором отношение $\text{F}^-/\text{Be}^{2+} = 1$ (при концентрации Be^{2+} , равной 0,02 моль/л), то в растворе остается около 15% берилля.

При отношении $\text{F}^-/\text{Be}^{2+} = 2$ можно осаждать аммиаком гидроокись берилля полностью, если взять очень большой избыток его (примерно в 30 раз больше расчетного количества); при отношении $\text{F}^-/\text{Be}^{2+} = 4$ полнота осаждения берилля не достигается независимо от избытка аммиака. Степень осаждения гидроокиси берилля аммиаком зависит не только от отношения ионов, но и от абсолютной концентрации F^- в растворе [55].

Безводный BeF_2 может быть получен фторированием оксифторида или карбида берилля в токе элементарного фтора или фтористого водорода, термической диссоциацией фторбериллата аммония при $440 \div 450^\circ\text{C}$ и взаимодействием фтора или ClF_3 с окисью берилля; однако в последнем случае реакция не проходит до конца. Нагревание окиси берилля в токе HF при 225°C в течение 1—3 ч позволило получить продукты с высоким содержанием BeF_2 : при удельной поверхности окиси $273 \text{ м}^2/\text{г}$ — 98,4% BeF_2 и при удельной поверхности окиси $8,7 \text{ м}^2/\text{г}$ — 85% BeF_2 .

Рентгенограммы не дают оснований предполагать существование твердых растворов между BeO и BeF_2 [56].

Комплексные фториды берилля. Бериллий, как элемент с высоким отношением заряда к радиусу иона ($2e/4$), является хорошим комплексообразователем. Известно большое количество его комплексных солей: фториды типа $\text{Me}_2^+\text{BeF}_4$, уже упомянутые карбонаты $\text{Me}^+\text{Be}(\text{CO}_3)_2$ и шениты $\text{Me}^+\text{Be}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Me^+ — щелочная металлы), основные ацетаты, ацетил-ацетонаты, аммиакаты галогенидов и большое разнообразие акво-ионов.

Особенно много исследований посвящено комплексным соединениям берилля и фтора, на использовании которых основана технология вскрытия бериллиевых руд фторидными методами и технология металлотермического получения берилля, наиболее распространенная в настоящее время.

Двойные фториды щелочных металлов и аммония с бериллием достаточно подробно изучены и описаны в литературе, как модельные структуры для силикатных соединений, с которыми фторбериллаты близки по структуре [46, 46 а].

Эти соли относятся к числу весьма распространенных комплексных соединений, содержащих фтор в качестве аддента. Обычно состав их выражается формулами $\text{Me}^{\text{I}}\text{BeF}_4$ или $\text{Me}^{\text{II}}\text{BeF}_4$, где Me^{I} — щелочной металл или аммоний и Me^{II} — щелочноземельный металл. Известны также соединения типа $\text{Me}^{\text{I}}\text{BeF}_3$, но все они устойчивы только в определенных условиях и, как правило, при перекристаллизации из воды превращаются в соответствующий тетрафторбериллат и BeF_2 .

Фторбериллаты, как и все галоидные соли бериллия, благодаря малым размерам иона бериллия занимают промежуточное положение по химическим и термическим свойствам между типично ионными и полярными соединениями, о чем свидетельствует сравнительно высокое значение их термических констант.

Фторбериллаты натрия, аммония, калия, кальция, бария, марганца изучены и описаны Новоселовой и сотрудниками [46, 57—65]. Фторбериллаты натрия изучались весьма подробно многими авторами [66—69]; описаны фторбериллаты Li, Cs, Rb, NH_4 , Ag, Cu, Ca, Sr, Cd, Tl, Pb, Fe^{2+} , Co и Ni.

Центральным ионом во всех соединениях этого типа является BeF_4^{n-1} , в котором бериллий имеет валентную конфигурацию sp_3 . Ион BeF_4^{n-1} представляет тетраэдр с координационным числом 4; его заряд, форма и размер близки к соответствующим величинам SO_4^{2-} , что объясняет изоморфизм фторбериллатов и сульфатов (\AA):

$$r_{\text{Be}^{2+}} = 0,34 \quad r_{\text{F}} = 1,32$$

$$r_{\text{S}^{6+}} = 0,32 \quad r_{\text{O}_2^{2-}} = 1,33$$

Обширные исследования по двойным солям, образуемым фторбериллатами с сульфатами, проведены также Саркаром и Рэм [70], которые выделили соли состава $\text{Me}^{\text{I}}\text{BeF}_4 \cdot \text{MeSO}_4 \times 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Me}^{\text{I}}\text{BeF}_4 \cdot \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$, а также соли типа $\text{Me}^{\text{I}}\text{BeF}_4 \times \text{Me}^{\text{II}}\text{BeF}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, где $\text{Me}^{\text{I}} = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}, \text{NH}_4$ и $\text{Me}^{\text{II}} = \text{Mn}, \text{Fe}^{2+}, \text{Ni}, \text{Co}, \text{Cd}, \text{Zn}, \text{Mg}$.

Для всех фторбериллатов характерен изоморфизм с сульфатами; исключением являются лишь фторбериллаты состава Li_2BeF_4 и Na_2BeF_4 , структура которых существенно отличается от структуры сульфатов; тетрафторбериллат лития имеет такую же структуру, как и ортосиликат бериллия (Be_2SiO_4), фторбериллат натрия имеет структуру оливина (Mg_2SiO_4) и $\gamma = \text{Ca}_2\text{SiO}_4$.

В этих комплексных фторидах ионы Li^+ и Na^+ занимают положения, отвечающие координационным числам бериллия 4 и 6. Фторбериллат калия изоморфен ортосиликатам стронция и бария.

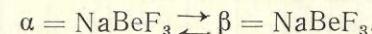
Изоморфизм обусловливает способность как самого фторида бериллия, так и различных фторбериллатов к образованию стекол. В отличие от BeF_2 все фторбериллаты электропроводны.

В данной книге рассматриваются только наиболее важные для технологии фторбериллаты натрия и аммония.

Фторбериллаты натрия NaBeF_3 (удельный вес 2,35—2,43) получил впервые Мариньянк [67] выпариванием раствора, содержащего фтористый натрий и большой избыток BeF_2 . Фторбериллат этого состава плохо растворим в воде: 1,4% при 20° С и 2,8% при 100° С [71]; при перекристаллизации превращается в тетрафторбериллат и BeF_2 .

Тило и Шрёдер [68] получили NaBeF_3 , сплавляя эквимолярные количества фтористого натрия с фтористым бериллием или $(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$. Расплав сильно гигроскопичен, застывает в виде стекла.

Температура плавления NaBeF_3 , по данным Новоселовой и сотрудников [46], составляет 360—370° С, по данным других авторов [66] — около 353° С. Соль плавится с разложением; добавка BeF_2 к расплаву понижает его температуру плавления. Рентгенографические и рентгенофазовые исследования показали, что NaBeF_3 является индивидуальным соединением и имеет кристаллическую структуру волластонита $\beta = \text{CaSiO}_3$ [72, 73]. Тило и Шрёдер [68] предполагают, что при 250° С происходит полиморфное превращение:



Na_2BeF_4 (удельный вес 2,47—2,67) является наиболее устойчивым фторбериллатом. Фторбериллат калия аналогичного состава получен впервые Авдеевым [74] выпариванием раствора, содержащего BeF_2 и KF в отношении 1 : 2. Этим же способом впоследствии Мариньянк [67] получил Na_2BeF_4 , растворяющийся в воде без разложения.

На рис. 14 приведена диаграмма состояния системы $\text{NaF} - \text{BeF}_2$ по данным Новоселовой и Левиной [46]. Эта система была исследована позже Тило и Шрёдером [68] в пределах до 61 мол. % BeF_2 . Ими установлены конгруэнтно плавящиеся соединения Na_2BeF_4 и NaBeF_3 , инконгруэнтно плавящееся при 348° С соединение $\text{Na}_3\text{Be}_2\text{F}_7$, эвтектика NaF с этими соединениями и, возможно, эвтектика NaBeF_3 с соединением, более богатым BeF_2 . Кроме того, диаграмма состояния показывает наличие большого числа полиморфных превращений.

В системе $\text{NaF} - \text{NaBeF}_4$ (от 0 до 33 мол. % BeF_2) имеется эвтектика при 31 мол. % BeF_2 с т. пл. 560° С; Na_2BeF_4 плавится при $578 \pm 5^\circ \text{C}$. При охлаждении до 70° С кристаллический сплав сильно увеличивается в объеме и превращается в тонкий порошок. При добавлении 1% Al_2O_3 это явление не наблюдается.

В твердом состоянии между обеими солями происходит обратимая реакция $\text{NaF} + \text{Na}_2\text{BeF}_4 \xrightleftharpoons[420]{475} \text{Na}_3\text{BeF}_5$ с небольшим тепловым эффектом; ниже 420° С Na_3BeF_5 не существует.

При исследовании системы $\text{NaF} - \text{Na}_2\text{BeF}_4$ [67] установлено, что тетрафторбериллат натрия имеет три модификации.

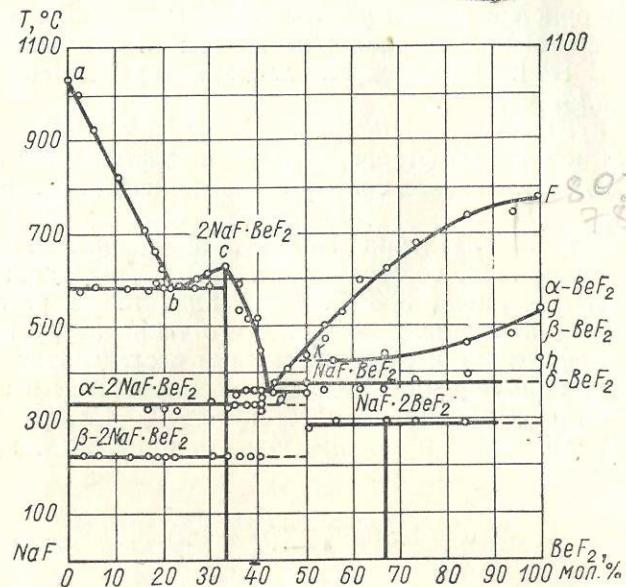


Рис. 14. Диаграмма состояния системы $\text{NaF}-\text{BeF}_2$.

γ - Na_2BeF_4 — модификация, устойчивая при комнатной температуре, имеет ромбическую форму, кристаллизуется по типу решетки оливина (γ -модификации Mg_2SiO_4); удельный вес 2,47. В отличие от других фторбериллатов ромбическая модификация не изоморфна с сульфатами; она наименее растворима в воде:

T , °С . . .	0	20	40	60	80	94
Растворимость, г/100 г раствора . . .	1,02	1,37	1,88	2,19	2,55	2,75

β - Na_2BeF_4 — моноклинно-призматическая модификация, очень неустойчивая (легко превращается в γ). Растворимость ее при 0° С составляет 1,31 г и при 20° С — 1,7 г в 100 г раствора [57]. Удельный вес 2,67. По кристаллическому строению подобна $\beta = \text{Ca}_2\text{SiO}_4$.

α - Na_2BeF_4 образуется при температуре выше 300° С. Имеет гексагональную решетку, при охлаждении переходит в γ -модификацию.

Na_3BeF_7 образуется при температуре 338° С по уравнению $\text{Na}_2\text{BeF}_4 + \text{NaBeF}_3 \rightleftharpoons \text{Na}_3\text{BeF}_7$. Соединение очень непрочное; распад его начинается уже при температуре 348° С.

Упругость пара и молекулярный состав паровой фазы в системе $\text{NaF} - \text{BeF}_2$ исследованы недавно Сенсом и Стоном [45a]. Построив кривую упругости пара — состав, авторы обнаружили на кривой упругости пара NaF перегиб, отвечающий содержанию 50 мол. %

Таблица 13

Совместная растворимость NaF и Na_2BeF_4 в воде

T , °С	Растворимость, г/100 г		Состав донной фазы
	NaF	Na_2BeF_4	
0	3,99	—	NaF
0	—	1,04	Na_2BeF_4 — ромбич.
0	3,84	0,22	$\text{Na}_2\text{BeF}_4 + \text{NaF}$
20	3,84	0,26	$\text{Na}_2\text{BeF}_4 + \text{NaF}$
40	3,76	0,45	$\text{Na}_2\text{BeF}_4 + \text{NaF}$
60	3,85	0,47	$\text{Na}_2\text{BeF}_4 + \text{NaF}$
80	3,85	0,57	$\text{Na}_2\text{BeF}_4 + \text{NaF}$
94	3,85	0,80	$\text{Na}_2\text{BeF}_4 + \text{NaF}$

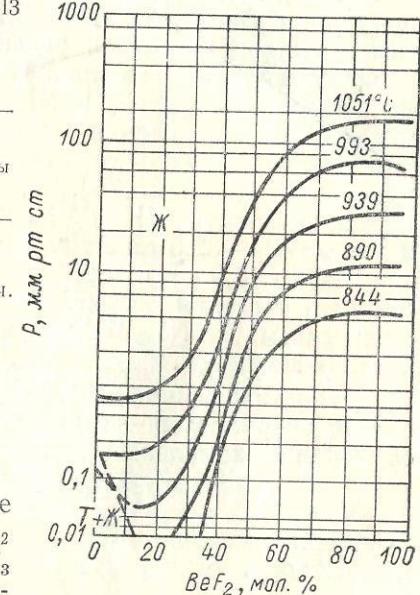


Рис. 15. Зависимость упругости пара от состава в системе $\text{NaF}-\text{BeF}_2$.

BeF_2 . Это показывает, что в фазе пара присутствуют NaF , BeF_2 и NaBeF_3 . В системе $\text{NaF}-\text{NaBeF}_3$ между 31,5—50 мол. % BeF_2 появляется еще один перегиб, соответствующий Na_2BeF_4 ; однако на кривых, снятых при более высокой температуре, он исчезает, что указывает на нестабильность парообразного Na_2BeF_4 .

Кривые упругости пара — свойство в системе $\text{NaF} - \text{BeF}_2$ показаны на рис. 15.

Растворимость Na_2BeF_4 в присутствии NaF при различных температурах изучена Воробьевой и Новоселовой [57] (табл. 13).

Система $\text{NaF} - \text{BeF}_2 - \text{H}_2\text{O}$ была исследована Новоселовой и сотрудниками с применением методов изотермического растворения и изотермической кристаллизации. Состав донной фазы определялся несколькими путями. Исследованы изотермы растворимости при 0, 20 и 80° С; все они сходны между собой. В исследованной области концентраций обнаружено существование соединений Na_2BeF_4 , $4\text{NaF}\cdot3\text{BeF}_2\cdot2\text{H}_2\text{O}$ и NaBeF_3 ; два последних соединения растворяются в воде с разложением.

При потере воды в процессе сушки $4\text{NaF}\cdot3\text{BeF}_2\cdot2\text{H}_2\text{O}$ распадается на Na_2BeF_4 и NaBeF_3 . Растворимость Na_2BeF_4 в ромби-

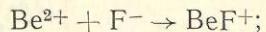
ческой форме при 20°C составляет 1,45 г и при 0°C — 1,02 г; неустойчивая форма этого соединения (игольчатые кристаллы) несколько более растворима: 1,7 г на 100 г раствора при 20°C . Фтористый натрий высаливает Na_2BeF_4 : в растворе, насыщенном обеими этими солями, содержание Na_2BeF_4 падает до 0,19%. Прибавление BeF_2 к раствору вызывает рост растворимости Na_2BeF_4 .

NaBeF_3 выделяется в твердую фазу, когда в жидкой фазе содержание BeF_2 достигает 15,7%; кристаллы получаются мелкими, раствор вязкий и разделение фаз затруднительно.

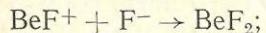
Фторбериллаты аммония. Известны фторбериллаты аммония двух типов: $(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$ и NH_4BeF_3 . Первый получен Мариньи-ком [67] при упаривании раствора с отношением $\text{NH}_4\text{F} : \text{BeF}_2 = 2 : 1$. Индивидуальность соединения NH_4BeF_3 показана Симановым и Смирновым [75].

Растворимость $(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$ в воде при 0°C составляет 27,1 г и при 25°C — 32,3 г на 100 г раствора; растворимость NH_4BeF_3 при 0°C — 16,9 г и при 25°C — 54,2 г на 100 г раствора. Фторбериллат аммония состава $(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$ является более прочным соединением, чем NH_4BeF_3 ; бериллий в нем находится в комплексном анионе BeF_4^{2-} .

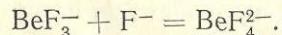
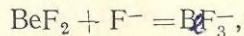
Тананаев и Дейчман [51, 76] установили, что процесс образования фторбериллатов — ступенчатый. При недостатке фтор-ионов образование комплексных ионов идет по уравнению



прочность связей в этом катионе наибольшая. С увеличением концентрации F^- образуется молекула BeF_2 :

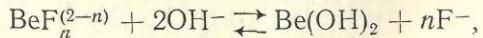


затем комплексные анионы:



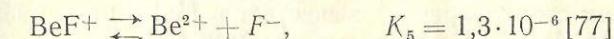
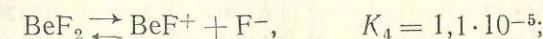
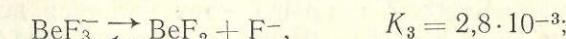
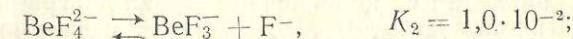
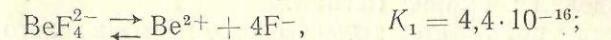
Как указывалось выше, из растворов комплексных фторидов бериллия полностью можно осадить гидроокись бериллия только едким натром при $\text{pH} = 10,8 \div 12,0$; после прибавления двух эквивалентов аммиака бериллий осаждается только на 35%. Избыток ионов NH_4^+ удерживает бериллий в растворе [77].

Клейнер [78], выражая реакцию осаждения гидроокиси бериллия из растворов комплексных фторидов бериллия уравнением



отмечает, что при $n = 1 \div 2$ реакция сдвигается вправо, а при $n = 3 \div 4$ она сильно подавлена.

Константы диссоциации комплексных ионов бериллия и фтора составляют [51]:



$$+ 5 \cdot 10^{-5}.$$

Из этих данных следует, что наименее прочным комплексным ионом является $\text{Be}^{2+}\text{F}_4^-$.

Соли бария осаждаются из раствора фторбериллата аммония труднорастворимый BaBeF_4 ; на этом основан один из новейших количественных методов определения бериллия [79, 80]. К мало-растворимым фторбериллатам относится и CaBeF_4 ; растворимость его составляет 0,0125 г при 25°C , повышается до 0,0155 г при 50°C и при 75°C снова падает до 0,0089 г на 100 г раствора [63].

Поскольку фторбериллаты аммония, как уже указано, образуют со многими сульфатами смешанные кристаллы, окись или гидроокись бериллия, предназначенная для получения фторбериллата аммония, должна предварительно очищаться от иона SO_4^{2-} ; отделение этого иона из растворов фторбериллата является задачей, практически неосуществимой.

При нагревании до 900°C фторбериллат аммония разлагается на фтористый аммоний и фтористый бериллий. Разложение идет в две стадии: в интервале температур $230 \div 260^{\circ}\text{C}$ происходит реакция $(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4 \rightarrow \text{NH}_4\text{BeF}_3 + \text{NH}_4\text{F}^\ddagger$; при температуре выше 270°C отщепляется второй моль фтористого аммония по уравнению $\text{NH}_4\text{BeF}_3 \rightarrow \text{BeF}_2 + \text{NH}_4\text{F}^\ddagger$ [68]. Эти данные подтверждаются рентгенограммами. Разложение фторбериллата аммония начинается и протекает медленно уже при 125°C , а при 400°C — полностью и с приемлемой скоростью. Однако, если проводить этот процесс при такой низкой температуре, фторид бериллия получается в виде тонкого материала с большой склонностью к гидролизу.

Система $\text{BeF}_2 - \text{MgF}_2$ изучена Вентурелло [81], который нашел в ней область твердых растворов от 0 до 80% BeF_2 . Коунтс, Рой и Осборн [82] считают, что эти два фторида образуют простую эвтектику, отвечающую составу 96 мол. % BeF_2 и плавящуюся при $528 \pm 5^{\circ}\text{C}$; соединений в системе не обнаружено. Бреусов [83] пытался выделить MgBeF_4 из растворов, упаривая эквимолекулярную смесь растворов $\text{NH}_4\text{Be}_2\text{F}_5$ и $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, но выделить кри-

сталлическую фазу не удалось. При удалении воды в вакууме на холду получалась твердая стекловидная масса, а при нагревании выделялся фторид магния.

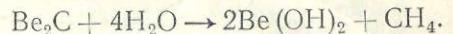
На основе результатов термического, рентгеновского и микроструктурного анализа Евстюхин [84] построил диаграмму состояния системы $\text{BeF}_2 - \text{MgF}_2$. Диаграмма имеет только явно выраженную линию ликвидуса и по существу является диаграммой растворимости MgF_2 в BeF_2 . Данные рентгеновского и микроструктурного анализа показывают, что BeF_2 на всем интервале концентраций остается некристаллической компонентой и затвердевает, как стеклообразное вещество, а MgF_2 не изменяет своих параметров. В расплавленном состоянии BeF_2 и MgF_2 неограниченно взаимно растворимы.

Карбид берилля Be_2C имеет плотность $2,30 - 2,44 \text{ г/см}^3$ и кристаллическую решетку типа флюорита (CaF_2). Это соединение можно рассматривать как соль метана, в которой ионы C_4^{4-} образуют плотную упаковку, а катионы берилля заполняют промежутки между ними.

В зависимости от количества и степени дисперсности свободного углерода карбид может иметь желтый, красный, коричневый или серовато-черный цвет. Кристаллизуется в виде октаэдров, додекаэдров и тетраэдров; при высоких температурах происходит двойникование кристаллов. После нагревания до температуры, близкой к температуре плавления, содержит чешуйки графита, выделяющиеся вследствие разложения карбида. При нагревании до 2100°C в атмосфере азота растворяет некоторое количество газа. Плавление Be_2C в атмосфере аргона начинается при температуре около 2400°C [85].

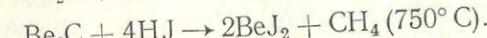
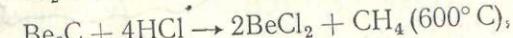
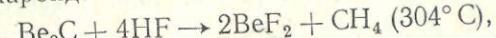
Твердость Be_2C больше, чем карбида кремния, но меньше, чем карбида бора. Устойчивость карбида берилля к окислению в атмосфере воздуха выше, чем у графита. Если карбид был получен в атмосфере аргона, то он тем более устойчив, чем выше была температура его получения; если же процесс проводился в вакууме, то с повышением температуры получения карбида устойчивость его понижается, так как при 1400°C и выше карбид берилля разлагается в вакууме и становится пористым.

При комнатной температуре он взаимодействует с водой и водяным паром по реакции



Скорость гидролиза карбида берилля на воздухе с относительной влажностью 74% при 30°C за 102 дня составила 3,5%. При 1000°C и выше Be_2C реагирует с азотом, образуя Be_3N_2 и свободный углерод; выше 1093°C реакция идет в обратном направлении с одновременной диссоциацией нитрида берилля. При нагревании Be_2C с газообразными фтором, хлором и бромом образуются соответствующие галоидные соли берилля и углерод; с йодом карбид не взаимодействует. Кислород окисляет

карбид берилля только с поверхности. Пары галоидных кислот разлагают карбид:



Концентрированная серная, соляная и азотная кислоты восстановливаются карбидом. Разбавленные кислоты растворяют карбид через несколько часов. KMnO_4 и PbO_2 окисляют Be_2C ; KClO_3 и KNO_3 не окисляют его.

Физические и химические константы карбида берилля приведены ниже.

Точка плавления	Около 2200°C (дисс.)
Температура испарения в вакууме	2100°C

Свободная энергия образования	$\Delta F (2127^\circ\text{C}) 7,83 \text{ ккал}$
Удельная теплоемкость в пределах 30— 100°C	$0,334 \pm 0,013 \text{ кал/г.град}$

Давление пара:	
$T, ^\circ\text{C}$	$P, \text{атм}$
1627	$6 \cdot 10^{-3}$
1827	$4 \cdot 10^{-2}$
2127	0,44
2327	1,5

Коэффициент линейного расширения	
$T, ^\circ\text{C}$	$\times 10^6$
25—50	5,6
25—200	7,7
25—400	9,5
25—600	10,5

Коэффициент теплопроводности при 300 — 950°C :
 $K_t = 0,15 \cdot 10^{-4} + 8t \cdot 10^{-4} \text{ вт/см.град} (\pm 200\%)$.

Карбид берилля получают нагреванием берилля с сажей в инертной атмосфере или вакууме до 1700°C ; в продукте содержится 95% Be_2C . Возможно также получение карбида восстановлением окси берилля углем, реакция начинается при 1500°C ; при 1900°C (в атмосфере аргона) выход Be_2C составляет 60% и содержание его в продукте 90%.

Важнейшие соединения берилля с органическими кислотами. Одним из характерных свойств берилля является его способность к образованию основных солей органических кислот. В литературе описан ряд таких соединений берилля: формиат $\text{Be}_4\text{O}(\text{HCOO})_6$, ацетат $\text{Be}_4\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6$, бензоат $\text{Be}_4\text{O}(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_6$ и др. Все они сублимируются без разложения, не разлагаются хладной водой, но медленно гидролизуются при нагревании, растворимы в органических реагентах и разлагаются минеральными кислотами с выделением соответствующих органических кислот.

Ниже характеризуются свойства тех соединений берилля с органическими кислотами, которые имеют применение в технологии.

Оксиацетат берилля $\text{Be}_4\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6$ (удельный вес 1,34, молекулярный вес 406,4, температура плавления $285 \pm 1^\circ\text{C}$, температура начала сублимации 200°C , температура кипения при $760 \text{ mm rt. st. } 330\text{--}331^\circ\text{C}$). Средний ацетат берилля можно получить лишь с соблюдением особых условий; при нагревании он легко переходит в основной. Оксиацетат кристаллизуется в кубической системе. Термическим анализом установлено, что около 148°C происходит полиморфное превращение оксиацетата в высокотемпературную β -модификацию моноклинной сингонии, неустойчивую при обычных условиях [86—89].

Как и все основные производные берилля и органических кислот, оксиацетат берилля имеет свойства соединений с ковалентной связью: он плавится и кипит при низкой температуре, возгоняется почти без разложения (в возгоне содержится около 1% окиси берилля). Обработка оксиацетата водой на холода и с кипячением приводит к медленному гидролизу и образованию ацетатов переменного состава, растворимых в воде [например $\text{Be}_4\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_2$].

Оксиацетат берилля не растворим в воде, хорошо растворим в минеральных кислотах, щелочах, органических соединениях — хлороформе, эфирах, спиртах, бензоле; однако из последних легко кристаллизуются его координационные соединения с растворителем.

Бессон и Хардт [99] определили растворимость оксиацетата в органических соединениях; они отмечают, что полученные данные имеют приближенную величину вследствие склонности оксиацетата давать пересыщенные растворы и реальная растворимость может быть несколько ниже.

В табл. 14 приведены некоторые данные, полученные этими авторами.

Оксиацетат берилля получают путем обработки гидроокиси берилля уксусной кислотой и упариванием раствора досуха или до кристаллизации соли:



Для лабораторных целей оксиацетат очищают экстракцией хлороформом, бензолом, толуолом, ксилолом или четыреххлористым углеродом, после чего кристаллизуют; это позволяет полностью очистить соль от железа и алюминия. Кайро и Креспи [91] очищали оксиацетат берилля, экстрагируя его хлороформом и отгоняя органическую фазу. Можно также очищать оксиацетат перегонкой; при этом все примеси, кроме цинка, ацетат которого также летуч, находятся в невозгонном остатке, а в возгоне сумма примесей по отношению к бериллию не превышает $5 \cdot 10^{-4}\%$ [92].

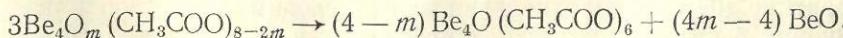
Для получения окиси берилля оксиацетат нагревают в закрытом пространстве до температуры, превышающей точку сублимации. При этом основное количество уксусной кислоты отщепляется, и окись берилля выделяется в чрезвычайно дисперсной форме: электронный микроскоп позволяет видеть лишь контуры частиц

Таблица 14

Растворимость $\text{Be}_4\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6$ в органических соединениях

Растворитель	$T, ^\circ\text{C}$	Растворимость оксиацетата, вес. %
Уксусная кислота	18	5
	22	6,2
	90	10,5
	110 (кип.)	13,5
Хлороформ	0	10,4
	18	33
Бензол	12	2,0
	46	5,2
	83 (кип.)	9,0
Толуол	15	0,7
	70	3,1
	100 (кип.)	8,4
Четыреххлористый углерод . . .	24	0,5
	73	3,8
Тетралин	25	0,5
	67	1,8
	100	5,4
	140	11,5
	175	21,8
	200 (кип.)	56,7

величиной $0,1 \text{ мк}$. Причиной такой дисперсности является то, что окись, образовавшаяся вследствие диссоциации полигагрегатных цепочек оксиацетата, является как бы «золовой» ранее существовавшего «органического скелета» по реакции



Можно получать окись берилля осаждением гидроокиси аммиаком из органической фазы после экстракции и этим избе-

жать операцию термического разложения основного ацетата, представляющую ряд технических и санитарных трудностей.

Оксиацетат берилля при смешении с кислым фтористым аммонием уже на холodu образует фториды берилля; значительно легче эта реакция идет в присутствии воды, с нагреванием пасты. Термический анализ полученного продукта показал, что выше 260—280° С устойчивой является смесь BeF₂ и фторбериллата аммония, не содержащая уксусной кислоты; в интервале 280—400° С происходит ее распад на BeF₂ и NH₄F [93].

Ацетил-ацетонат берилля Be(C₅H₇O₂)₂ (температура плавления 108 ± 1° С, температура кипения 270° С, удельный вес 1,168) представляет собой кристаллы моноклинной системы. Плохо растворим в холодной воде, разлагается горячей водой, кислотами и щелочами. Хорошо растворим в спирте, эфире, бензole, сероуглероде, хлороформе и плохо — в петролейном эфире. В аналитических методах используют экстракцию его хлороформом при pH = 5 ± 6, связав примеси комплексообразователем. Алимарин и Гибalo [94] предложили экстрагировать ацетил-ацетонат берилля четыреххлористым углеродом в присутствии комплексона (трилона Б) при pH = 9. Берилль экстрагируется полностью. После этого к органической фазе добавляют соляную кислоту (1 : 1), упаривают раствор вдвое и осаждают берилль аммиаком. Таким методом удобно отделять трехвалентное железо, так как оно не экстрагируется в этих условиях.

Реакция образования ацетил-ацетонатного комплекса проходит между основными соединениями берилля [BeOH⁺ или Be(OH)₂] и неионизированной формой реагента [95].

Ацетил-ацетонат берилля можно получать взаимодействием ацетата берилля, основного карбоната или гидроокиси с ацетил-ацетоном, а также при обработке хлорида берилля ацетил-ацетонатом аммония.

Фенолят берилля Be(C₆H₅O)₂ может быть получен при обработке фенолом суспензии хлорида берилля в бензole, CCl₄ или CS₂:



При 20° С выход фенолята равен 93%, нагревание до 60° С позволяет повысить выход до 97%. С другой стороны, выход пропорционален концентрации фенола. Фенолят берилля не растворим в органических жидкостях, гигроскопичен; разлагается при 325° С [96].

С этилендиаминтетрауксусной кислотой (ЭДТА) берилль образует комплексное соединение, неустойчивое при pH = 4 и выше. На этом основано применение ЭДТА в аналитической практике [97, 98] и технологии для отделения из растворов соединений берилля примесей, образующих в этих условиях прочные и хорошо растворимые внутрикомплексные соединения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Teyssedre M., Souchay P. Bull. Soc. Chim. France, No. 11—12, 945 (1951).
2. Souchay P. Bull. Soc. Chim. France, No. 11—12, 143 (1948).
3. Faucherre J. Bull. Soc. Chim. France, No. 2, 260 (1954).
4. Britton H. J. Chem. Soc., 119, 1967 (1921).
5. Rütz M. Z. anorgan. und allgem. Chem., 180, 355 (1929).
6. Тананаев И. В., Дейчман Э. Н. «Изв. АН СССР, Отд. хим. наук», 6, 591, 1 (1947).
7. Тананаев И. В., Щеглова Е. «Ж. анал. хим.», 12, 671 (1957).
8. Newnham J. Research, 11, No. 5 (1958).
9. Duriis T. Microchemie, 35, 477 (1950).
10. Доклад № 319, представленный США на Вторую международную конференцию по мирному использованию атомной энергии. Женева, 1958.
11. Quirk J. and oth. J. Amer. Ceram. Soc., 40, 12, 417 (1957).
12. Duriis T. C. r. Acad. sci., 250, No. 10, 957 (1950).
13. Norton F. J. Amer. Ceram. Soc., 30 (8), 242 (1947).
14. Egawa N., Seifert R. J. Electrochem. Soc., 98, 83 (1951).
15. Kjellgren B. Metal Ind., 68 (20), 385 (1946).
16. Марковский Л., Кондрашова Ю., Капустовский Г. «Ж. общ. хим.», 25, № 6, 1045 (1955).
17. Доклад № 1147, представленный Францией на Вторую международную конференцию по мирному использованию атомной энергии. Женева, 1958.
18. Grossweiner L., Seifert R. J. Amer. Chem. Soc., 74, 270 (1950).
19. Hutchison C., Mal'm J. J. Amer. Chem. Soc., 71, 1338 (1949).
20. Hutchison C., Mal'm J. Am. Pat., 2531143, 1950.
- 20a. Трехсвятский С. Г., Черепанов А. М. Высокоогнеупорные материалы и изделия из окислов. М., ГОНТИ, 1957.
21. Kraus F., Gerlach H. Z. anorgan. und allgem. Chem., 140, 61 (1924).
22. Lundin H. Trans. Amer. Inst. of Chem. Engng, 41 (6), 671 (1945).
23. Puche, Josien. Bull. Soc. Chim. France, 755 (1940).
24. Josien. Bull. Soc. Chim. France, 955 (1940).
25. Бриттон Х. Водородные ионы. Л., Госхимиздат, 1936.
26. Haldar Ch. J. Indian Chem. Soc., 25, 439 (1948).
27. Щеглова Е. «Ж. анал. хим.», № 5, 286 (1955).
28. Решетников Л., Новоселова А., Киркина Д. «Ж. неорганич. хим.», 3 (2), 378 (1958).
29. Taboig G. C. r. Acad. sci., 1959, 180 (1914); Marschall G. C. r. Acad. sci., 75, 2 (1922).
30. Гордон Б., Денисов А. «Укр. хим. ж.», 19, 368 (1953).
31. Фиалков Я., Шаргородский Д. «Ж. общ. хим.», 18 (80), № 10, 1747 (1948).
32. Duval C. и. T. Inorganic Thermogravimetric Analysis, 1953.
33. Шаргородский С., Шор О. «Укр. хим. ж.», 20, 357 (1954).
34. Fricke R. Z. anorgan. und allgem. Chem., 170, 257 (1928).
35. Термодинамические константы неорганических веществ. М., Изд-во АН СССР, 1949.
- 35a. Кубашевский О. и Эванс Э. Термохимия в металлургии. М., Изд. иностр. лит., 1954.
36. Ohataki H., Iamasaki K. Bull. Chem. Soc. Japan, 31, No. 1, 6 (1957).
37. Woigt, Biltz. Z. anorgan. und allgem. Chem., 133, 277 (1924).
38. Лейкина Б. Исследования в области хлористых соединений берилля. Диссертация МГУ, 1945.
39. Блидин В., Гордиенко В., Шалверова О. «Ж. неорганич. хим.», 1 (11), 2623 (1951).
40. Блидин В. «Ж. общ. хим.», 26 (5), 1281 (1956).
41. Спицын В. И. Хлорирование окислов и их смесей с углем. «Тр. ин-та прикл. минерал.», 1931; «Химия редких элементов», 2 (1955).

42. Ч е р е п н е в А. Проблемы хлорирования в области редких и рассеянных элементов. М., Металлургиздат, 1940.
43. Besson J. C. g. Acad. sci. 214, 861 (1942).
- 43а. Б е р е н г а р д А. С., Г л у ш к о в а М. Т. Гиредмет. Сб. науч. тр., ч. I. ГОНТИ, 1959, стр. 60.
44. Schmidt J. M. Ann. Chim. (10), 11 (1929).
- 44а. B g a n d e n b e r g e r E. Schweiz. miner. und petrogr. Mitt., 12, 243 (1932).
45. К и р к и на Д., Новоселова А., Симанов Ю. «Ж. неорганич. хим.», 1, № 125 (1956); Новоселова А., Бреусов О., Киркина Д. Там же, 1, № 12, 2670 (1956).
- 45а. S en se K., St o ne R. J. Chem. Soc., 62, No. 4, 453 (1958).
46. Новоселова А., Левина М., Симанов Ю., Жасмин А. «Ж. общ. хим.», 14, 385 (1914).
- 46а. Новоселова А. «Усп. хим.», XXVIII, 1, 33, 1960.
47. К и р к и на Д., Новоселова А., Симанов Ю. «Докл. АН СССР», 107, 837 (1956); см. также [45].
- 47а. К о л е с о в В. П., Попов М., С к у р а т о в С. М. «Ж. неорганич. хим.», 4, № 6, 1233 (1959).
48. S en se R., S ny der M., C legg J. J. Phys. Chem., 58, No. 2, 223 (1954).
49. R oy D., R oy R., Os b o r n e. J. Amer. Ceram. Soc., 36, 185 (1953). —
50. L e b e a u P. Ann. Chim. Phys., 7, 16, 487 (1899).
51. Т а н а н а е в И. В., Д е й ч м а н Э. Н. «Изв. АН СССР, Отд. хим. наук», № 6, 591 (1947).
- 51а. Т а н а н а е в И. В., Виноградова А. Д. «Ж. неорганич. хим.», 5, № 2, 321 (1960).
52. К л ей н е р К. «Ж. общ. хим.», 21, 18 (1951).
53. Новоселова А. «Ж. общ. хим.», 16, 509 (1946).
54. L i n p e l, H a e n d l e r. J. Phys. Colloid. Ch., 52, 819 (1948).
55. Щеглова Е. Диссертация ИОНХ АН СССР, 1958.
56. H ide K., O'K op n o g D., W a i t E. J. Inorg. and Nucl. Chem., 6, No. 1, 14 (1958).
57. В о р о б ѿ в а О., Новоселова А. «Ж. неорганич. хим.», 1, № 3, 516 (1956).
58. Новоселова А. «Ж. неорганич. хим.», 4, 1206 (1934).
59. Новоселова А., Аверкова М. «Ж. общ. хим.», 9, 1063 (1939).
60. Б о р з е н к о в а М., Новоселова А., Симанов Ю. «Ж. неорганич. хим.», 1, № 9, 2071 (1956).
61. Новоселова А., Т ам м Н., В о р о б ѿ в а О. «Химия редких элементов», 2, 3 (1955).
62. Л е ви на М., Новоселова А. и др. «Ж. неорганич. хим.», 1, № 7, 1638 (1956).
63. М и хеева Л., Новоселова А., Бихтимирров Р. «Ж. неорганич. хим.», 1, № 3, 499 (1956).
64. К и р к и на Д., Новоселова А., Симанов Ю. «Ж. неорганич. хим.», 1, № 1, 125 (1956).
65. Б а ц а н о в а Л., Новоселова А., Симанов Ю. «Ж. неорганич. хим.», 1, № 11, 2638 (1956).
66. D a n i e l H., T s c h e i s c h w i l l L. Z. Kristallogr., 103 (A), 180 (1941); 104 (A), 132 (1942).
67. M a g i n p a s C. Ann. Chem. Phys., 40, 40 (1873).
68. Thilo E., Schroe der H. Z. Phys. Chem., 197 (1—2), 39 (1951).
69. R a y N. Z. anorgan. und allgem. Chem., 201, 289 (1931); 205, 257 (1932); 206, 209 (1932); 227, 32 (1936); 227, 103 (1936); 241, 165 (1936).
70. S a r k a r, R a y. Nature, 74, 481 (1929).
71. Se idell A. Solubilities of Inorganic and Metalorganic Compounds, III, v. 1. N. Y., 1940.
72. В а ц е г, В гиппег. Helv. Chim. Acta, 17, 959 (1934).
73. Я рем ба ш Я. «Ж. физ. хим.», 26, 1244 (1952).
74. А вдеев И. В. Pogg. Ann., 56, 101 (1842).
75. С и м а н о в Ю., С м и р н о в Н. «Ж. физ. хим.», 29, 287 (1955).
76. Т а н а н а е в И. В., Д е й ч м а н Э. Н. «Изв. АН СССР, Отд. хим. наук», 2, 144 (1959); 1, 26 (1951).
77. Н о в о с е л о в а А. «Ж. общ. хим.», 4—5, 509 (1946).
78. К л ей н е р К. «Ж. общ. хим.», 10, 1747 (1951).
79. G h o s h A., R a y A. Analyt. Chim. Acta, 14, 112 (1956).
80. D u t t a R., S e n G u p t a A. J. Indian Chem. Soc., 33, 146 (1956).
81. V e n t u r e l l o. Atti Accad. sci. Torino., Cl. sci. fis., mat. e natur., 76, 1, 556 (1941).
82. R o y R., O s b o r n E., C o u n t s E. J. Amer. Ceram. Soc., 36, No. 1, 12 (1953).
83. Б р е у с о в О. Исследование BeF₂ и некоторых фторобериллатов. Диссертация МГУ, 1958.
84. Е в стю х и н А. Металлургия и металловедение чистых металлов. «Тр. МИФИ», 1, М., 1959.
85. M a l l e t M., D u r b i n E., U d y M., V a u h a n D. J. Electrochem. Soc., 101 (6), 218 (1954).
86. S e k i, M o p o t a m i, S h i k a r a. Nature, 158, 225 (1949).
87. Семененко К., Симанов Ю., Новоселова А. «Вестн. Моск. ун-та», 2, 61 (1954).
88. W a t a n a b e, S a i t o. Nature, 158, 227 (1949).
89. Н е п д и с H., H a r d t H. Z. anorgan. und allgem. Chem., 286, No. 5—6, 267 (1956).
90. B e s s o n J., H a r d t H. Bull. Soc. Chim. France, No. 3—4 (1952); Z. anorgan. und allgem. Chem., 277, 198 (1954).
91. М атериа лы Междунраодной конференции по мирному использованию атомной энергии. Женева, 1955. Т. 8—Технология производства материалов, используемых в атомной промышленности. Доклад № 1015 (Бразилия). М., Металлургиздат, 1958.
92. Доклад № 346 (Франция). Там же.
93. Т у р о в а Н., Новоселова А., Семененко К. «Ж. неорганич. хим.», 1, № 11, 2567 (1956).
94. А л и м а р и н И. П., Г и б а л о И. В. «Вестн. Моск. ун-та», № 5, 55 (1956).
95. A d a m J., B o o t h E., S t r i k l a n d J. Analyt. Chem. Acta, 6, 462 (1952).
96. S i l b e r g R. Ann. Chim., 7, 182 (1952).
97. Г о р ю ш и н а В. Г. «Заводская лаборатория», № 2, 1948 (1955).
98. N a d k a g n i M., V a r d e M., A t h a b a l e V. Analyt. Chem. Acta, 16, No. 5, 421 (1957).

Глава IV

ПРОМЫШЛЕННЫЕ МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ СОЕДИНЕНИЙ БЕРИЛЛИЯ

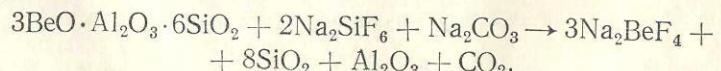
1. ВСКРЫТИЕ БЕРИЛЛА И ПОЛУЧЕНИЕ ТЕХНИЧЕСКОЙ ГИДРООКИСИ БЕРИЛЛИЯ

Более ранними и широко используемыми в настоящее время в промышленности являются различные варианты способа вскрытия берила, предложенного Копо [1], который установил, что при сплавлении или спекании берила с кремнефтористым натрием (около 800° С) происходит образование растворимого фторбериллата натрия; алюминий и железо образуют труднорастворимые криолиты, а кремнезем не вступает в реакцию. Берилий выщелачивается водой и из раствора едким натром осаждается техническая гидроокись берилия.

Дальнейшее усовершенствование фторидного процесса было предложено в 1928 г. сотрудниками фирмы «Сименс» [2]. Они нашли, что фторирование берила кремнефтористым натрием протекает с более высоким извлечением берилия в растворимую форму, если вести процесс ниже температуры плавления шихты [650—700° С]; при этом образуется рыхлый спек, легко измельчаемый до необходимой крупности. Применение выщелачивания холодной водой снизило переход в раствор фторидов примесей.

Ввиду того, что до половины 30-х годов последней стадией процесса на заводе фирмы «Сименс» был электролиз фторидов при высокой температуре (окись берилия имела ограниченное применение), раствор фторида берилия обрабатывали известью; в осадок выделялась смесь гидроокиси берилия и фтористого кальция. Свежеосажденную смесь обрабатывали плавиковой кислотой, раствор фильтровали и упаривали на воздухе досуха; получалась фторокись берилия состава 2BeO·5BeF₂.

В 1933 г. Клафлин [3] предложил заменять часть кремнефтористого натрия в шихте содой, считая, что реакция идет по уравнению



При этом на 1 г BeO требуется 5,02 г Na₂SiF₆ и 1,41 г Na₂CO₃.

Автор патента отмечает неточность этого уравнения: практически около 1/3 введенного в реакцию Na₂SiF₆ расходуется на связывание алюминия, а также кальция и магния, входящих в состав слюды, которая почти всегда сопутствует берилию.

Новоселова и сотр. [4] детально исследовали реакцию взаимодействия окиси берилия с четырехфтористым кремнием и кремнефтористым натрием и нашли, что присутствие фтористого натрия является необходимым условием для фторирования BeO: в отсутствие NaF фторирование окиси берилия при помощи SiF₄ давало меньше 1% BeF₂, а при молярном соотношении Na₂SiF₆: BeO = 1 : 1 в закрытом сосуде реакция проходила до конца с образованием Na₂BeF₄ и NaBeF₃.

В СССР фторидный способ получения гидроокиси берилия был использован в промышленном масштабе уже в 1932 г. [5]. Бериловый концентрат, содержащий около 10% BeO и измельченный до —0,074 мм, смешивали в сухом виде с кремнефтористым натрием в весовом отношении 1 : 1 и спекали при 700—750° С в муфельной печи с периодическим перемешиванием. Спек выгружали в вагонетки, охлаждали и после измельчения двукратно выщелачивали горячей водой при отношении T : Ж = 1 : 7.

Из раствора, нагретого до 80—90° С фракционным добавлением 20%-ного раствора едкого натра, осаждали гидроокись берилия.

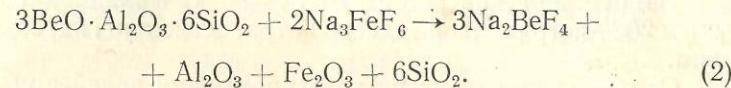
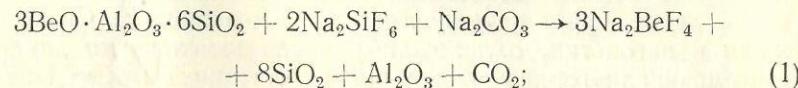
Осадок гидроокиси два раза промывали водой при 80—90° С, фильтровали на барабанном вакуум-фильтре и высушивали для использования в качестве готового продукта или растворяли в плавиковой кислоте для получения фторокиси берилия, служившей исходным материалом для получения металла электролизом.

Аналогичный метод с 1932 г. и до настоящего времени использует завод фирмы «Берилиум Корпорейшн» [6, 7]. В отличие от описанного метода шихту составляют из берила, кремнефтористого натрия и железного криолита, получаемого при утилизации фтора из сбросных растворов после осаждения гидроокиси берилия. Лабораторные исследования режима процесса, проведенные на этом заводе, показали, что оптимальная температура спекания такой шихты равна 700° С. При меньшей температуре реакция не проходила до конца и увеличивалось содержание берилия в нерастворимом остатке; при более высокой температуре начиналось плавление спека, также снижавшее выход берилия.

Перед спеканием шихту брикетировали. Исследование скорости установления необходимой температуры в центре брикетов при разном их диаметре показало, что для производства следует рекомендовать температуру спекания 750° С; при более низкой температуре не только ухудшалось извлечение берилия, но и повышалось загрязнение продукции кремнем, так как непрореагировавший кремнефтористый натрий переходил в раствор при выщелачивании.

На заводе фирмы «Бериллиум Корпорейшн» берилл, содержащий 8—12,5% BeO, измельчают на щековой дробилке до средней крупности 15 мм и затем до 0,074 мм (90—98%) в мельнице мокрого помола, работающей в замкнутом цикле со спиральным классификатором; слив осветляют на барабанном фильтре. Кек с фильтра смешивают в мельнице-смесителе с фторирующими реагентами — 60% железного криолита (Na_3FeF_6) в виде пасты и 40% сухого кремнефтористого натрия; в шихту добавляют также соду в количестве 16—25% от теоретически необходимого для образования бериллата натрия. Полученную пасту брикетируют; средний размер брикета составляет $200 \times 63 \times 75$ мм.

Сушку брикетов и спекание производят в туннельной печи, через которую проходят вагонетки с огнеупорной футеровкой верхней части. Время выдержки спека при 750°C составляет 2 ч. Около 90% берилля, содержащегося в концентрате, образует при этом воднорастворимый фторбериллат натрия по реакциям:



Спек охлаждают, дробят до крупности около 18 мм, затем измельчают мокрым способом в шаровой мельнице до —0,074 мм (98%) и направляют на выщелачивание (трехкратная декантация), после чего остаток отделяют на вращающемся фильтре и промывают до тех пор, пока содержание берилля в нем не достигнет допускаемого уровня (0,3% воднорастворимого берилля).

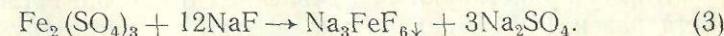
Выщелачивание ведут при комнатной температуре; нагревание или загрузка горячего спека в раствор не практикуется, так как переход берилля в раствор ускоряется незначительно, а растворимость кремния сильно растет. В растворе от первого выщелачивания содержание окиси берилля составляет 3—5 г/л, от второго — 2—3 г/л и от третьего — 0,5—1,5 г/л. Все три раствора обрабатывают вместе 50%-ным едким натром.

Для получения хорошо фильтрующегося осадка к части раствора (около 20% разовой загрузки) добавляют все количество NaOH , необходимое для осаждения берилля из данного объема, доводят до кипения и вливают новые порции раствора фторбериллата натрия, поддерживая ту же температуру.

После промывки горячей водой на рамном фильтр-прессе гидроокись берилля сушат и затем прокаливают во вращающейся газовой печи с наружным обогревом. Полная дегидратация продукта происходит при 400°C . Практически в печи поддерживают более высокую температуру (850°C), чтобы получить менее пыля-

щий продукт. Время сушки — 20 мин; окись берилля содержит меньше 3% влаги.

Раствор от осаждения гидроокиси берилля, содержащий фтористый натрий, подкисляют серной кислотой до $\text{pH} = 4$ и в него при перемешивании медленно вливают теплый 30%-ный раствор основного сурнокислого железа для получения Na_3FeF_6 по реакции



Железный криолит при этом осаждается в хорошо фильтруемой форме; после фильтрования он поступает на составление шихты. Простота процесса и отсутствие агрессивной среды позволяют использовать на всех операциях аппаратуру из железа и дерева. Фазового аналитического контроля в схеме не требуется.

Технологическая схема приведена на рис. 16. Согласно опубликованному в 1958 г. сообщению, процесс полностью автоматизирован [8].

Одним из вариантов фторидного способа является выщелачивание продукта спекания берилла с Na_2SiF_6 концентрированным раствором кремнефтористого аммония с получением раствора фторбериллата аммония. Этот способ запатентован в США [9].

В Англии для производства берилля на заводе «Милфорд Хавен» принятая почти такая же схема, как в США [10]: исходный концентрат берилла дробят до размера ореха и тонко измельчают в мельнице сухого помола с резиновой футеровкой производительностью 600 кг/ч. Ситовый анализ продукта дал следующие результаты:

меш	мм	%
+100	+ 0,15	3
-100 +150	-0,15 + 0,10	18
-150 + 200	-0,10 + 0,074	20
-200 + 300	-0,074 до 0,05	21
-300	-0,05	38

Отбор проб механизирован.

Берилл смешивают с кремнефтористым натрием; в шихту добавляют соду для улучшения связывания массы при брикетировании и уменьшения потери SiF_4 при спекании [реакция (1), см. выше]. Типовую шихту составляют в весовом отношении: одна часть берилла на 0,78 части Na_2SiF_6 и 0,09 части Na_2CO_3 , для смачивания добавляют воду.

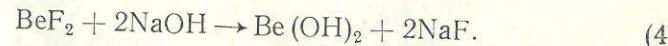
Шихту брикетируют под давлением около 0,8 $\text{t}/\text{см}^2$; вес брикета равен 1 кг. Брикеты укладывают на вагонетку по 56 шт. тремя слоями, суживающимися кверху для большей равномерности распределения температуры.

Обжиг проводят в нефтяной туннельной печи; каждые 45 мин подается новая вагонетка. Из 21 вагонетки восемь одновременно находятся в центральной зоне с температурой свода печи 780° С, остальные — в зонах подогрева или охлаждения. Такой режим работы обеспечивает постепенность нагревания брикетов, необходимую для сохранения их прочности при обжиге. Перегрев выше 800° С недопустим, так как шихта сплавляется и бериллий образует труднорасторвимые соединения.

Охлажденные брикеты сбрасывают в дробилку, спек дробят до крупности гороха, затем измельчают в мокрой шаровой мельнице с водой или оборотными растворами и пульпу передают в чаны с подъемными мешалками (около 650 кг пульпы). Железо окисляют перманганатом калия и перекисью водорода, после чего пульпа поступает на фильтры с рамами из нержавеющей стали и бумажным фильтр-полотном, защищенным нейлоновыми мешками.

Фильтрат, содержащий 13 г/л BeO , разбавляют в два раза и направляют на осаждение гидроокиси; кек отмывают противотоком от захваченного раствора и вывозят для захоронения в глубокие траншеи, чтобы избежать вредного воздействия бериллия на здоровье проживающего поблизости населения.

Гидроокись бериллия осаждают едким натром или маточником от разложения бериллата натрия (см. ниже). В чан с раствором фторида бериллия, содержащим 6,5—7,5 г BeO на 1 л, при сильном перемешивании вводят сразу 90% едкого натра от расхода, рассчитанного по реакции



Затем раствор постепенно доводят до $\text{pH} = 11,3 \div 11,6$; если добавлен избыток щелочи, приливают раствор фторида бериллия и продолжают перемешивание. Гидроокись, полученная в этой операции, загрязнена железом, кремнием и фтористым натрием и может быть использована без очистки только в металлургии (получение лигатур бериллия) или керамике. Типовое содержание примесей в гидроокиси следующее: 0,2—1,2% SiO_2 ; 0,5—1% Na_2O ; 0,6—1% F; до 0,017% Fe; до 0,013% Mn; до 0,03% Li. После прокаливания при высокой температуре содержание летучих примесей существенно снижается [11].

Фторидная схема, основанная на процессе Копо, осваивается также в Индии [12]. На опытной установке измельченный до $-0,10 \text{ mm}$ берилл смешивают в шаровой мельнице с кремнефтористым натрием в отношении 1 : 1; смесь увлажняют и брикетируют. Брикеты весом от 200 до 400 г сушат на воздухе и затем спекают в электрической муфельной печи при 700° С. Процесс спекания проводят до прекращения выделения газов (около 4 ч).

После охлаждения спек измельчают до такой же крупности, как исходная руда, и выщелачивают водой в отношении $T : J = 1 : 10 \div 12$ в железном чане с мешалкой. Раствор отделяют от осадка декантацией и перекачивают в другой чан, где происходит окисление железа и отстаивание тонкой взвеси спека.

Осветленный раствор декантируют; к нему добавляют концентрированный раствор едкого натра до тех пор, пока осадок, выпавший в начале операции, полностью растворится. В результате нагревания до 95° С при энергичном перемешивании осаждается гидроокись бериллия. По-видимому, гидроокись получается в α -форме, так как она легко отстаивается как после осаждения, так и после промывок водой, проводимых до исчезновения реакции на ионы фтора и SO_4^{2-} .

Отмытый осадок после декантации промывных вод поступает на рамный фильтр-пресс; для фильтрования используют брезентовую плотную ткань, предварительно обработанную горячим раствором соды с мылом и отмытую водой. Осадок с фильтр-пресса размешивают с водой в свинцовом чане со змеевиком для охлаждения и в пульпу вводят 92%-ную серную кислоту для перевода бериллия в сульфат. Нерастворимый остаток отфильтровывают, и из разбавленного водой раствора путем пропускания газообразного аммиака при охлаждении осаждают гидроокись бериллия. Пульпу тщательно отмывают водой (до исчезновения реакции на фтор и сульфаты) и направляют на фильтр-пресс, где осадок снова подвергают промывке.

Гидроокись бериллия сушат на алюминиевых противнях при 150° С, измельчают и прокаливают при 900—1000° С. Продукт содержит 97,7% BeO , 1,2% SiO_2 , 0,7% R_2O_3 , 0,18% сульфата (на Na_2SO_4), 0,27% фторида (на NaF). В балансовом опыте извлечение составило 83,2%; в среднем по ряду опытов извлечение колеблется в пределах 75—78%. Содержание BeO в продукте равно 94—96%.

Метод вскрытия берилла спеканием с кремнефтористым натрием применяют до настоящего времени во Франции [13]. Фирма «Пещини», выпускающая окись бериллия по заданиям Комиссариата атомной энергии, пользуется этим процессом с 1933 г. Получаемый технический продукт, прокаленный при 1000° С, содержит 98% BeO и примеси фтора, натрия, кремния, железа, марганца, алюминия. Очистка этого продукта для получения окиси бериллия, удовлетворяющей требованиям ядерной техники, будет описана ниже.

Один из вариантов фторидного вскрытия берилла был разработан в Италии (так называемый процесс Саппи). Тонко измельченный берилл спекали с кислым фтористым натрием при 600—800° С. Спек измельчали до такой же крупности, как исходная руда, и выщелачивали водой; из раствора после отделения гидроокиси железа едким натром осаждали гидроокись берилля, поступавшую в дальнейшем на получение безводного BeF_2 путем сухого фторирования фтористым аммонием [14]. Широкого промышленного применения метод не получил.

Был предложен также ряд методов газового фторирования берилла: четырехфтористым кремнием в присутствии фтористого натрия при 500—1000° С [15], фтористым водородом при 500—600° С [16], бифторидом аммония [17], фтористым водородом в присутствии 5%-ного бифторида щелочного металла-катализатора [18]. Ни один из этих методов не был применен в производстве вследствие дороговизны реагентов и сложности аппаратурного оформления; однако газовое фторирование при подборе соответствующей аппаратуры может оказаться перспективным, так как оно протекает при сравнительно низкой температуре и с высоким использованием фторагента.

В 1953 г. были опубликованы лабораторные данные о получении гидроокиси берилля из растворов фторбериллата натрия электролизом [19]. Заводской раствор, содержащий 1,66 г берилля на 1 л при $\text{pH} = 7,45$, подвергали электролизу с графитовыми электродами. Анод находился в тигле-диафрагме из неглазурованного фарфора; анодитом служил 5%-ный раствор хлористого натрия или хлористого калия или соды, а в некоторых опытах — 1%-ный раствор едкого натра. Щелочные растворы были удобнее благодаря отсутствию хлора.

В оптимальных условиях при катодной плотности тока 0,0345 a/cm^2 электролиз с непрерывным перемешиванием позволял получить гидроокись берилля с извлечением 94,6%; выход по току составлял 96%. В опытах с нагреванием до 30—50° С гидроокись берилля выделялась в кристаллической пескообразной форме, чрезвычайно легко фильтрующейся. Добавка в католит другого электролита, например NaCl , не дала существенного снижения расхода энергии или повышения выхода продукта; напряжение на ванне снижалось с 11,6 до 9,2 в. Хотя этот способ был проверен только в лабораторном масштабе, он может представить интерес для производства, так как позволяет устраниć введение в раствор примесей с осадителем.

Наряду с фторидными промышленное применение имеют и сульфатные методы вскрытия берилла. Одна из таких схем используется на американском заводе фирмы «Браш Бериллиум Компани» [6, 7].

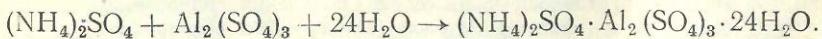
Известно, что берилловый концентрат, расплавленный с флюсами или без них и вылитый в холодную воду, образует стекло-видную массу, способную активно реагировать с серной кислотой.

Американский завод производит плавление берилла без флюса в дуговой электропечи при температуре около 1700° С. Расплавленную массу выливают в быстрапроточную воду, чтобы обеспечить получение более мелких агломератов; застывшие куски диаметром более 12,5 мм отсеивают и возвращают в печь, так как в условиях замедленного охлаждения они рекристаллизуются и медленно реагируют с серной кислотой в следующей операции.

Застывший плав вскрывается серной кислотой всего на 50—60 %. Чтобы повысить активность окиси берилля, гранулированный плав прогревают в газовой вращающейся печи до 900°, это обеспечивает переход берилля в растворимую форму на 90 %. После термической обработки гранулированный плав измельчают до $—74 \text{ мк}$. Измельчение ведется в шаровой мельнице, работающей в замкнутом цикле с пневматическим классификатором; мокре измельчение не применяют, чтобы в последующей операции не разбавлялась серная кислота. Концентрат отвешивают порциями и смешивают в железном аппарате с 93%-ной серной кислотой, подаваемой в стехиометрическом количестве по расчету на содержание берилля и алюминия. Однородная пульпа поступает тонкой струей в обогреваемый газом до 250—300° С стальной барабан. Попадая на его горячие стенки, продукт реагирует почти мгновенно; полнота сульфатизации достигает 93—95 %. Отходящие газы пропускают сначала через циклон, где оседают тонкие частицы унесенной пыли, а затем через скруббер с насадкой, где SO_2 и SO_3 поглощаются маточником от осаждения гидроокиси берилля (см. ниже).

Сульфатный продукт выщелачивают водой по принципу противотока; кек отделяют на непрерывно действующей центрифуге Берда, дважды репульпируют и центрифицируют, что обеспечивает перевод берилля в раствор на 99 %.

1N по серной кислоте раствор, содержащий в литре 13 г берилля, 15 г алюминия, 2 г железа, 0,1 г кремния, непрерывно и автоматически смешивается с NH_4OH в количестве, эквивалентном содержанию алюминия, для прохождения реакций:



Пульпа квасцев непрерывно поступает в кристаллизатор, охлаждаемый до 20° С; при этом удаляется около 75 % алюминия. Квасцы отделяют и промывают на центрифуге Берда. Раствор из центрифуги подают непрерывным потоком через расходомеры в чан из нержавеющей стали, снабженный водяным охлаждением, чтобы избежать осаждения гидроокиси берилля в β -форме. Туда же подают слабый щелочной раствор комплексообразователя (например, ЭДТА) до установления щелочности 1,5 N. Образующийся раствор бериллата натрия непрерывно поступает в гидролизатор, где доводится до кипения с целью выделения

α -формы гидроокиси берилля; пульпу гидроокиси отжимают и промывают на центрифуге Берда.

Около 7% гидроокиси берилля (наиболее тонкие частицы) проходит через центрифугу с раствором и улавливается на свечных фильтрах, после чего возвращается на стадию кристаллизации квасцов. Выход берилля на этой операции составляет обычно 97%. Необходимо избегать избытка едкого натра, так как гидро-

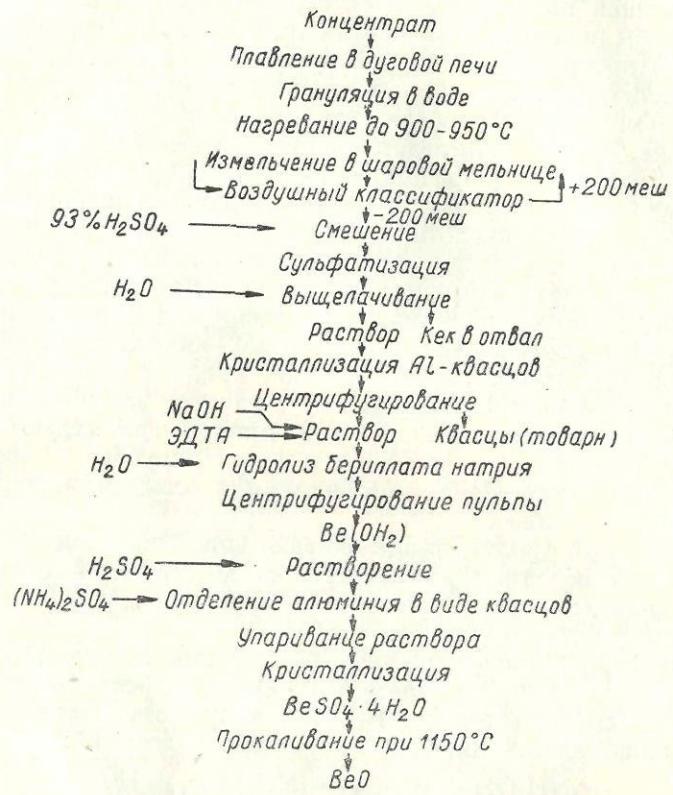


Рис. 17. Технологическая схема получения гидроокиси берилля сульфатным методом (завод фирмы «Браш Бериллиум»).

окись берилля несколько растворима в нем; для контроля щелочности применяются самопищащие приборы.

Технологическая схема показана на рис. 17.

Гидроокись берилля, выгружаемая из центрифуги, содержит 5-15% влаги и примеси в следующих количествах: 0,05% железа, 0,15% алюминия, 0,05% кремния и 0,15% натрия по отношению к BeO. Для применения в металлургии гидроокись прокаливают при 800°C, а для использования в ядерной технике подвергают дополнительной очистке.

В тех случаях, когда не предъявляется высоких требований к содержанию в гидроокиси тяжелых металлов, кроме железа, раствор сульфата берилля после кристаллизации квасцов может быть очищен экстракцией роданидного комплекса железа трибуттилфосфатом. Этот процесс проверен в США на непрерывно действующей опытной установке, но, по-видимому, еще не внедрен в производство.

Необходимо отметить принципиально новый метод сульфатного вскрытия руды, используемый бразильской фирмой «Про Берил» на строящемся заводе. Берилл сплавляют с доломитом и медленно охлаждают. При этом окись берилля кристаллизуется в шлаке и остается менее реакционноспособной, чем примеси. Примеси выщелачиваются серной кислотой [16].

Такой способ получения окиси берилля был впервые описан в 1953 г. [20]. Согласно патенту, одна весовая часть берилла сплавлялась с двумя весовыми частями доломита или другого основания в течение 2 ч при температуре около 1500°C. Отношение основания к SiO₂ должно тщательно регулироваться для полноты последующего выделения BeO. Плав охлаждали примерно до 1100°C со скоростью около 175°C/ч. После полного охлаждения проводили дробление и измельчение до —0,15 мм; измельченный материал разбавляли водой до 5% твердого и добавляли кислоту в количестве 1,22 моль-экв на 100 г плава (pH < 3). Остаток от выщелачивания представлял собой окись берилля чистотой 96—99% BeO. Извлечение достигало 89%. Отмечается отсутствие вредности процесса, так как в нем исключены пылящие операции и соприкосновение с растворами солей берилля.

Предложен также ряд методов щелочного вскрытия берилла: нагревание с раствором едкого натра в автоклаве при давлении 10 atm [21]; плавление берилла со щелочами при 800—1200°C, выщелачивание алюминия и железа слабой соляной кислотой и затем окись берилля — крепкой серной кислотой [22]; обработка тонко измельченного берилла концентрированным раствором едкого натра при 160—400°C и перемешивании в течение нескольких часов с последующими водным и сернокислотным выщелачиванием [23]. В более позднем патенте [24] предложено выщелачивать берилл при 175—185°C большим избытком концентрированного (50—75%) едкого натра, гидролизовать раствор водой, выщелачивать осадок бикарбонатом натрия и выделять гидроокись берилля разбавлением и кипячением раствора. Едкий натр после очистки известью от кремния и карбонатов выпаривают и возвращают в процесс.

Есть указания на возможность применения обработки берилла щелочами при более высокой температуре. В одном из американских патентов [25] описано плавление берилла с кальцинированной содой, грануляция и сернокислотное выщелачивание. Добавлением к полученному раствору избытка едкого натра получают бериллат и алюминат натрия; при гидролизе их в осадок выде-

ляется гидроокись берилля. Адамоли [26] патентует спекание измельченного берилла с содой и обработку спека известковым молоком при кипячении для отделения силиката кальция. Образовавшийся раствор карбоната натрия насыщают углекислотой для получения бикарбоната, используемого для растворения гидроокиси берилля. Согласно патенту, извлечение берилля составляет 92 %.

Позднее тот же автор [27] предлагает проводить спекание берилла с известью при 1000—1200° С в течение 4—6 ч, затем выщелачивание кипящим едким натром (плотностью 36° Б). Пульпу насыщают углекислотой; этим достигается отделение кремнезема, алюминия и кальция. Из фильтрата кипячением выделяют основной карбонат берилля; раствор обрабатывают известью и возвращают на выщелачивание.

Вскрытие берилла сплавлением с содой в настоящее время не применяется в производстве, но может представлять некоторый интерес. Осборн [28] детально изучил факторы, влияющие на перевод берилля в растворимое состояние при плавлении берилла с содой: температуру, длительность плавления и отношение соды к бериллу в шихте (от 2- до 10-кратного). Берилл измельчался до —0,10 мм и смешивался с содой ч. д. а.; после сплавления при 870° С и охлаждения проводилось выщелачивание серной и хлорной кислотой и раствор анализировали.

Установлено, что оптимальное отношение соды к бериллу равно 2 : 1, больший избыток соды понижает выход, так как вызывает образование α-гидроокиси берилля, плохо растворимой в кислоте и теряющейся с SiO_2 при фильтровании растворов от выщелачивания плава. Увеличение длительности нагревания более чем до 1 ч не давало повышения вскрытия.

В особую группу необходимо выделить ряд методов вскрытия берилла наиболее дешевыми природными реагентами. О применении их в производстве сведений нет, но они представляют большой интерес для исследований. Бакли [29] в диссертационной работе исследовал плавление берилла с щелочным сульфатом и углем. При 1000° С и весовом отношении берилла к сульфату натрия и углю в шихте, равному 1 : 1, 2 : 0,43, получается удовлетворительное вскрытие концентрата.

Плав обрабатывают разбавленной серной кислотой (1 : 2); после 15-минутной выдержки 99 % кремния выделяется в осадок. Сульфиды в растворе разрушаются продувкой воздуха.

Несколько раньше Дольх [30] исследовал плавление в дуговой печи алюмосиликата с пиритом и углем и установил, что для перевода алюминия в сульфид необходимо иметь в шихте достаточно пирита и угля, чтобы перевести весь кремний в сульфид SiS_2 или субсульфит SiS и отогнать его или связать в ферросилиций. Образующийся при плавлении шлак почти свободен от кремния и содержит смесь Al_2O_3 и Al_2S_3 , легко разлагаемую кислотой.

Поскольку поведение берилля в этих условиях аналогично алюминию, при таком методе вскрытия берилла будут получаться растворы соединений обоих металлов.

В то время когда данный метод разрабатывался, он не представлял практического интереса, так как не было известно достаточно простых и рентабельных методов разделения берилля и алюминия. Однако в будущем он может быть использован для промышленности, особенно при большом увеличении масштаба производства технического берилля или его соединений.

2. МЕТОДЫ ОЧИСТКИ ГИДРООКИСИ БЕРИЛЛИЯ ДО ЯДЕРНОЙ ЧИСТОТЫ

Для очистки гидроокиси берилля был предложен ряд способов, основанных на растворении свежеосажденной гидроокиси в бикарбонате натрия [31] или карбонате аммония [32].

В первом случае из раствора сульфата берилля, нагретого до 60° С, добавлением соды (не более 16—17 г/л) осаждали гидроокись берилля; прозрачный раствор сульфата натрия декантировали, в пульпу добавляли раствор бикарбоната натрия, содержащий 16—20-кратное количество NaHCO_3 по отношению к BeO . Избыточная бикарбонатность пульпы должна составлять около 130 г/л. Для полноты реакции необходима 6—7-часовая выдержка, после чего пульпу фильтруют, осадок промывают и фильтрат с промывными водами заливают в большой объем кипящей воды. Выделившуюся гидроокись фильтруют и промывают; содовый раствор возвращают на осаждение гидроокиси (см. выше), гидроокись обрабатывают кислотой до нейтрализации щелочи или кипящим раствором сульфата аммония для удаления сорбированных натриевых солей. Переосажденная гидроокись содержала 84,5 % BeO , 0,89 % SiO_2 , 0,23 % Al_2O_3 , 0,11 % Fe_2O_3 (разность до 100 % — щелочи и вода). Недостаток этого метода — большой расход бикарбоната натрия и неоправданный расход кислоты на нейтрализацию избыточной щелочности. Однако данный метод может получить технологическое значение, если вместо бикарбоната использовать полупродукты производства соды.

Более перспективна очистка гидроокиси растворением в карбонате аммония, позволяющая отделить ряд примесей. Описываемый Лундиным [32] процесс заключается в осаждении гидроокиси берилля аммиаком из сульфатного раствора и непосредственном растворении ее в избытке карбоната аммония (без фильтрования). Если на растворение поступает техническая гидроокись берилля, то весовое отношение $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$: BeO должно составлять около 6 : 1 и концентрация карбоната аммония — 60 г/л. Если карбонатом аммония обрабатывают окислы берилля, алюминия и примесей, осажденные из раствора, то отношение $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$: BeO не должно быть менее 15 : 1.

Оптимальная температура карбонатной обработки около 50° С. При более высокой температуре карбонат аммония заметно разлагается, а при более низкой — увеличивается продолжительность растворения гидроокиси:

T, °C	Время полного растворения гидроокиси бериллия, ч
5—10	10,5
17—20	3—25
42—45	0,66

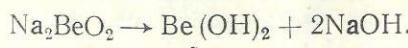
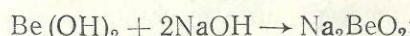
На растворимость гидроокиси бериллия сильно влияет ее старение. Для полноты удаления железа и марганца в пульпу добавляют окислитель — персульфат аммония, и она оставляется на отстаивание в течение нескольких часов с целью осаждения коллоидальных частиц примесей. При кипячении фильтрата в осадок выделяется основной карбонат бериллия, а аммиак и углекислота улавливаются и возвращаются в процесс.

Такой метод применяют для очистки окиси бериллия, полученной фторидным методом и используемой в производстве люминофоров. Лундин приводит примерный анализ очищенной окиси бериллия: 96 % Be; 0,0017 % Fe; 0,000 % Mn; 0,000 % Co; Na не обнаружен; 0,05 % Al₂O₃; 1,3 % SiO₂; 2,36 % H₂O.

Для получения окиси бериллия, удовлетворяющей требованиям ядерной техники, необходимы другие методы очистки. Завод фирмы «Браш Бериллиум» очищает гидроокись бериллия, проводя растворение ее в серной кислоте и повторную кристаллизацию алюмоаммиачных квасцов с добавлением избытка сульфата аммония; затем кристаллизует очень чистый сульфат бериллия, который загрязнен только небольшим количеством щелочных металлов. Сульфат прокаливают при 1150° С до окиси бериллия [6, 7]. Типовое содержание примесей следующее (% к BeO):

Al	0,05	Mg	0,4
Fe	0,008	Ca	0,2
Si	0,03	Ni	0,01
Mn	0,04	Pb	0,0005
Cu	0,0001	B	< 0,0001
Na	0,02		
Сумма примесей			1,0

Английский завод «Милфорд Хавен» ограничивается очисткой технической гидроокиси повторным растворением ее в едком натре и гидролизом бериллата натрия [10] по реакциям



Растворение проводят в концентрированной щелочи при нагревании до 50° С; осадок гидроокиси железа отделяют на фильтре с найлоновой тканью. Фильтрат поступает в баки из нержавеющей стали с наружным обогревом и мешалками; баки имеют выпускные отверстия на разных уровнях, позволяющие декантировать осветленный объем жидкости.

Раствор бериллата натрия в течение одного-двух часов нагревают и выдерживают один час при температуре, близкой к кипению; после этого прекращают перемешивание и быстро отстоявшийся маточник сливают для использования на осаждение технической гидроокиси. Оставшуюся пульпу разбавляют до первоначального объема деминерализованной водой с добавлением небольшого количества хлористого аммония (для устранения пептизации). Дважды промытую репульпацией гидроокись отмывают в дальнейшем на фильтре из нержавеющей стали до полного удаления NaOH. После сушки гидроокись содержит 30 % влаги. Состав ее следующий (% к BeO):

B	6·10 ⁻⁵	Pb	1,5·10 ⁻³
Cd	8·10 ⁻⁵	Na	1,4
Li	2,5·10 ⁻²	Al	5,5·10 ⁻²
Ti	5,5·10 ⁻³	Ca	8·10 ⁻²
Ni	3·10 ⁻⁴	Cu	8·10 ⁻⁴
Cr	8·10 ⁻⁴	Si	3,3·10 ⁻¹
Mn	8,5·10 ⁻³	Fe	1,4·10 ⁻²

Железные кеки, отделившиеся при обработке едким натром в виде водной пульпы, перемешивают воздухом с нагреванием острым паром до 90° С; затем добавляют серную кислоту до pH = 2, при котором Fe(OH)₃ остается нерастворимым, а Be(OH)₂ переходит в сульфат. Кеки собирают в отстойник и периодически сбрасывают в отвал; из щелочных промывных вод осаждают гидроокись бериллия отстаиванием в течение суток при pH = 11,3 ÷ 11,6.

Более тщательную очистку технической гидроокиси проводят французский завод фирмы «Пещини» [13], использующий для этого многократную перекристаллизацию сульфата. Технический продукт растворяют в смеси разбавленной серной кислоты с маточниками от предыдущей кристаллизации сульфата. Раствор, содержащий 400 г BeSO₄ и несколько граммов свободной серной кислоты в 1 л, нагревают до 105° С для перевода кремниевой кислоты в нерастворимую форму. Присутствие фтора, способного связать SiO₂ в комплекс, не мешает операции: часть H₂SiF₆ отгоняется при упаривании, а часть удерживается в растворе при кристаллизации.

Раствор разбавляют до 35 г BeO в 1 л и насыщают сероводородом; сульфиды отфильтровывают вместе с SiO₂. Избыток сероводорода вытесняют барботированием воздуха; железо окисляют продуванием хлора и затем осаждают добавлением аммиака

до pH = 4,5 вместе с частью Al(OH)₃. Из отфильтрованного раствора осаждают газообразным аммиаком гидроокись берилля, отделяя при этом примеси кальция, магния, меди, натрия и других элементов.

Влажную гидроокись растворяют в концентрированной серной кислоте, упаривают раствор до температуры кипения 110° С и добавляют серную кислоту до свободной кислотности 20 г/л. Охлаждение с перемешиванием и внесение затравки облегчают кристаллизацию сульфата берилля. Маточники и промывные воды используют в первых стадиях процесса.

Кристаллы сульфата берилля растворяют в воде; из отфильтрованного раствора гидроокись берилля осаждают барботированием газообразного аммиака, фильтруют на вакуум-фильтре и промывают водой. После прокаливания при 1000° С окись берилля содержит 99,95% BeO и примеси: железа, алюминия; кремния — менее 1·10⁻⁴%, бора — менее 3·10⁻⁴%.

Контроль всего процесса и качества продукта осуществляют методами спектрального анализа, причем для определений все промежуточные продукты переводят в окись берилля. Пределы чувствительности анализа для определяемых примесей следующие:

B	3·10 ⁻⁵	Cu, Mn, Ni	1·10 ⁻⁴
Cd	5·10 ⁻³	Fe	5·10 ⁻³
Li	1·10 ⁻⁴	Si	1·10 ⁻³
Na, K	1·10 ⁻⁴	Al	5·10 ⁻³

На французском заводе уделялось много внимания подбору материалов для аппаратуры, защите аппаратов от пыли и чистоте используемой воды. Всю воду, применяемую в процессах очистки, подвергают деминерализации на ионообменниках (катионитах и анионитах); содержание бора в такой воде в сто раз ниже, чем в обычной воде, и в двадцать раз ниже, чем в дистилированной (около 100 мкг/л).

В Советском Союзе наиболее чистую окись берилля получают путем обработки технической гидроокиси берилля уксусной кислотой, перегонки основного ацетата берилля Be₄O(CH₃COO)₆ при 360—400° С в аппаратах непрерывного действия и пиролиза при 600—700° С [33]. Продукт имеет тонкодисперсную форму. Содержание некоторых примесей в технической гидроокиси и очищенной этим методом окиси берилля следующее (% к BeO):

Исходный продукт	Очищенная окись
Fe	3·10 ⁻² —1·10 ⁻¹
Al	5·10 ⁻¹ —1,5
Si	1·10 ⁻¹ —5·10 ⁻¹
Mn	1·10 ⁻² —1,5·10 ⁻³
Cu	1·10 ⁻² —1,5·10 ⁻³
Ni	3·5·10 ⁻³
B	n·10 ⁻³
	1—3·10 ⁻³
	3—7·10 ⁻³
	1—2·10 ⁻²
	<3·10 ⁻⁴
	<5·10 ⁻⁴
	<2·10 ⁻³
	n·10 ⁻³

Получаемая ацетатным способом окись берилля удовлетворяет требованиям по чистоте, предъявляемым к изделиям для ядерных реакторов. Полный анализ одной из партий такой окиси берилля, использованной для определения эффективного сечения поглощения тепловых нейтронов, приводится в табл. 15 [34].

Таблица 15
Содержание примесей в окиси берилля
высокой чистоты

Элемент	Содержание, %	Элемент	Содержание, %
B	5·8·10 ⁻⁵	Cd	5·5·10 ⁻⁶
Li	1·10 ⁻⁵	Co	2·2·10 ⁻⁴
Ag	1·10 ⁻⁴	Ni	3·3·10 ⁻⁴
Pb	1·10 ⁻³	Zn	1·10 ⁻³
Mn	1·8·10 ⁻³	Ti	1·10 ⁻³
Cu	1·10 ⁻³	Cr	5·10 ⁻⁴
Fe	6·10 ⁻³	Ca	5·4·10 ⁻²
Mg	2·10 ⁻²	Cl	5·5·10 ⁻⁴
Ba	5·10 ⁻³	S	1·10 ⁻³
Al	1·10 ⁻²	Sn	5·10 ⁻³
Si	1·10 ⁻²	P	1·10 ⁻²
		F	5·10 ⁻²

3. ПОЛУЧЕНИЕ ФТОРБЕРИЛЛАТА АММОНИЯ

Для магнийтермического восстановления берилля исходным материалом является его фторид, получаемый термическим разложением фторбериллата аммония.

Как уже указывалось в гл. III, добавление значительного количества ионов OH⁻ в раствор фторбериллата аммония не вызывает осаждения гидроокиси берилля ввиду малой степени диссоциации иона BeF₄²⁻. Это позволяет очищать раствор технического фторбериллата аммония от многих примесей, образующих нерастворимые соединения в широкой области pH, практически без потерь берилля.

Наиболее подробно в литературе описана технологическая схема получения фторбериллата аммония, применяемая на заводе фирмы «Браш Бериллиум» (США) [7]. Гидроокись или окись берилля вместе с отходами металлургического процесса растворяют в бифториде аммония; pH раствора близок к 5,5. Как правило, гидроокись поступает на эту операцию в виде пульпы; возвращаемые в цикл отходы растворяют отдельно путем загрузки их в корзины из нержавеющей стали и погружения корзин в раствор.

После контроля отношения NH₄F : BeF₂ состав раствора корректируют добавлением фтористого аммония до тех пор, пока содержание NH₄F не достигнет 90% от теоретически необходимого.

мого; затем раствор перекачивают в чан с пластинчатым нагревателем из карбайта, нагревают до кипения и частично нейтрализуют (до $\text{pH} = 8,3$) тонкоизмельченным мелом для удаления алюминия. Не отделяя осадка гидроокиси алюминия, при той же температуре добавляют двуокись свинца с целью удаления марганца и хрома; после этого пульпа поступает на фильтр-пресс. Все части фильтр-пресса, соприкасающиеся с раствором, изготовлены из нержавеющей стали, которую считают достаточно устойчивой против коррозии в этих условиях.

Из отфильтрованного раствора полисульфидом аммония осаждают сульфиды меди, никеля и свинца. В описании схемы нет указаний на очистку раствора от кремния. Однако в одном из последних американских патентов [35] отмечается, что такая очистка производится быстрым введением амиака в подогретый раствор для реакции



Рекомендуется добавлять к раствору, содержащему 1 моль кремнефторида аммония в 1 л, равный объем 4,25—5 М амиака. Осадок получается в легко фильтруемой форме.

Очищенный раствор подвергают фильтрации и еще раз проверяют правильность отношения $\text{NH}_4\text{F} : \text{BeF}_2$, которое должно быть по возможности ближе к стехиометрическому (2 : 1). После этого производят упаривание в гуммированном вакуум-испарителе (остаточное давление 50 мм рт. ст.) с трубчатым теплообменником из карбайта и барометрическим конденсатором.

Для устойчивой работы выпарной установки содержание твердого в упаренной пульпе должно быть невысоким; поэтому испаритель работает в цикле с непрерывно действующей центрифугой, на которой отделяются кристаллы. Поскольку на упаривание поступает чистый от примесей раствор, маточник может непрерывно возвращаться в процесс, не загрязняясь примесями, а кристаллы не требуют промывки. Процессы упаривания и кристаллизации полностью автоматизированы; испаритель снабжен брызгоуловителем.

Технологический процесс получения фторбериллата аммония в СССР отличается от американского приемами очистки раствора: для очистки от марганца и тяжелых металлов используют сорбционный метод, железо осаждают органическими соединениями, содержащими серу [33].

На английском заводе «Милфорд Хавен» пасту гидроокиси берилля, содержащую около 57% BeO и 0,25% SiO_2 (по отношению к BeO), растворяют в 25%-ном растворе NH_4HF_2 , приготовляемом из безводного фтористого водорода и газообразного амиака. Из гуммированного сборника растворитель перекачивают в мерник кислотоупорным насосом по трубопроводу из политетена.

Гидроокись берилля растворяют в оборотном маточном растворе, содержащем 30% $(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$, при нагревании до 90° С и перемешивании. После этого из мерника подают раствор бифторида аммония до установления $\text{pH} = 6,8$; полученный раствор охлаждают до 70° С и фильтруют от SiO_2 . Для растворения может быть также использован сухой фторид аммония, уловленный в конденсаторах при разложении фторбериллата; его растворяют в воде; при недостатке HF вводят газообразный фтористый водород из баллона.

Раствор упаривают в чане с мешалкой и четырьмя погруженными нагревателями из пластмассы («Карбинерт»). Упаривание заканчивают, когда точка кипения раствора достигает 107° С, что соответствует содержанию 50% $(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$. Горячий раствор охлаждают до комнатной температуры в кристаллизаторе. Сuspензия кристаллов поступает на вакуум-фильтр; маточный раствор возвращают в цикл, а кристаллы, содержащие 1—3% влаги, упаковывают в политечевые мешки.

Все реакторы, насосы и трубопроводы, соприкасающиеся с раствором, изготовлены из нержавеющей стали или гуммированы. Непосредственно перед разложением фторбериллата аммония высушивают в нагреваемом паром сушильном шкафу.

В табл. 16 приведены данные о составе исходной гидроокиси берилля и получаемого из нее фторбериллата аммония [10].

Таблица 16
Содержание примесей в гидроокиси берилля
и фторбериллата аммония, % к Be

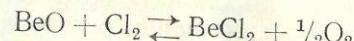
Элемент	Исходная гидроокись	Фторбериллат аммония
B	$6 \cdot 10^{-5}$	$1,3 \cdot 10^{-4}$
Cd	$8 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-4}$
Li	$2,5 \cdot 10^{-2}$	$5 \cdot 10^{-4}$
Ni	$3 \cdot 10^{-4}$	$1,4 \cdot 10^{-3}$
Cr	$8 \cdot 10^{-4}$	$2,5 \cdot 10^{-3}$
Mn	$8,5 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-4}$
Pb	$1,5 \cdot 10^{-3}$	$2,5 \cdot 10^{-3}$
Al	$5,5 \cdot 10^{-3}$	$1,3 \cdot 10^{-2}$
Ca	$8 \cdot 10^{-2}$	$4 \cdot 10^{-3}$
Cu	$8 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-3}$
Si	$3,3 \cdot 10^{-1}$	$6,5 \cdot 10^{-2}$
Fe	$1,4 \cdot 10^{-2}$	$7 \cdot 10^{-3}$
Na	14,0	1,0

При сравнении этих результатов можно видеть, что в процессе получения фторбериллата аммония на английском заводе происходит загрязнение материала, по-видимому, прежде всего

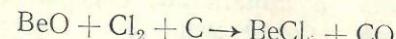
за счет коррозии аппаратуры (рост содержания хрома, никеля, свинца, алюминия, меди); существенная очистка происходит только от щелочных металлов.

4. ПОЛУЧЕНИЕ ХЛОРИДА БЕРИЛЛИЯ

Хлорирование окиси бериллия газообразным хлором, имеющее значение для технологии получения безводного хлорида бериллия, изучено Викт. И. Спицыным [36, 37]. Хлорирование начинается при 600°C ; при 900°C хлор интенсивно реагирует с окисью бериллия по реакции



Вследствие обратимости этой реакции необходимо присутствие угля, который связывал бы выделяющийся кислород и этим сдвигал вправо равновесие:



Количества вводимого в реакцию хлора и выделяемой окиси углерода эквивалентны; поэтому, определяя содержание CO в отходящих газах, можно судить о степени использования хлора. Оптимальными пределами температуры хлорирования смеси окиси бериллия с углем следует считать $900\text{--}950^{\circ}\text{C}$. Повышение скорости подачи хлора заметно увеличивает степень хлорирования. Скорость реакции зависит от крупности исходной окиси. Оptимальное весовое отношение окиси бериллия и углерода равно $2:1$, дальнейшее увеличение количества углерода не оказывает заметного влияния на степень использования бериллия. Реакционная способность брикетированной шихты выше, чем у порошкообразной смеси. Исходя из константы равновесия реакции хлорирования окиси бериллия газообразным хлором в присутствии угля

$$K_P = \frac{P_{\text{BeCl}_2} \cdot P_{\text{CO}}}{P_{\text{Cl}_2}},$$

Фирсанова [38] вычислила равновесные концентрации компонентов реакции при атмосферном давлении в зависимости от температуры. Концентрация хлорида бериллия в газовой фазе при повышении температуры быстро возрастает и достигает около 33% при 927°C (1200°K).

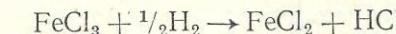
Хлорид бериллия имеет более крупнокристаллическую структуру при медленном пропускании хлора.

При расширенно-лабораторных опытах [39] хлорид бериллия конденсировали в менее нагретых частях трубки на вкладышах, извлекавшихся вместе с продуктом в конце процесса; для улавливания колloidного тумана BeCl_2 использовали аппарат Коттреля, после чего газ пропускали через промыватель для освобождения от SiCl_4 . Процесс контролировали по содержанию CO в отходящем газе и заканчивали, когда использование хлора

падало до 15%. Общее использование хлора достигало 90%. Хлорид бериллия практически не взаимодействует с окисью и двуокисью углерода ни при обычной, ни при повышенной температуре.

При хлорировании окиси бериллия с хлором реагируют и содержащиеся в ней примеси. Одни из них — медь, никель, железо II — образуют нелетучие в этой области температур хлориды. Наиболее часто загрязняющие окись бериллия окислы алюминия и кремния, а также железа III переходят в легкокипящие хлориды (температура кипения SiCl_4 равна $+54^{\circ}\text{C}$, $\text{AlCl}_3 + 183^{\circ}\text{C}$ и $\text{FeCl}_3 + 315^{\circ}\text{C}$). Таким образом, процесс хлорирования позволяет получить продукт с меньшим отношением содержания примесей к бериллию, чем в исходном сырье.

Нагревая конденсатор до температуры, превышающей точку кипения летучих хлоридов, но не достигающей точки кипения хлорида бериллия, можно избирательно улавливать в нем чистый хлорид бериллия; однако вследствие большой величины поверхности хлорида пары легко летучих примесей могут частично сорбироваться им. При высоких требованиях к чистоте хлорида бериллия возможна дальнейшая очистка его перегонкой в инертном газе или водороде с селективной конденсацией. Преимуществом использования водорода является возможность восстановления хлорного железа до хлористого по реакции



хлористое железо, нелетучее при температуре перегонки, остается в муфеле.

Изменение упругости пара хлоридов бериллия, алюминия и кремния в зависимости от температуры показано на рис. 18.

Промышленный процесс хлорирования окиси бериллия хлором в течение многих лет применялся фирмой «Дегусса» в Германии [40]. Согласно описанию схемы производства, принятой на заводе, сухую гидроокись или прокаленную при невысокой температуре окись бериллия смешивали с восстановителем (чаще всего древесным углем) в отношении $1:0,6$ и брикетировали на связующем — дегте, пеке и др. — под давлением около $150 \text{ кг}/\text{см}^2$. Брикеты диаметром около 18 мм и длиной 150 мм коксвали при 1000°C и загружали в электропечь, куда подавали газообразный хлор. Хлорирование проводили при $700\text{--}800^{\circ}\text{C}$; хлорид бериллия, загрязненный примесями летучих хлоридов (алюминия, железа, кремния), собирали в никелевых конденсаторах.

Для очистки хлорид перегоняли в токе водорода при $500\text{--}550^{\circ}\text{C}$. Хлориды бериллия и примесей улавливали в двух конденсаторах. В первом, нагреваемом примерно до 350°C , собирались около 94% перегнанного BeCl_2 , содержащего 0,1—0,2 AlCl_3 и небольшие количества SiCl_4 и FeCl_2 . Во втором конденсаторе, охлаждаемом воздухом, улавливался остальной хлорид бериллия.

лия, сильно загрязненный примесями; этот продукт перерабатывался на техническую гидроокись берилля.

Процесс хлорирования окиси берилля сам по себе несложен; основной трудностью при осуществлении его в производстве является подбор материалов, стойких против коррозии в агрессивной среде, для печи, конденсаторов и трубопровода. На заводе фирмы «Дегусса» шихту составляли в сухом барабанном смесителе; связующие вещества вводили в лопастном смесителе. Бри-

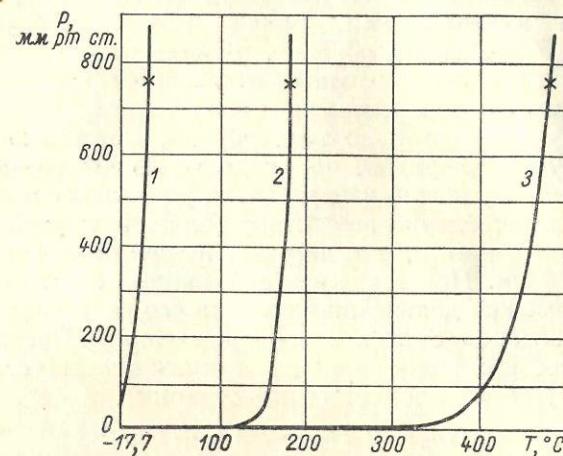


Рис. 18. Зависимость упругости пара SiCl_4 (1), Al_2Cl_6 (2) и BeCl_2 (3) от температуры (\times — точка кипения).

кетирование проводили на небольшом гидравлическом прессе и сушку брикетов — в вагонеточной туннельной печи, нагреваемой газом и футерованной шамотом. На вагонетки устанавливали контейнеры с брикетами. Вагонетки, проходя через печь, находились в горячей зоне (около 1000° С) в течение 45 мин.

Печь для хлорирования состояла из толстостенного герметически сваренного стального кожуха с теплоизоляцией; шахта была выложена в два слоя кислотоупорным кирпичом. Телом сопротивления служила брикетированная шихта, расположенная между двумя графитовыми электродами, установленными на расстоянии один от другого около 600 мм. При поперечном сечении электродов 250 × 120 мм и высоте 1100 мм печь потребляла 10—12 квт (напряжение 120—125 в). Хлор подавали в нижнюю часть, а хлорид берилля выходил в верхней части печи и поступал в конденсатор из листового никеля, с конусообразным дном, снимаемый при разгрузке. Для перегонки хлорида в водороде были установлены сварной стальной муфель с лотками; конденсаторы изготавливали из листового никеля.

Такой же метод, отличающийся от описанного лишь в деталях, используется в США [7]. Для подготовки шихты две части окиси

берилля, 0,75 части печной сажи и 0,25 части порошкообразного пека после тщательного смешения и добавления небольшого количества воды для прочности брикетируют на валковом брикет-прессе. Отсеянную мелочь возвращают на прессование. Брикеты складывают в лотки из плавленого кварца, засыпают сверху слоем сажи толщиной 20—25 мм и закрывают крышкой. Прокаливание проводят в муфельной печи при 815° С в течение 8 ч; после охлаждения брикеты отсеивают от засыпки и хранят их в герметичной таре. Если вместо прокаленной окиси в шихте применяют гидроокись берилля, то продолжительность коксования должна быть увеличена, а температура прокаливания повышена до 980° С для полноты удаления влаги.

Полупромышленная установка для получения хлорида берилля, используемая в США, состоит из электропечи и конденсаторов такого же типа, как описано выше. В конструкцию и технику работы внесены некоторые усовершенствования для повышения герметизации и улучшения условий труда. Брикеты загружают в печь из герметического никелевого бункера через графитовый конический вентиль. В нижней части печи имеется спуск к никелевому шнику диаметром 150 мм с винтом диаметром 100 мм; периодически 20—25% загруженных брикетов удаляют из печи и после отсеивания мелочи возвращают в загрузочный бункер; отсев поступает на шихтование. Это приспособление позволяет устранить зависание брикетов в печи.

Верхняя зона печи соединена никелевым патрубком с конденсационной системой. Конденсаторы изготовлены из никеля; первый снабжен обмоткой для нагревания до температуры, не превышающей 290° С, второй (не обогреваемый) имеет в верхней части перегородку для удлинения пути паров хлорида. Хлорид выгружают в контейнеры, соединяемые с конденсаторами поворотной заслонкой.

Перед пуском печь продувают хлором (около 0,5 кг/ч); после установления температуры в шихте 980° С подачу хлора увеличивают до 1,3—1,8 кг/ч. Количество пропускаемого хлора регулируют в соответствии с изменением уровня шихты в печи (замер щупом) или с количеством выгруженного хлорида. Шихту подают в печь каждые два часа, а выгружают хлорид в контейнеры один раз в 4 ч. Во время работы печи уровень шихты поддерживают примерно на 25 мм ниже отверстия для выхода паров хлорида; в период разогрева на электрод подают напряжение около 120 в, а затем по мере уменьшения сопротивления разогретых брикетов напряжение снижают.

В первом конденсаторе собирается очень чистый хлорид берилля, во втором — хлориды примесей. Производительность установки составляет около 36 кг хлорида берилля в сутки с выходом 60—70%.

Заслуживает подробного изложения способ хлорирования и очистки хлорида от низкокипящих примесей, применяемый

на английском заводе [10]. Этот завод, начавший работать в последние годы, использовал опыт предшественников и внес в технологию дальнейшие усовершенствования; в описании ее приведен ряд деталей, не указывавшихся ранее в немецкой и американской литературе.

Брикетную шихту составляют из 44,1% BeO, 27,6% углерода и 28,3% угольной смолы. Углерод применяют в форме сажи следующего состава (%), не более:

Зола	0,1
Влага	0,25
Летучие вещества . .	0,4
Сера	0,50
Мышьяк	0,002

Развешивание шихты и загрузку гидроокиси в смеситель из мешков производят в сухой кабине с рукавами для работающих. Смеситель обогревают для размягчения смолы. Процесс смешения продолжается 2 ч, из которых 30 мин — после окончания загрузки смолы. Шихту весом около 35 кг в барабане транспортируют на гранулятор с ситом, диаметр отверстий в котором 2 мм; гранулы нагревают до 250° С в графитовых тиглях, помещаемых в небольшую газовую муфельную печь, в течение 4 ч для удаления свободной и связанный влаги из гидроокиси и наиболее летучих компонентов из смолы.

После такой обработки гранулы направляют в смеситель, куда добавляют небольшое количество смолы; производят повторное смешивание и грануляцию и затем прессование на шприцпрессе с нагреванием до 75° С. Материал выходит из пресса непрерывным стержнем диаметром несколько более 2 см и автоматически разрезается на цилиндры длиной 2,5 см.

Брикеты укладывают в контейнеры диаметром 210 мм и высотой 240 мм и засыпают мелким древесным углем высокого качества; прокаливание ведут в туннельной печи такого же типа, как и на заводе фирмы «Дегусса». Готовые брикеты тверды и прочны; после отсеивания древесного угля и мелочи их направляют на хлорирование.

Хлорирование проводят в вертикальной угольной трубе диаметром 200 мм, высотой около 2 м, толщина стенок — около 30 мм. Труба помещена в кожух из мягкой стали диаметром 1,2 м, футерованный двумя слоями оgneупорного кирпича; кольцевое пространство между трубой и кладкой засыпано смесью гранул из графита и карборунда. Через отверстия в кожухе пропущено три графитовых электрода, расположенных на одинаковом расстоянии. Телом сопротивления служит гранулярная засыпка вокруг трубы; глубина погружения в нее электродов может регулироваться.

Прокаленные брикеты загружают в печь опрокидывающимся механизмом, заключенным в герметическую кабину и управляемым на расстоянии. Хлор подают по трубе снизу; непропеагиро-

вавший остаток падает в горизонтально расположенную под печью никелевую трубу, по которой опускается в камеру рассева (также герметическую). Угольную трубу загружают брикетами почти до уровня отводного патрубка; подгрузку ведут нерегулярно, в зависимости от понижения уровня шихты в трубе.

Перед пуском печь медленно нагревают в токе азота до 850—900° С; затем пропускают хлор (около 3 кг/ч). Поскольку при хлорировании образуется фосген, установлены жесткие требования техники безопасности, чтобы работающие ни в коем случае не могли выдыхать газов, выходящих через неплотности системы.

Пары и газы из печи проходят через два никелевых конденсатора. Первый, диаметром 600 мм и высотой примерно 1,7 м, имеет коническое дно и окружен стальной рубашкой, по которой циркулирует горячий воздух для поддержания температуры 200—220° С. Хлорид бериллия оседает на стенках и стряхивается ударами молотка по тяжам, соединяющим рубашку с конденсатором, в нижнюю часть, откуда высыпается на никелевые лотки размером 0,6 × 0,6 × 0,15 м, помещенные в закрытую сухую камеру. Второй конденсатор имеет меньшие размеры и охлаждается до комнатной температуры; выходящие из него газы проходят через скруббер диаметром 0,45 м, заполненный углем и орошаемый циркулирующим раствором едкого натра, и выбираются через дымовую трубу.

Хлорид бериллия содержит немного окиси, оксихлорида, угля и следы хлорида железа. Очистку его производят перегонкой в печи, нагреваемой газом; внутренние размеры муфеля: 0,7 × 5 × 0,4 м. Конденсатор изготовлен из никеля в форме удлиненного восьмиугольника (2,1 × 0,7 × 0,9 м) и окружен рубашкой для нагрева циркулирующим азотом до 600° С. Для увеличения поверхности конденсации в приемнике установлены 13 полых цилиндров в три ряда; один конец каждого закрыт, а другой соединен с воздухом для охлаждения до 300—400° С. Из конденсатора газы проходят через скруббер в дымовую трубу.

При нормальной работе муфель загружают посредством толкателя, соединенного с переносной сухой камерой, шестью лотками с хлоридом бериллия; затем аппарат герметизируют, температуру повышают за 2—3 ч до 275° С и в течение 15 мин пропускают азот со скоростью 0,17 м³/мин для полного вытеснения воздуха из системы. Для восстановления трехвалентного железа до двухвалентного, нелетучего при температуре перегонки, процесс ведут 2 ч в токе водорода, подаваемого со скоростью 0,22 м³/мин через осушительную систему; при этом необходимо контролировать давление в установке.

В начале перегонки температуру поднимают очень медленно, а после достижения точки плавления хлорида бериллия скорость нагревания несколько увеличивают. Перегонка проводится при 590° С; такая же температура должна поддерживаться в переходном патрубке к конденсатору. График режима работы аппарата

показан на рис. 19. Конденсатор должен быть нагрет до 400—425° С еще до установления в печи температуры плавления хлорида берилля, чтобы избежать улавливания в нем легко кипящих хлоридов примесей.

Примеси хлоридов железа, тяжелых металлов, щелочных металлов, кальция и углерода остаются в реторте; хлориды алюминия и кремния осаждаются во втором (необогреваемом) конденсаторе. Перед разгрузкой печи водород вытесняют током азота и повышают температуру до 550° С в течение 8 ч, чтобы полностью отогнать хлорид берилля; затем охлаждают в токе азота до 150° С и разгружают. Лотки тщательно промывают, а цилиндры из конденсатора, покрытые хлоридом берилля, извлекают и укладывают для хранения в герметические контейнеры.

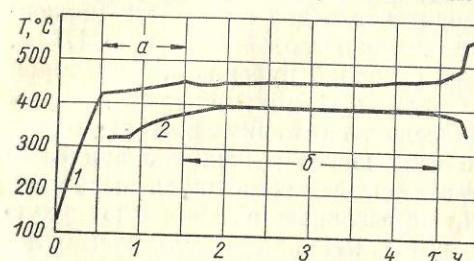
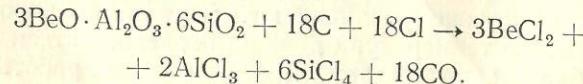


Рис. 19. Режим перегонки технического хлорида берилля:
а — теплота на плавление BeCl_2 ; б — период дистillationи; 1 — температура реторты; 2 — температура конденсатора

гих элементов возникает интерес к получению хлорида берилля из бериллового концентрата.

Хлорирование берилла изучалось в СССР Фирсановой и Беляевым [41]. Лабораторные опыты проводили с берилловым концентратом, содержащим 11,5% BeO и измельченным до 0,074 мм. При скорости подачи хлора 5 л/ч и температуре 1200° С степень хлорирования берилла составляла 13%. Предварительно расплавленный и резко охлажденный в воде берилл был менее реакционноспособным по отношению к хлору: при 1200° С хлорирования происходило, а при 1300° С степень хлорирования достигала только 9%. Авторы объясняют это отсутствием в термически обработанном берилле воды, которая катализирует реакцию хлорирования.

Хлорирование берилла в присутствии углеродистых веществ (120% от теоретически необходимого количества или 0,5 весовой части на одну весовую часть берилла) дало лучшие результаты. В этих опытах берилл смешивали с древесным углем и брикетировали на каменноугольной смоле; брикеты подвергали коксованию. Оптимальная температура реакции составляла 1300° С; при этом степень хлорирования берилла достигала 85,5%. При 900° С и выше протекала реакция



Увеличение избытка углеродистых веществ сверх теоретически необходимого не повышает степени хлорирования берилла. Опыты с понижением температуры хлорирования до 650—800° С и введением катализаторов — хлоридов натрия и калия, рекомендованных Портновым и Сеферовичем [42], дали отрицательный результат.

Примесь железа в берилле, образующаяся главным образом за счет истирания стальных шаров мельниц (примерно до 9%), легко отделяется хлорированием без добавления угля в течение 1 ч при 700—800° С. Чтобы избежать образования окислов железа, хлорирующих труднее, чем металл, подачу хлора начинали до разогрева печи.

Очищенный от внесенного при размоле железа берилл смешивали с углем и подвергали хлорированию при 1250—1300° С в течение 3 ч, конденсатор имел температуру 100° С. Степень хлорирования берилла составляла 75—76%; полученная смесь хлоридов содержала 24,12% BeCl_2 , 38,6% AlCl_3 , 0,9% FeCl_3 и 36,4% SiCl_4 . Температура кипения этих хлоридов различна (см. выше), поэтому представлялось возможным разделить их перегонкой. Наиболее целесообразной авторы считают перегонку в вакууме, так как она устраняет опасность окисления и гидролиза хлоридов, неизбежных при соприкосновении с воздухом.

Опыты возгонки отдельных хлоридов при остаточном давлении 1 мм рт. ст. показали, что хлорид берилля заметно возгоняется только при 320—350° С (в зависимости от крупности кристаллов), только при 120° С и хлористый алюминий — при 90° С; при 200° С происходит полная возгонка AlCl_3 . Смесь хлоридов приведенного выше состава, полученную при обработке берилла хлором, подвергали разгонке в таком же вакууме при 280 и 300° С; лучшие результаты получены при 300° С. В этих условиях потеря веса смеси хлоридов составляла 67—75%; оставшийся хлорид берилля содержал 0,08—0,09% AlCl_3 , 0,04—0,07% FeCl_3 и 0,66—1,7% SiCl_4 . Повышенное содержание кремния объясняется частичным гидролизом SiCl_4 с образованием нелетучей двуокиси кремния. Перегонка хлорида берилля в вакууме при 400—420° С с конденсацией при 300° С позволила несколько снизить содержание в нем AlCl_3 и FeCl_3 .

В США в 1954 г. Биверу [43] выдан патент на хлорирование берилловой руды с получением смеси хлоридов, обогащенной бериллием, при высоком коэффициенте использования хлора. В предлагаемом методе смесь берилла с углем в отношении 1:1 хлорируют газообразным хлором при скорости подачи газа 0,2—3,3 г на 1 г берилла в час и температуре 1400—1500° С, расход хлора на единицу берилла составляет 1,6—2 (по весу).

Описанная в патенте лабораторная установка состоит из четырех секций: в первой проходит хлорирование, остальные служат конденсаторами и обогреваются до разной температуры для разделенного улавливания продуктов реакции. Печь футеруют

графитом, помещенным внутри карборундовой трубы; нагревательные элементы монтируют в кладке теплоизоляции. Хлорид берилля улавливают в первом конденсаторе, хлорид алюминия — во втором, нагреваемом до температуры ниже точки кипения AlCl_3 , но выше точки кипения других хлоридов. В последнем конденсаторе, охлаждаемом пульпой сухого льда в спирте, улавливают SiCl_3 .

В качестве углеродистых веществ-восстановителей используют нефтяной кокс, графит, измельченные электроды, активированный уголь, сахарный уголь и др. Восстановители должны быть измельчены и смешаны с бериллом; крупность шихты равна 80 % — 200 меш (0,074 мм).

Шихту прессуют в таблетки диаметром 3—6 мм стандартными фармацевтическими способами, затем выдерживают 12 ч при 600°С в токе аргона для карбонизации связующего. Хлор начинают пропускать после установления в печи температуры 1400°С; хлориды конденсируются раздельно.

В патенте приводится описание опытов хлорирования 0,5 кг шихты, состоящей из пяти частей берилля и четырех частей углерода; в качестве связующего использовали раствор глюкозы. Температура хлорирования составляла 1500°С, длительность — 4,5 ч. Прохлорировано 78% берилля и 46,6% алюминия; кремний не реагировал. При соотношении в шихте 100 частей берилля на 11 частей углерода в тех же условиях выход в хлориды составил для берилля 50,2%, для кремния 18,8% и для алюминия 23,2%; при шихте 100 частей берилля на 70 частей углерода прохлорировано 63% берилля, 42% кремния и 47,7% алюминия. Был проведен также опыт хлорирования фосгеном шихты с соотношением берилля и угля 1 : 1. Газ подавали со скоростью 0,03 м³/ч, опыт длился 2 ч. Расход хлора по отношению к бериллу был четырехкратным. Прохлорировано 43,4% берилля, 18,6% кремния и 7,9% алюминия.

Рекомендаций по конструкции промышленной установки в патente не приводится.

Новым процессом хлорирования берилля является продувка хлора в пламя электрической дуги высокой интенсивности [44]. Одним из электродов служит графитовая трубка, заполненная шихтой из 85% берилля и 15% мягкого угля, другим — графитовый или угольный стержень. В дуге развивается температура 8300—11000°С; при этом непрерывно расходуемый анод испаряется с большой скоростью. По мере испарения его опускают в печь с таким расчетом, чтобы расстояние между электродами поддерживалось постоянным (25 мм). В зону анода подают хлор. Образующиеся хлориды берилля и примесей проходят последовательно через ряд приемников и конденсируются раздельно.

Второй электрод печи расходуется медленно и не требует частой замены. Показатели этого процесса и качество получаемого хлорида в статье не указаны.

Применение хлорирования берилля не вышло из стадии лабораторных опытов. Однако этот процесс в ближайшие годы может стать перспективным, так как на побочные продукты — хлориды кремния и алюминия — появляется спрос со стороны разных отраслей промышленности. При комплексном использовании компонентов бериллового концентрата высокий расход хлора оправдывается.

5. ПОЛУЧЕНИЕ КАРБИДА БЕРИЛЛИЯ

Карбид берилля производят в США на опытной установке [45]. Смесь плавленой окиси берилля и ламповой сажи в стехиометрических отношениях измельчают в шаровой мельнице и иногда брикетируют, затем нагревают в графитовом тигле при пропускании водорода. Нагрев производят в индукционной печи, потребляющей около 40 квт при емкости около 2,5 кг шихты. Выдержка при температуре 2100°С продолжается 2 ч (до окончания выделения CO); охлаждение ведут в токе водорода. За одну операцию получают около 600 г кристаллического карбида берилля; верхний слой побочных продуктов снимают, продукт измельчают в течение 15 мин в шаровой мельнице, просеивают и сохраняют в герметической таре.

Выход продукта составляет около 85 %. По второму варианту карбид получают из порошка берилля, смешанного с тонким порошком графита; выход карбида 98 %. Продукт получается полуспеченным, легко измельчается и содержит 95 % Be_2C . Насыпной вес прессованного карбида составляет 2,26 г/см³, спеченного — 2,10 г/см³.

Химический состав карбида берилля приведен в табл. 17.

Таблица 17

Состав карбида берилля, %

Компоненты шихты	BeO	Be_2C	Be_3N_2	Fe	Si, Al	Mg	Ca, Na	C (своб.)
Be + C	0,72—1,05	98—99	0,05—0,08	0,05	0,05	0,01	Не обн.	0,36—0,74
BeO + C	0,1—3,8	87,5—98	2,4—10,9	—	—	—	—	2—10,3

В заключение этой главы необходимо указать, что все соединения берилля и сам металл высоко токсичны: вдыхание их пыли приводит к специальному и очень опасному для жизни легочному заболеванию — бериллиозу, а растворимые соединения берилля вызывают кожные заболевания, приводящие иногда к образованию язв. Поэтому уже в 1949 г. Комиссия атомной энергии США установила жесткие нормы на содержание

бериллия в воздухе цехов, лабораторий и примыкающей к ним местности:

	мкг/м³
Цех (в среднем за 8-часовой день)	2
Цех (единовременная концентрация)	25
Окружающая местность (среднемесячная концентрация)	0,01

Для соблюдения этих норм все операции с малейшим пылеобразованием должны проводиться при высокой скорости отсасывания воздуха или с защитой аппаратов колпаками, из которых скорость отсасывания невелика. Для наиболее опасных операций с большим выделением пыли рекомендуются камеры с рукавами. Весь удалляемый воздух должен пропускаться через фильтр [46].

В лаборатории «Дженерал Электрик» (Англия), организованной в 1958 г., стены и потолок покрыты эмалевой краской для удобства мытья, пол устлан линолеумом; все сточные воды собирают в отстойник для контроля. Отсасываемый воздух фильтруют; помещения лаборатории работают под небольшим разряжением. Раз в сутки отбирается проба воздуха для спектрального анализа (чувствительность метода 0,015 мкг бериллия); на местах особо опасных операций чистоту воздуха проверяют через 8 ч. Все твердые отходы подвергают захоронению в закрытых контейнерах [47].

ЛИТЕРАТУРА

- Сорачих Н. С. г. Acad. Sci., 168, 610 (1919).
- Бериллий и его сплавы. Сборник переводов под ред. Бочвара А. М. и Трапезникова А. К. М., ГНТИ, 1931; F i s h e r H. Am. Pat. 1815056, 21. VII. 1931.
- C l a f f l i n H. Am. Pat. 1929014, 3. X. 1933.
- Новоселова А. В. «Ж. общ. химии», 7, 2789 (1937).
- Спицын Викт. И. «Редкие металлы», № 5, 12 (1933).
- Материалы Международной конференции по мирному использованию атомной энергии, 1955. Т. 8 — Технология производства материалов, используемых в атомной промышленности. Доклад р/820 (США). М., Металлургиздат, 1958.
- The Metal Beryllium. ASFM, Cleveland, Ohio, 1955.
- H i g b i e K., F a g m e r M. Chem. Engng Progr., 54, No. 4, 51 (1958).
- K a w e c k y H., S i m o n s H. Am. Pat. 2145329, 28. XI. 1950.
- B r u a n t P. Extraction and Refining of the Rarer Metals. Lond., Inst. of Min. and Metallurgy, 1957; D e g e h a m P., T e m p r e D. Там же.
- Доклад № 319, представленный Англией на Вторую международную конференцию по мирному использованию атомной энергии. Женева, 1958.
- C h a k g a v a g t i P. J. Sci. and Ind. Research, 13, No. 11 (1954).
- Материалы Международной конференции по мирному использованию атомной энергии, 1955. Т. 8 — Технология производства материалов, используемых в атомной промышленности. Доклад р/346 (Франция). М., Металлургиздат, 1958.
- F I A T. Fin. Rept., No. 528, 62 (1946).
- C l a f f l i n H., H u b b a r d D. Am. Pat. 1991272, 12. II. 1935.
- Z i m m e r m a n M. Am. Pat. 1851476, 29. III. 1932.
- S c h u l z e R., B r a u s e W. Am. Pat. 1975482, 2. X. 1934.
- Eng. Pat. 511157, 11. VIII. 1939.
- P a r i c h R., K a m t e g m e y e r K. Ind. Eng. Chem., 45, No. 7, 1583 (1953).
- A r n o l d J. Eng. Pat. 690373, 22. IV. 1953.
- A r m s t r o n g H. Am. Pat. 1991269, 12. II. 1935.
- Z i s c h W., J a e g e r G. Am. Pat. 1966371, 10. VII. 1934.
- J a e g e r G. Am. Pat. 2063811, 8. XII. 1936.
- M c K e e R. Am. Pat. 2298800, 13. X. 1942.
- F e r g e l K., E l l i s A. Am. Pat. 1986567, 1. I. 1936.
- A d a m o l i C. Am. Pat. 2238206, 15. IV. 1941.
- A d a m o l i C. Am. Pat. 2344480, 14. III. 1944.
- O s b o r n H. Analyst, 72, No. 360, 475 (1947).
- B u c k e l e y A. Met. und Erz, 36, 584 (1939).
- D o l c h R. Chem. Fabrik, 8, 512 (1935).
- F i s c h e r H. Am. Pat. 1820655, 1931; Eng. Pat. 325092, 13. IX. 1935; 499495, 24. VI. 1939.
- L u n d i n H. Trans. Amer. Inst. of Chem. Engrs, 41 (6), 671 (1945).
- М е е р с о н Г. А. и др. Доклады советской делегации на Международной конференции по мирному использованию атомной энергии. Т 3 — Исследования в области геологии, химии и металлургии. Доклад р/633. М., Изд-во АН ССР, 1955, стр. 125.
- K r a s i n A. K. и др. Там же, т. 2, стр. 555.
- J o s e p h R. Am. Pat. 2768063, 23. XI. 1956.
- С п и ц ы н Викт. И. Хлорирование окислов и их соединений. Тр. ин-та прикл. мин., 1931.
- С п и ц ы н Викт. И., [Ш о с т а к Н. З.] «Химия редких элементов», 2, 93 (1955).
- Ф и р с а н о в а Л. А. Тр. Моск. ин-та цвет. мет. и золота, 14, 204 (1946).
- С п и ц ы н Викт. И., [Ш о с т а к Н. З.] «Химия редких элементов», 2, 85 (1955).
- P o t v i n R., F a r g h a m G. Canad. Mining and Metallurg. Bull., No. 414, 525 (1946).
- Ф и р с а н о в а Л. А., Б е л я е в А. И. Металлургия цветных металлов, сб. 26. М., ГОНТИ, 1957.
- П о р т н о в М., С е ф е р о в и ч А. Сов. патент № 47684 (1935).
- B e a v e r W. Am. Pat. 2789880, 23, IV. 1954.
- C l e a v e r G. Engng and Mining J., 155, No. 7, 98 (1954).
- К у е р к Д. Ф. Қарбид бериллия. В кн.: «Ядерные реакторы», т. III. М., Изд-во иностр. лит., 1956.
- P i n t o N. Metal Progr., 111, 345 (1950).
- C h e m. Age, 79, No. 2019, 535 (1958).

Таблица 18

Термодинамические константы берилля и его соединений
в твердом состоянии

Соединение	Температура плавления, °К	Теплота образования, ккал/моль (ΔH°_{298})	Энтропия, ккал/моль, °С (S°_{298})
Be	1556	0	2,28 ± 0,02
BeO	2823	-143,1 ± 0,1 *	3,37 ± 0,05
BeS	—	-56,1 ± 2,0	7,4 ± 1,0
Be ₃ N ₂	—	-134,7 ± 1,5	12,0 ± 2,0
BeF ₂	1070	-227,0 ± 10,0	12,3 ± 3,0 **
BeCl ₂	678	-109,2 ± 1,0 ***	19,1 ± 3,0 **
BeBr ₂	761	-78,3 ± 3,0	24,7 ± 3,0 **
BeJ ₂	753	-39,4 ± 4,0	30,1 ± 3,0 **
Be ₂ SiO ₄	—	-12,0 ± 5,0	15,4 ± 0,1

* В последнее время теплота образования окиси берилля была уточнена в работе [5].

** По Келлогу [4].

*** По Симонсену [6].

Таблица 19

Уравнения свободной энергии для соединений берилля [4]

$$\Delta F = A + BT \lg T + CT (T, ^\circ\text{K})$$

Реакция	A	B	C	Интервалы температур, °К	Колебания, ± ккал
Be (т) = Be (г)	77810	—	-30,14	1172—1556	0,5
Be (ж) = Be (г)	78900	5,76	-49,23	1556—2676	2,0
2Be (т) + O ₂ = 2BeO (т)	-287700	— 5,72	65,54	298—1556	0,5
2Be (ж) + O ₂ = 2BeO (т)	-298200	— 13,82	98,09	1556—2300	2,0
2Be (т) + S ₂ (т) = 2BeS (т)	-143700	— 3,45	54,2	298—1556	5,0
3Be (т) + N ₂ = Be ₃ N ₂ (т)	-134700	—	40,6	298—1556	5,0
3Be (ж) + N ₂ = Be ₃ N ₂ (т)	-142100	—	46,0	1556—2300	8,0
Be (т) + F ₂ = BeF ₂ (т)	-229000	-15,66	84,1	298—1070	8,0
Be (т) + F ₂ = BeF ₂ (ж)	-222700	-14,97	76,1	1070—1556	10,0
Be (ж) + F ₂ = BeF ₂ (ж)	-225500	-14,97	77,9	1556—1600	10,0
Be (ж) + F ₂ = BeF ₂ (т)	-169500	-8,03	31,1	1600—2100	15,0
Be (т) + Cl ₂ = BeCl ₂ (т)	-111300	-15,89	82,7	298—678	3,0
Be (т) + Cl ₂ = BeCl ₂ (ж)	-108500	-16,59	80,6	678—820	4,0
Be (т) + Cl ₂ = BeCl ₂ (г)	-75500	-6,42	-26,45	820—1556	5,0
Be (ж) + Cl ₂ = BeCl ₂ (г)	-78300	-6,42	-24,65	1556—2000	7,0
Be (т) + J ₂ (т) = BeJ ₂ (т)	-56200	-14,74	77,3	298—753	6,0
Be (т) + J ₂ (т) = BeJ ₂ (ж)	-52300	-16,58	77,4	753—760	7,0
Be (т) + J ₂ (т) = BeJ ₂ (г)	-25800	-6,42	-23,58	760—1556	12,0

Г л а в а V

ПРОМЫШЛЕННЫЕ МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО БЕРИЛЛИЯ

При получении чистого металлического берилля возникают значительные технологические трудности, связанные главным образом с его высокой химической активностью по отношению к кислороду, углероду, азоту и другим элементам. Это заставляет предусматривать меры, предохраняющие металл от возможного загрязнения примесями в процессе его получения и дальнейшей обработки. Недостаточная пластичность берилля также препятствует получению качественных изделий с заданными свойствами.

В литературе описано много различных методов получения берилля, однако промышленное значение имеют в настоящее время два способа: термическое восстановление галогенидов и электролиз расплавленного хлорида берилля в смеси с хлористым натрием.

Металл получают в виде корольков или порошка (чешуек); дальнейшую переработку его в компактную форму осуществляют металлокерамическим методом или переплавкой.

1. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ВОССТАНОВЛЕНИЯ СОЕДИНЕНИЙ БЕРИЛЛИЯ

При металлотермическом восстановлении соединений берилля в большинстве случаев устанавливается химическое равновесие или близкое к нему состояние, поэтому для анализа таких процессов особое значение приобретает химическая термодинамика. Для берилля и его соединений собрано значительное количество надежных термодинамических констант, позволяющих вычислить свободные энергии реакций и определить направление протекания данной реакции, а также установить влияние на нее температуры, давления и состава. Основные термодинамические константы для берилля и ряда его соединений приведены в табл. 18—20.

Реакция восстановления характеризуется прежде всего прочностью химического соединения при высоких температурах, о которой можно судить по величине свободной энергии образо-

Таблица 20

Изменение свободной энергии для некоторых реакций восстановления окиси хлорида и фторида бериллия

Реакция	Изменение свободной энергии, ккал *		
	298° К	1000° К	2000° К
$\text{BeO} + \text{H}_2 \rightarrow \text{Be} + \text{H}_2\text{O}$	+85,9	+79,6	+69,7
$\text{BeO} + 2\text{Na} \rightarrow \text{Be} + \text{Na}_2\text{O}$	+51,2	+49,8	—
$\text{BeO} + \text{Mg} \rightarrow \text{Be} + \text{MgO}$	+4,1	+5,5	+22,9
$\text{BeO} + \text{Ca} \rightarrow \text{Be} + \text{CaO}$	+3,8	-3,1	+3,9
$\text{BeCl}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{Be} + 2\text{HCl}$	+58,6	+34,7	+23,9
$\text{BeCl}_2 + 2\text{Na} \rightarrow \text{Be} + 2\text{NaCl}$	-80,9	-68,1	-20,4
$\text{BeCl}_2 + \text{Mg} \rightarrow \text{Be} + \text{MgCl}_2$	-37,6	-33,1	-8,3
$\text{BeCl}_2 + \text{Ca} \rightarrow \text{Be} + \text{CaCl}_2$	-75,9	-73,1	-56,1
$\text{BeF}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{Be} + 2\text{HF}$	+86,1	+59,9	+149,9
$\text{BeF}_2 + 2\text{Na} \rightarrow \text{Be} + 2\text{NaF}$	-42,9	-136,6	—
$\text{BeF}_2 + \text{Mg} \rightarrow \text{Be} + \text{MgF}_2$	-32,8	-28,3	—
$\text{BeF}_2 + \text{Ca} \rightarrow \text{Be} + \text{CaF}_2$	-62,1	—	—

* Значения вычислены Ю. И. Зарембо.

вания этого соединения из элементов. Соединение тем прочнее, чем больше энергии выделяется при его образовании, т. е. для реакций образования прочных химических соединений характеристика значительная отрицательная величина свободной энергии.

На рис. 20, 21 и 22 [4, 7, 8] приведены кривые зависимости величины изменения стандартной свободной энергии реакций образования ряда окислов, фторидов и хлоридов от температуры. Термодинамические величины для соединений бериллия взяты из уравнений табл. 19, а величины для соединений других металлов — на основании опубликованных работ [1, 3]. Теоретически каждый металл, образующий более прочное соединение, может восстанавливать менее прочные соединения. Для практического осуществления реакции восстановления разность в величине свободной энергии соединений восстанавливаемого металла и восстановителя должна составлять значительную величину; в противном случае реакция восстановления протекает неполностью и получаемый сплав имеет повышенную концентрацию металла-восстановителя. Кривые, изображенные на рис. 20, 21 и 22, показывают, что из распространенных металлов-восстановителей наибольшим сродством к кислороду обладают кальций, магний, алюминий и кремний (применяемый главным образом в производстве ферросплавов), а к хлору и фтору — кальций, натрий, магний.

Оксись бериллия является чрезвычайно прочным соединением, и восстановление ее при атмосферном давлении металлами, упомянутыми выше, кроме кальция, практически невозможно. Вос-

Рис. 22. Зависимость свободной энергии образования хлоридов от температуры (M , B — точки плавления и кипения хлоридов; M' , B' — точки плавления и кипения металла).

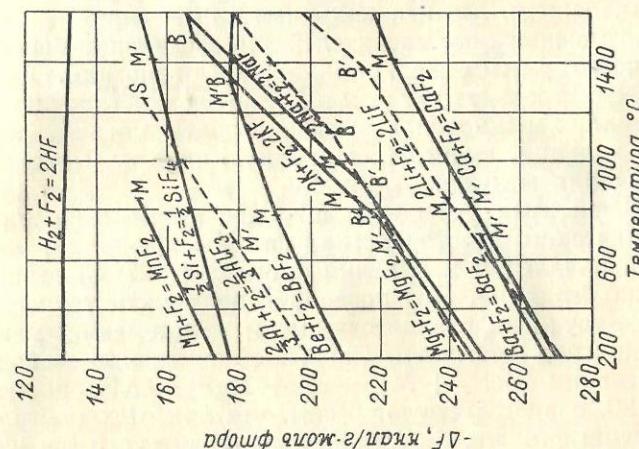


Рис. 21. Зависимость свободной энергии образования фторидов от температуры (M , B — точки плавления, кипения, сублимации фторидов; M' , B' — точки плавления, кипения, сублимации металла).

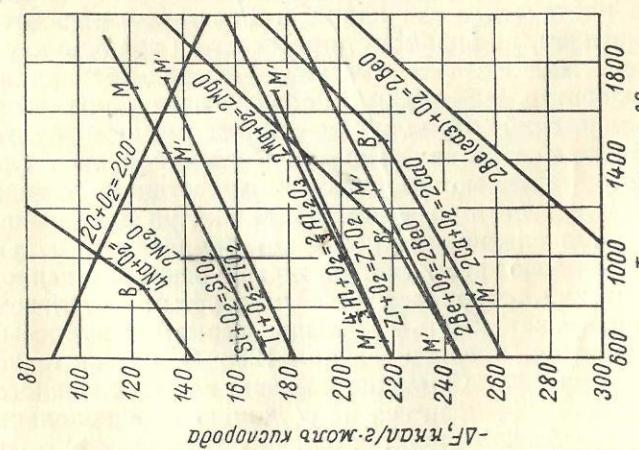


Рис. 20. Зависимость свободной энергии образования окислов от температуры (M , B — точки плавления и кипения окислов; M' , B' — точки плавления и кипения металла).

становление окиси берилля кальцием при температурах ниже 1730°C и атмосферном давлении возможно, однако промышленного применения эта реакция, по-видимому, иметь не будет, так как берилль образует сплавы с кальцием и последующая дистилляция связана с большими технологическими трудностями.

Берилль нелетуч в интервале температур от 1200 до 1300°C , поэтому процесс металлотермического восстановления можно было бы вести в вакууме; однако в этом случае исключается возможность применения кальция и магния. Восстановить окись берилля углеродом также практически не удается, так как при температурах процесса восстановления образуется карбид берилля ($\Delta F_{2127^{\circ}\text{C}} = -7,83 \text{ ккал}$).

Галогениды берилля менее устойчивы, чем галогениды других металлов. Кривые на рис. 21 и 22, а также данные табл. 20 показывают возможность восстановления галогенидов берилля натрием, калием, барием, литием, кальцием или магнием.

В качестве возможных восстановителей для соединений берилля наиболее часто рассматриваются кальций и магний. При больших масштабах производства для восстановления галоидных соединений берилля рациональнее использовать магний, так как он дешевле кальция, имеет более высокую чистоту и расход его на 1 кг берилля меньше.

В промышленной практике нашел широкое применение процесс магнийтермического восстановления фторида берилля, так как температура плавления и кипения фторида (1327°C) выше, чем для хлорида берилля. Это позволяет поднимать температуру процесса до точки плавления берилля, не применяя реакторов, работающих под давлением. Данные об изменении свободной энергии реакции $\text{BeF}_2 + \text{Mg} \rightarrow \text{Be} + \text{MgF}_2 + \Delta F$, приведенные в табл. 20, свидетельствуют о том, что при стехиометрическом соотношении фторида берилля и металлического магния реакция должна протекать слева направо. Восстановление фторида берилля магнием, по-видимому, протекает на границе двух несмешивающихся жидких фаз (магний — фторид берилля) в интервале температур 900 — 1000°C ; образующиеся при этом продукты (металлический берилль и фторид магния) будут находиться в твердом состоянии, образуя в реакционном тигле корки и слои, которые мешают расплавленным частицам фторида берилля и магния вступать во взаимодействие. При повышении температуры до расплавления металлического берилля (1300°C) эти твердые слои начинают размягчаться и разрушаться, а непреагировавший магний, соприкасаясь с перегретым расплавом фторида берилля, может давать небольшие взрывы и выбросы. Так как фторид магния, плавящийся при 1263°C , недостаточно жидкотекуч даже при 1300°C мелкие частицы восстановленного берилля после окончания процесса не соединяются в корольки и последующей обработкой практически не удается отделить

металл от шлака. Эти трудности удалось устранить добавлением к фториду берилля флюсов или проведением процесса восстановления с избытком фторида берилля по отношению к магнию.

2. МАГНИЙТЕРМИЧЕСКОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ ФТОРИДА БЕРИЛЛИЯ

Попытки исследователей восстановить окись берилля кальцием, магнием, алюминием, кремнием и углеродом не дали положительных результатов; однако таким путем могут быть получены сплавы берилля с медью, железом, никелем [9, 10]. Кроль в 1939 г. установил, что в высоком вакууме при 1400°C можно восстановить окись берилля титаном [10]. В лабораторных условиях Магел [4] получал берилль высокого качества, восстанавливая окись берилля при 1730°C цирконием. Отмечается возможность восстановления окиси берилля смесью C_2H_2 с H_2 [11], однако все эти методы практического значения не имеют. Первая работа по восстановлению хлорида берилля калием была проведена Велером [12]. Многие другие исследователи изучали различные варианты термического восстановления хлорида берилля натрием, литием, кальцием, магнием и алюминием [4, 13—17]. Обычно удается получить высокое извлечение берилля при восстановлении щелочными металлами его хлорида, однако последний сильно гидролизуется на воздухе, что приводит к загрязнению металла окисью. Помимо этого получающийся в результате реакции восстановления порошок берилля окисляется в процессе обработки продуктов реакции водой.

Подробно изучалась возможность восстановления хлорида берилля магнием; был выдан ряд патентов на такие процессы, а также на способы очистки порошкообразного металла от магния и MgCl_2 [15, 18].

Магел [4] применял в лабораторных условиях для восстановления хлорида берилля кальций; для увеличения общего удельного теплового эффекта вводился активатор — йод. Дальнейшего развития этот способ не получил вследствие повышения требований к чистоте берилля.

Попытки восстановить хлорид берилля алюминием также не дали положительных результатов [16, 17]. Кроль считает, что таким путем можно получать только алюминиево-бериллиевые сплавы [15].

Процесс термического восстановления фтористых соединений берилля магнием изучался многими исследователями [19—23]. Восстановление фторида берилля во всех работах проводилось в присутствии фторидов щелочных или щелочноземельных металлов, которые добавлялись главным образом для образования низкоплавких шлаков, содержащих фторид магния, а также с целью замедления хода реакции. В ходе изучения процесса магнийтермического восстановления фторида берилля были выявлены присущие этому методу трудности, которые первое время препятство-

вали промышленному использованию метода. При восстановлении фторида берилля стехиометрическим количеством магния (без флюса) в результате выделения большого количества тепла реакции быстро возрастает упругость паров магния; повышение температуры до точки кипения магния и выше вызывает его окисление и создает возможность выброса материала из реакционного тигля.

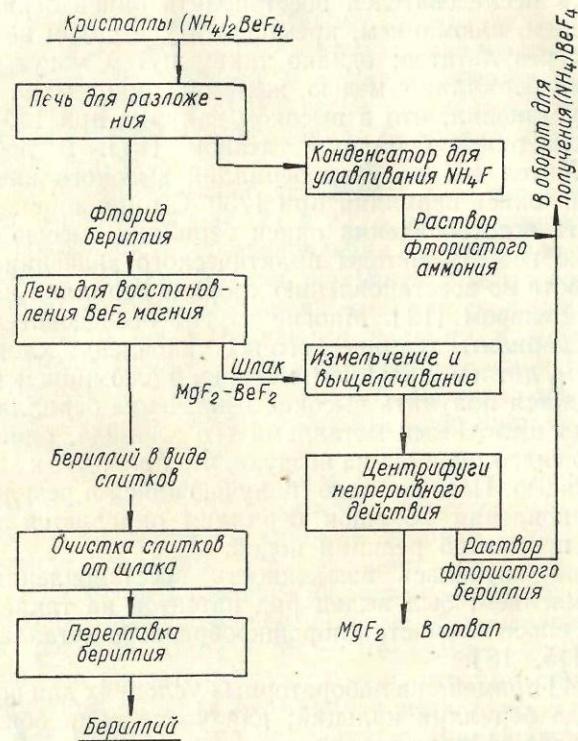


Рис. 23. Технологическая схема получения металлического берилля путем восстановления его фторида магнием.

Эти трудности устраняются добавлением к фториду берилля флюсов. В качестве флюсующих добавок можно вводить фториды кальция, бария, хлорид кальция и др.

В дальнейшем Къеллгрен [24] усовершенствовал процесс магнийтермического восстановления фторида берилля, заменив флюс избытком фторида берилля по отношению к магнию. Применение избытка фторида в качестве флюсующей добавки исключает необходимость контролировать степень чистоты флюсов при получении берилля высокой чистоты. В таком виде метод приобрел практическое значение для промышленного производства. Технологическая схема этого процесса показана на рис. 23.

Чистые кристаллы фторбериллата аммония загружают в графитовый тигель и нагревают до 900—1000° С для обеспечения полного разложения на фторид берилля и фторид аммония. Пары фтористого аммония, частично захватывающие фторид берилля, выходят через верх печи и улавливаются в скрубберах; полученный таким образом раствор фторида аммония возвращают в процесс на стадию растворения.

Процесс магнийтермического восстановления фторида берилля осуществляют в графитовых тиглях при температуре порядка 900—1000° С. Шихту загружают в печь периодически с таким расчетом, чтобы тепло, выделяемое за счет экзотермической реакции, использовалось для нагревания и частичного расплавления избытка фторида берилля. Когда восстановление фторида берилля магнием заканчивается, температуру в тигле поднимают до 1300° С. Так как плотность шлака выше плотности берилля, металл всплывает на поверхность. Избыток фторида берилля, образуя с фторидом магния жидкоплавкий шлак, способствует соединению в процессе восстановления мелких частиц берилля в слиток, а также растворяет на поверхности частиц металла окись берилля, мешающую образованию слитка.

Затем нагрев прекращают, а графитовый тигель охлаждают до температуры затвердевания; металл щипцами вынимают из тигля, а оставшийся в тигле жидкий шлак сливают в графитовые изложницы. Шлак с поверхности слитков берилля удаляют путем выщелачивания водой в шаровых мельницах или же при помощи пескоструйного аппарата. Фторид берилля выщелачивают обработкой измельченного шлака раствором плавиковой кислоты или горячим раствором бифторида аммония, подкисленного плавиковой кислотой для растворения окиси берилля и мелких частиц берилля. Отделенный центрифугированием фторид магния направляют в отвал. Полученные таким методом слитки берилля содержат в виде отдельных включений шлак, который удаляется при вакуумной переплавке и литье берилля.

В США основную массу чистого металлического берилля производят путем восстановления фторида берилля металлическим магнием. Фирма «Браш Бериллиум» усовершенствовала описанный метод магнийтермического восстановления фторида берилля [25]. Для термического разложения фторбериллата аммония в промышленных условиях применяют индукционные печи с графитовым тиглем [4]. Соль непрерывно загружают в печь, а жидкий фторид берилля стекает на дно тигля, откуда расплав непрерывно выпускают через сливной порог в изложницы. Процесс полностью автоматизирован и осуществляется непрерывно. Газообразный фторид аммония и часть фторида берилля через верхнюю часть тигля поступают в насадочный скруббер, орошающий водой, и затем на электрофильтр (рис. 24). Для слива скрубберного раствора имеется отстойник. Пары фторида аммония практически

полностью улавливаются; раствор из скруббера используют для приготовления NH_4HF_2 .

Гранулы фторида берилля поступают на восстановление. Фторид берилля восстанавливают в высокочастотных электрических печах с графитовым тиглем диаметром до 610 мм. Магний загружают кусками размером до 25 мм; общий вес загрузки составляет 118 кг гранулированного фторида берилля и 43,5 кг

магния. Практика фирмы «Браш Бериллиум» показала, что фторид берилля является наилучшим и наиболее экономически выгодным флюсом. Хороших результатов достигают при введении магния в количестве 75% от стехиометрически необходимого по реакции; при таком соотношении бериллий легко отделяется от шлака. Фторид берилля, оставшийся в шлаке после восстановления, выщелачивают водой в процессе мокрого измельчения; в осадке остается нерастворимый фторид магния.

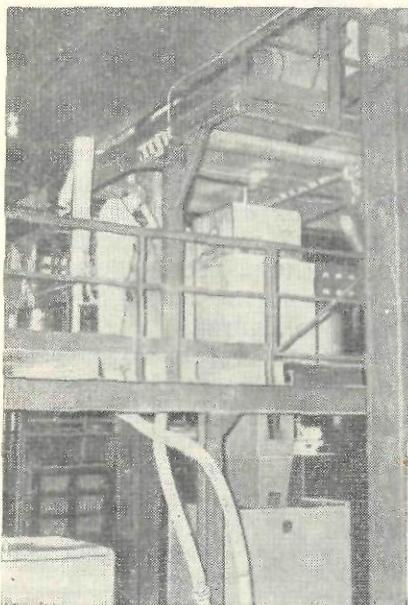
Увеличение количества магния до 85% от стехиометрически необходимого делает практически невозможным отделение берилля от шлака.

Восстановление является периодической операцией; при расходе мощности на одну печь от 75 до 100 квт продолжительность цикла составляет около

Рис. 24. Установка непрерывного действия для получения фторида берилля.

3,5 ч. После окончания реакции восстановления (900—1000° С) температуру в печи повышают от 1300° С и расплавленную смесь выливают в графитовую изложницу (рис. 25). Охлажденную смесь металла со шлаком подвергают мокрому размолу в шаровых мельницах из нержавеющей стали. При измельчении плава корольки берилля истираются с поверхности, и поэтому металл частично уходит со фторидом магния; для того чтобы его извлечь, фторид магния обрабатывают водой с добавлением плавиковой кислоты. Промывные воды возвращают на стадию очистки растворов фторбериллата аммония.

Прямое извлечение берилля при восстановлении составляет около 62%, суммарное извлечение — 96—97%. Бериллий содержит от 0,2 до 0,5% металлических примесей, около 0,1% окси берилля, примерно 0,02% углерода и до 1,5% магния. Корольки



берилля (для очистки главным образом от магния) плавят в индукционной печи, работающей при остаточном давлении 300—500 мк. Плавильный тигель изготавливают из окси берилля, а литейную форму — из графита. Слитки диаметром 230 мм и высотой 460 мм

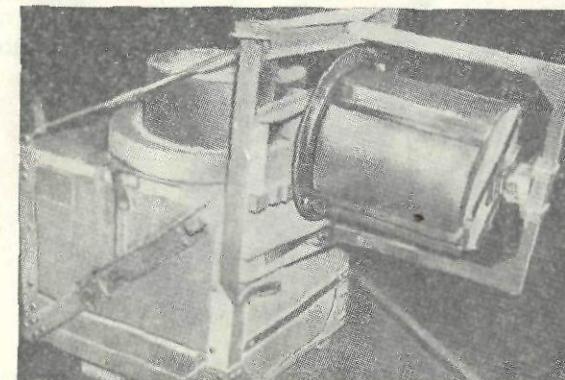


Рис. 25. Печь для восстановления фторида берилля с изложницей.

имеют вес от 32 до 34 кг. Рабочий цикл занимает 5 ч; тигель из окси берилля обычно выдерживает от 100 до 140 плавок. Типовой анализ берилля, получаемого фирмой «Браш Бериллиум», после вакуумной плавки, приводится в табл. 21. Прямое извлечение берилля при переплавке составляет 90%, суммарное — 95%.

В Англии, как и в США, для промышленного производства металлического берилля применяют метод восстановления фторида берилля магнием [26]. Для термического разложения фторбериллата аммония используют узкую графитовую реторту, установленную с уклоном к выпускному отверстию и нагреваемую газом. Реторту вытачивают из прямоугольного графита; внутренние размеры ее: длина 686 мм, ширина 306 мм. Для того чтобы избежать потерь фторида берилля через графит, реторту заключают в кожух из нержавеющей стали. Эскиз печи для термического разложения фторбериллата аммония приведен на рис. 26. Сушку

Таблица 21

Химический состав бериллиевых слитков после вакуумной плавки

Элемент	Примеси, % к Be
Be	99,5
C	$4 \cdot 10^{-2}$
Fe	$1,1 \cdot 10^{-1}$
Mn	$7 \cdot 10^{-3}$
Cr	$9 \cdot 10^{-3}$
Ni	$1,3 \cdot 10^{-2}$
Mg	$5 \cdot 10^{-2}$
Al	$6 \cdot 10^{-2}$
B	$1,2 \cdot 10^{-4}$
Cd	$0,5 \cdot 10^{-4}$
Zi	$1 \cdot 10^{-4}$
Ag	$5 \cdot 10^{-4}$
Co	$\sim 2 \cdot 10^{-4}$

кристаллов соли перед процессом термического разложения осуществляют в паровой лотковой сушилке. Температуру в реторте поддерживают на уровне 800—900° С; при этом скорость разложения составляет около 17 кг соли в час. Плавленый фторид бериллия выпускают в графитовые изложницы периодически, порциями по 30—40 кг. Фтористый аммоний полностью улавливается в трубчатых охлаждаемых конденсаторах и в гуммированной башне,

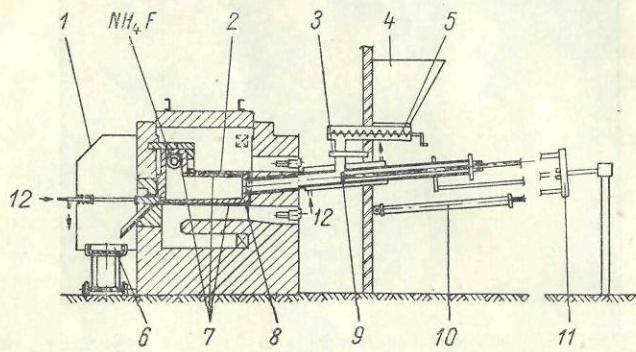


Рис. 26. Эскиз печи для термического разложения фторбериллата аммония:
1 — вентилиционный капот; 2 — стальной кожух; 3 — вращающаяся задвижка; 4 — бункер; 5 — шнек; 6 — графитовая изложница; 7 — покрытие из SiC; 8 — графитовая реторта; 9 — загрузочный поршень; 10 — пневматический цилиндр; 11 — верхняя крестовина; 12 — вода для охлаждения.

орошаемой водой. Полученный фторид бериллия содержит обычно от 0,2 до 0,6% окиси бериллия.

Для металлотермического восстановления использовали смесь фторида бериллия и магния; в графитовый тигель загружали порциями по 27 кг фторида бериллия и по 5,7 кг стружки магния (40% от количества, необходимого по стехиометрии), тигель закрывали теплоизолирующей крышкой и нагревали газом в течение 2 ч до температуры плавления бериллия. Расплав охлаждали до 1150° С и жидкий шлак сливали в графитовые изложницы. Бериллий в виде корольков оставался на центральном стержне и стенках тигля. Эскиз тигля для термического восстановления фторида бериллия магнием приведен на рис. 27.

Извлечение бериллия при таком ведении процесса, вследствие большого избытка фторида бериллия, было низким, поэтому в качестве флюса выбрали хлористый кальций. В настоящее время процесс восстановления осуществляют с использованием фторида бериллия и магния в стехиометрических соотношениях; тщательно перемешанную шихту загружают в графитовый тигель с расплавленным хлористым кальцием, нагретым до 1000—1100° С. Температуру доводят до расплавления бериллия, дают 4-часовую выдержку, затем тигель охлаждают до 1050—1100° С и сливают шлак. Оставшиеся в тигле корольки бериллия охлаждают в атмосфере аргона до комнатной температуры. Полученные корольки

бериллия дважды отмывают водой (горячей и холодной) в гуммированных реакторах, а затем переплавляют в вакууме и отливают в слитки диаметром 50,8 мм. В бериллиевых слитках имеются следующие примеси (% к Be):

B	0,001
Cd	0,00001
Li	0,0001
Ti	0,015
Cr	0,03
Mn	0,018
Pb	0,05
Na	0,006
Al	0,25
Ca	0,075
Cu	0,05
Si	1,2
Fe	0,07
C _{общ}	0,1
Cl	0,004
F	0,002
Mg	0,05
O ₂	0,12

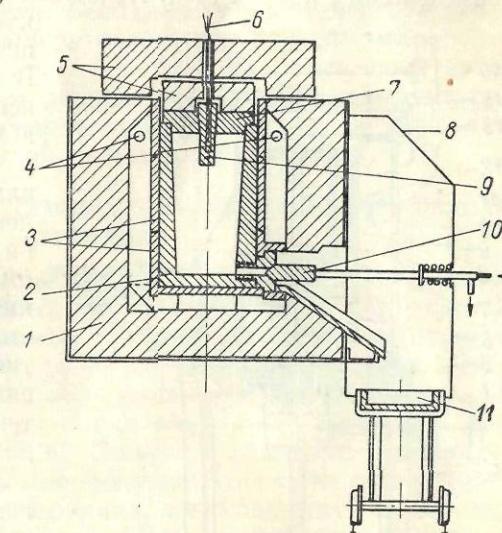


Рис. 27. Эскиз тигля для восстановления фторида бериллия:

1 — огнеупорная футеровка; 2 — графитовый тигель; 3 — обойма; 4 — горячий газ из огнеупора; 5 — термопара; 6 — крышка тигля; 8 — вентилиционный капот; 9 — стержень; 10 — запирающий клапан; 11 — изложница.

В Советском Союзе также изучался процесс термического восстановления фтористых солей бериллия магнием. Этот процесс является одним из методов получения чистого бериллия [27]. Фторбериллат аммония подвергают термическому разложению в графитовых тиглях при 900—1000° С; улетучивающийся при этом фтористый аммоний улавливают в скрубберах и возвращают в процесс. Полученный плавленый фтористый бериллий восстанавливают магнием в индукционных печах с графитовыми тиглями. К концу процесса температуру в печи поднимают до 1300° С. Сплавленный королек бериллия всплывает в шлаке, извлекается из тигля и отмывается водой от солей. Отмытые корольки выдерживают в вакууме при температуре около 1100° С.

Разработана новая рецептура шихты для восстановления, с заменой избытка фторида бериллия фтористым барием, что позволяет повысить выход бериллия. А. И. Евстюхиным [27a] также проводились опыты по восстановлению фторида бериллия магнием в присутствии фторида бария. При этом было получено извлече-ние металла в слиток, близкое к теоретическому. Реакция вос-становления протекала спокойно при 900—1000° С.

Бериллий, полученный восстановлением фторида, подвергают переплавке в вакууме для удаления летучих примесей.

Переплавку производят в атмосфере аргона при давлении 20 мм рт. ст. при 1500—1550° С.

Позже в СССР была разработана вакуумная плавка бериллия, совмещенная с литьем [28]. Исходным материалом для нее служит кусковой бериллий, прошедший вакуумную переплавку. В качестве материала тигля используют окись бериллия, а материала формы — графит и сталь. Процесс осуществляют при остаточном давлении $2 \cdot 10^{-3} \text{ мм рт. ст.}$ на специальной установке (рис. 28). Источником питания печи служит высокочастотный преобразователь типа ПВС-100/2500. В зависимости от требуемой жидкотекучести металл перегревают до температуры 1400—1520° С.

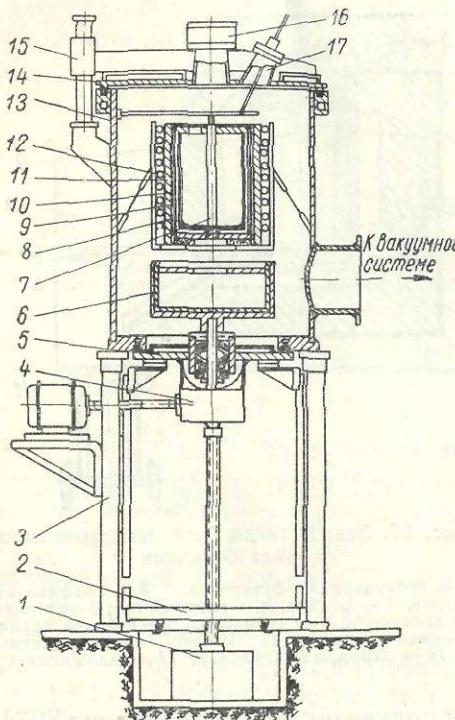


Рис. 28. Эскиз печи для вакуумной плавки и центробежного литья бериллия:

1 — механизм подъема поддона; 2 — тележка; 3 — стойки печи; 4 — механизм вращения формы; 5 — поддон; 6 — форма; 7 — стопор; 8 — тигель; 9 — набойка (BeO); 10 — нагреватель; 11 — фурцевка индуктора; 12 — индуктор; 13 — механизм подъема крышки; 14 — крышка печи; 15 — корпус печи; 16 — смотровое окно; 17 — шток для подъема стопора.

Таблица 22

Содержание примесей в бериллии до и после плавки, вес. %
(Спектральный метод анализа):

Элемент	I		II	
	до плавки	после плавки	до плавки	после плавки
Fe	$2,4 \cdot 10^{-3}$	$5,6 \cdot 10^{-3}$	$1,9 \cdot 10^{-1}$	$1,6 \cdot 10^{-1}$
Al	$2,7 \cdot 10^{-2}$	$3,3 \cdot 10^{-3}$	$1,4 \cdot 10^{-1}$	$1,4 \cdot 10^{-1}$
Si	$3,8 \cdot 10^{-2}$	$2,7 \cdot 10^{-2}$	$3,5 \cdot 10^{-2}$	$4,7 \cdot 10^{-2}$
Mn	$3,2 \cdot 10^{-3}$	$8,3 \cdot 10^{-3}$	$8,3 \cdot 10^{-3}$	$8,3 \cdot 10^{-3}$
Mg	$5 \cdot 10^{-2}$	$2,7 \cdot 10^{-2}$	$2,7 \cdot 10^{-2}$	$2,7 \cdot 10^{-2}$
Cu	$4 \cdot 10^{-3}$	$8,3 \cdot 10^{-4}$	$1,4 \cdot 10^{-2}$	$2,7 \cdot 10^{-2}$
Ni	$4 \cdot 10^{-3}$	$8,3 \cdot 10^{-3}$	$8,3 \cdot 10^{-3}$	$8,3 \cdot 10^{-3}$
Cr	$8 \cdot 10^{-3}$	$8,3 \cdot 10^{-3}$	$2,7 \cdot 10^{-2}$	$2,7 \cdot 10^{-2}$

Выход бериллия в отливку составляет 80—92% от загруженного для плавки металла, плотность литых заготовок достигает $1,84 \text{ г}/\text{см}^3$. Тигли из окиси бериллия выдерживают 40—50 плавок.

Структура литых заготовок позволяет обрабатывать их резанием без выкрашивания зерен. Бериллий также подвергали переплавке на слиток в вакуумной дуговой печи с расходуемым электродом (вакуум $1 \cdot 10^{-4} \text{ мм рт. ст.}$). Слитки, полученные дуговой плавкой, имеют более мелкокристаллическую структуру. В табл. 22 показано изменение химического состава бериллия после переплавки в вакуумной (I) и дуговой (II) печах.

3. ПОЛУЧЕНИЕ БЕРИЛЛИЯ ТЕРМИЧЕСКОЙ ДИССОЦИАЦИЕЙ ЙОДИДА БЕРИЛЛИЯ

Бериллий, свободный от кислорода и азота, может быть получен так же, как цирконий, торий, гафний, титан, термической диссоциацией его йодида. Сломан [29] указывает, что температура вольфрамовой нити накала для бериллия поддерживалась около 750—900° С. Йодид бериллия получался в результате взаимодействия йода и порошкообразного или компактного бериллия при температуре около 350—450° С. Плавится йодид бериллия примерно при 500° С; ниже этой температуры йодид легко возгоняется. Опыты показали, что йодид бериллия, взаимодействуя со стеклом пирекс, загрязняет металл кремнием. Попытки покрывать внутреннюю поверхность стеклянного сосуда металлическими пленками или найти другие материалы для реакционного сосуда не дали положительных результатов.

Копельман и Бендер [30] изучали диссоциацию йодида бериллия; ими было измерено значение равновесной константы диссоциации йодида бериллия в интервале температур 575—1060° С. Опыты проводили в платиновом сосуде. Установлено, что йодид бериллия димеризуется в парообразном состоянии. Константы равновесия реакции диссоциации димера на мономер имеют следующие величины:

T, °C	K
576	10,8
676	19,5
766	53,3

Теплота диссоциации реакции равна 14,8 ккал/моль. Опыты показали, что йодид бериллия взаимодействует с платиновым сосудом.

4. ПОЛУЧЕНИЕ БЕРИЛЛИЯ ЭЛЕКТРОЛИЗОМ РАСПЛАВЛЕННЫХ СОЛЕЙ

Бериллий относится к числу электроотрицательных элементов; в ряду напряжений он находится между алюминием и магнием. Нейман и Рихтер [31] установили, что потенциал его выделения из расплавленных хлоридов составляет 0,811 в (для алюминия 0,845 в).

Бериллий не может быть выделен электролизом водных растворов своих солей вследствие сильной гидратации его иона; на катоде выделяется гидроокись бериллия. Бус и Торри [32] выделяли бериллий из раствора безводного хлорида бериллия в жидким аммиаке, но промышленного значения этот способ не получил.

Электролитическое получение бериллия возможно только из расплавленных сред. Поскольку соли бериллия, имеющие молекулярное строение, чрезвычайно мало электропроводны, электролит состоит обычно из их смеси с солями щелочных или щелочноzemельных элементов, потенциал разложения которых значительно выше, чем у солей бериллия. Это позволяет получать практически не загрязненный примесью натрия бериллий, например электролизом смеси его хлорида с хлоридом натрия.

Хлорид бериллия образует с хлористым натрием эвтектику, плавящуюся при температуре около 220°C (50 мол. % BeCl_2). Диаграмма состояния $\text{BeCl}_2\text{—NaCl}$ приведена на рис. 11 [33].

Делимарский и сотр. [34—36] изучили потенциалы разложения этой системы в зависимости от соотношения компонентов в расплаве и термодинамические свойства хлоридов бериллия в ней. Напряжение разложения BeCl_2 , определенное коммутаторным методом и по $I\text{—}V$ -кривым в зависимости от температуры, изменяется по уравнению

$$E_{500} = 2,04 - 0,00055(t - 500) \text{ в.}$$

В эквимолекулярной смеси BeCl_2 и NaCl напряжение разложения BeCl_2 при разной температуре равно: $E_{420} = 2,08$ в.,

$$E_{600} = 1,99 \text{ в.; } E_{700} = 1,93 \text{ в.}$$

В зависимости от концентрации BeCl_2 э. д. с. химической цепи изменяется по уравнению

$$E_{500} = 1,962 + \frac{0,0244}{X_1^2} \text{ в.,}$$

где X_1 равно мольной доле BeCl_2 . Отсюда вычислено значение напряжения разложения BeCl_2 при 500°C , равное 1,9864 в. Изотермический потенциал BeCl_2 при той же температуре $Z-E$ равен барный потенциал BeCl_2 при той же температуре $Z-E$ равен $-7,5$ ккал/моль. Э. д. с. поляризации для чистого BeCl_2 , вычисленная экстраполяцией, составляет 1,9 в.

Зависимость катодных и анодных потенциалов от концентрации BeCl_2 в смеси с NaCl существенно отличается от уравнения Нернста.

По найденным экспериментально величинам э. д. с. поляризации ($E - E_0$) при разной температуре и концентрации BeCl_2 вычислены активности (a) и коэффициенты активности (m) хлорида бериллия для исследованных расплавов, согласно уравнениям

$$\ln a = \frac{(E - E_0)nF}{RT} \text{ и } m = \frac{a}{n}.$$

Полученные кривые приведены на рис. 29 и 30. Величины напряжения (b) разложения хлоридов бериллия и других элементов при 700°C приведены ниже [36]:

ZnCl_2	...	—0,41	BeCl_2	...	—0,91
AlCl_3	...	—0,85	NaCl	...	—2,33
MnCl_2	...	—0,87	CaCl_2	...	—2,36

Описанные в ранее опубликованных работах методы получения бериллия электролизом расплавленных фторидов при 1300°C и электролизом смеси хлоридов бериллия и натрия при 800°C

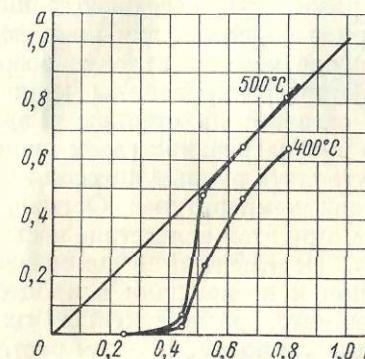


Рис. 29. Зависимость активности BeCl_2 (a) от его мольянной доли в расплаве (N).

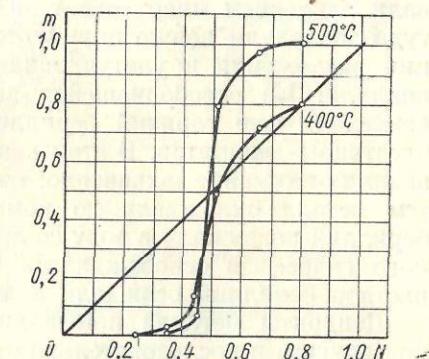


Рис. 30. Зависимость коэффициента активности BeCl_2 (m) от его мольянной доли в расплаве (N).

в атмосфере водорода в настоящее время полностью вытеснены из производства методом электролиза хлоридов при низкой температуре.

До 1945—1946 гг. электролиз хлоридов бериллия и натрия при низкой температуре был единственным промышленным методом получения чистого бериллия. Этот способ использовала немецкая фирма «Дегусса», выпускавшая бериллий до 1945 г. в количестве выше 1 т в год [37]. До настоящего времени он находит применение в США [4], Англии [26], Франции [38] и СССР [27].

Технологическая схема и аппаратура для электролитического получения бериллия при низкой температуре, длительно применявшаяся германской фирмой «Дегусса» [31], описаны ниже. Электролиз проводили в пяти последовательно соединенных ваннах при силе тока 500 а; напряжение на серии составляло 40—50 в, начальная катодная плотность тока 7,8 а/дм², анодная плотность тока 0,37 а/см². Электролитом служила расплавленная смесь BeCl_2 и NaCl в весовом отношении 1 : 1. Никелевая ванна диаметром 500 мм и высотой 800 мм имела внешний нагрев и служила катодом. Анод из плотного графита диаметром 100 мм и длиной 1200 мм устанавливали в центре крышки ванны таким образом,

чтобы нижний конец его находился на расстоянии от дна ванны примерно на 400 мм, т. е. в 1,5 раза большем, чем до боковых стенок. Анод изолировали от крышки асбестовой набивкой. Срок службы анода составлял шесть месяцев.

Хлор отводили по специальной трубке в крышке ванны и использовали только в случаях наплавления новой ванны, как защитную атмосферу в другое время направляли в вентиляцию.

Процесс проводили полунепрерывно: всего было установлено 10 ванн, из которых пять находилось на подготовке и пять работало. Начальное содержание хлорида берилля в ванне составляло 54%, конечное — 45%. Каждые 24 ч электролит перекачивали давлением инертного газа в разогретую соседнюю ванну; туда добавляли новую порцию хлорида берилля для компенсации разложения и улетучивания, после чего электролиз возобновляли. Из освободившейся ванны перфорированным ковшом извлекали еще горячий берилль, осевший на стенах в виде блестящих дендритов. В этом ковше при нагревании газом производили отжимание захваченного электролита ручным прессом и затем металл охлаждали до комнатной температуры. Остывший берилль погружали в воду со льдом; при этом вследствие частичного гидролиза освобождалась HCl. Перешедший в промывной раствор берилль осаждали аммиаком и возвращали в процесс.

Дендриты металла помещали на сите, расположенные одно под другим, и последовательно промывали водой, 1%-ным раствором едкого натра, водой, разбавленной азотной кислотой и еще раз водой; дендриты отжимали на центрифуге с корзиной из бронзовой сетки емкостью 20 кг (1200 об/мин) и быстро высушивали. Чистота берилля составляла 99% и выше.

Отмытый металл прессовали на гидравлическом прессе под давлением 5 т/см² в брикеты диаметром 40 мм и высотой 40 мм и плавили при 1400° С в печи с молибденовым нагревателем в атмосфере водорода. Тигли были изготовлены из окиси берилля. Слитки охлаждали в печи при пропускании водорода, после чего их верхнюю часть, состоявшую из окиси берилля, удаляли механической очисткой или шлифованием. Последней операцией было вторичное плавление берилля в такой же печи и тиглях из окиси берилля при остаточном давлении 1·10⁻³ мм рт. ст.; разлив металла проводили в вакууме в изложницы из железа или стали, нагретые до 150° С. Таким способом отливались прутки диаметром 10—60 мм и длиной 160—100 мм; чистота берилля достигала 99,8%.

В США на заводе фирмы «Бериллиум Корпорейши» аналогичная схема была применена для опытного производства, хотя промышленного применения до 1953 г. метод не получил [4]. На рис. 31 показана схема электролизной установки с поворотным приспособлением для выливания электролита, на рис. 32 — более поздняя конструкция американской ванны со сменным катодом. Ванны были значительно меньшего размера, чем в Германии,

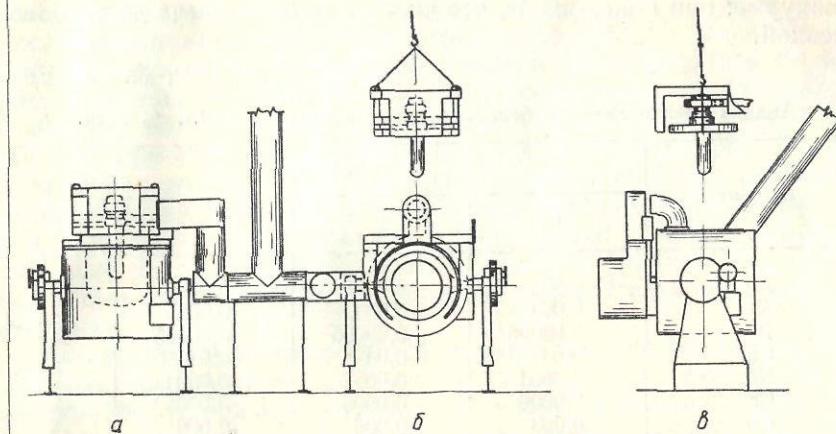


Рис. 31. Эскиз опытной электролизной установки фирмы «Бериллиум Корпорейши»:

а — положение при электролизе; *б* и *в* — положение при переливании электролита.

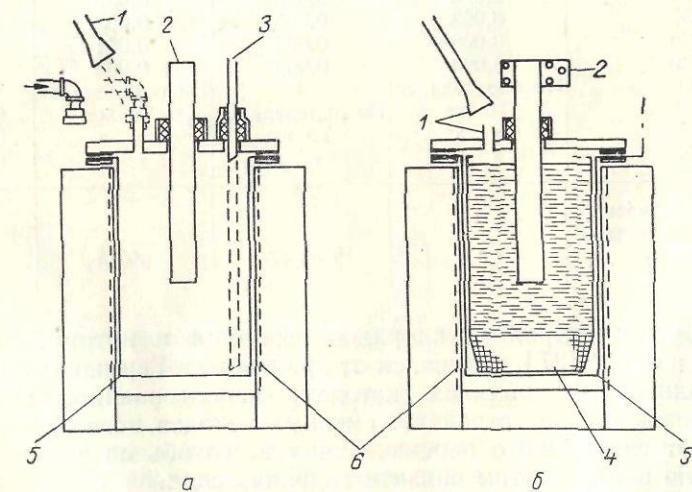


Рис. 32. Разрез электролизной ванны фирмы «Бериллиум Корпорейши»:

а — с сифоном для переливания электролита; *б* — со сменным катодом; 1 — отсос; 2 — анод; 3 — сифон; 4 — катод; 5 — никелевая ванна; 6 — обмотка сопротивления.

напряжение составляло 4—6 в, катодная плотность тока $0,08 \text{ а/см}^2$, анодная — $0,37 \text{ а/см}^2$. В табл. 23 приводятся данные анализа нескольких партий электролитного бериллия, переплавленного в вакууме; они показывают, что чистота металла была достаточно высокой.

Таблица 23
Анализ электролитного бериллия, выпущенного в США, % к Be

Элемент	# партии			
	1	2	3	4
Ag	0,001	0,0008	0,0006	—
Al	0,003	0,003	0,003	—
B	0,00005	0,00005	0,00005	—
Ca	0,01	0,01	0,01	—
Kd	0,0001	0,0001	0,0001	—
Cr	0,0006	0,0006	0,0006	—
Cu	0,003	0,006	0,006	—
Fe	0,003	0,018	0,009	—
K	0,006	0,003	0,003	—
Mg	0,003	0,003	0,003	—
Mn	0,003	0,01	0,015	—
Na	0,15	0,01	0,015	—
Ni	0,015	0,015	0,015	—
Pb	0,005	0,005	0,005	—
Si	0,003	0,003	0,003	—
Sn	0,0008	0,001	0,001	—
Zn	0,003	0,003	0,003	—
O	Не определялся	4	Не определялся	—
Cl	То же	Не определялся	То же	0,025
C	»	»	»	0,100
N	»	»	»	0,001
Be (по разности с определяемыми примесями)	98,4	99,47	99,48	—

Процесс электролиза хлоридов бериллия и натрия, примененный в СССР [27], отличался от принятого в Германии тем, что электролизер не являлся катодом; использованное впервые в Советском Союзе устройство сменных катодов позволило отказаться от ежедневного перекачивания всего объема электролита в другую ванну и этим снизить гидролиз соли.

Возможность смены катодов была использована также для электролитической очистки расплавленных солей. Положение бериллия в ряду напряжений позволяет освобождаться в процессе электролиза от многих более электроположительных примесей — меди, железа, свинца, никеля и др., обычно присутствующих в электролите. Проводя кратковременный электролиз при низком напряжении, можно выделить на катоде основную массу

этих примесей, почти не теряя бериллия, а затем продолжать процесс с новым катодом на очищенном электролите.

Концентрация бериллия в электролите за один цикл электролиза изменялась в узких пределах — от 6,3 до 5,9% бериллия. Исследование зависимости вязкости электролита от температуры показало, что перед сменой катода целесообразно поднять температуру ванны до 370—380° С; это обеспечивало необходимую жидкотекучесть электролита, а следовательно, максимальную полноту стекания его в ванну при извлечении катода. После охлаждения до комнатной температуры катод вместе с металлом отмывали водой от основной массы электролита. Кристаллы бериллия разделяли на две фракции по крупности и после отмычки щелочью, водой и азотной кислотой мелкую фракцию (-2 мм), как более загрязненную, подвергали дополнительному рафинированию.

Вместо отмычки захваченный с металлом электролит можно отделить нагреванием катода с металлом в вакуумной печи до 650—700° С; при этом возгонный хлорид бериллия и расплавленный электролит собирают в охлаждаемые никелевые приемники, из которых непосредственно возвращают на электролиз.

Для удаления летучих примесей металл переплавляли в вакууме. В электролитном бериллии после переплавки в среднем содержится следующее количество примесей (% к Be) [39]:

B	$1 \cdot 10^{-5}$	Ni	$3 \cdot 10^{-3}$
Li	$3,4 \cdot 10^{-5}$	Zn	$1,6 \cdot 10^{-2}$
Ag	$1 \cdot 10^{-4}$	Ti	$1 \cdot 10^{-3}$
Mn	$2,3 \cdot 10^{-3}$	Cr	$8 \cdot 10^{-4}$
Cu	$1,7 \cdot 10^{-3}$	Ca	$1,4 \cdot 10^{-3}$
Fe	$7 \cdot 10^{-3}$	Cl	$2,2 \cdot 10^{-3}$
Mg	$1 \cdot 10^{-3}$	S	$1 \cdot 10^{-2}$
Ba	$6,6 \cdot 10^{-3}$	Sn	$5 \cdot 10^{-3}$
Al	$3 \cdot 10^{-3}$	P	$1 \cdot 10^{-2}$
Si	$2,4 \cdot 10^{-2}$	F	$5 \cdot 10^{-2}$
Cd	$6 \cdot 10^{-6}$	Pb	$1 \cdot 10^{-2}$
Co	$1 \cdot 10^{-4}$		

Средневзвешенное сечение захвата тепловых нейтронов в бериллии такой чистоты составило

$$\sigma_c = (8,8 \pm 1,5) \cdot 10^{-27} \text{ см},$$

что вполне удовлетворяет требованиям, предъявляемым для использования его в тепловых реакторах в качестве замедлителя.

В одной из опубликованных в последнее время статей [38] приводится анализ электролитного бериллия французского завода на разных стадиях производства (табл. 24).

В последние годы производство бериллия высокой чистоты электролизом хлорида организовано в Англии [26]. Как и в СССР, электролиз проводят со сменным никелевым катодом; суточная производительность ванны составляет 1,25 кг. Ванны работают

с внешним нагревом мощностью 10 ква при силе постоянного тока 500 а и напряжении 9—12 в. Выход по току составляет 60 %. Отличие этого процесса от описанных выше заключается в применении специального герметичного контейнера для остывающего катода с целью уменьшения соприкосновения горячего берилля с воздухом и в использовании деминерализованной воды для отмывания катода от электролита.

Таблица 24

Содержание примесей в бериллии,
получаемом во Франции электролизом
хлоридов, %

Элемент	Чешуйки, полученные электролизом	Чешуйки после промывки	Электролит- ный Be, переплав- ленный в вакууме
Al	$8 \cdot 10^{-4}$	—	—
Fe	$3 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-3}$	$2,3 \cdot 10^{-3}$
Mn	$< 6 \cdot 10^{-4}$	—	—
Ni	$2 \cdot 10^{-4}$	$< 2 \cdot 10^{-4}$	—
Mg	$< 3 \cdot 10^{-4}$	—	—
Si	$2,5 \cdot 10^{-3}$	—	$2,4 \cdot 10^{-3}$
Cl	$1,2 \cdot 10^{-1}$	$3 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-4}$
O ₂	$6 \cdot 10^{-2}$	$8,5 \cdot 10^{-1}$	$5 \cdot 10^{-2}$
Итого (без Cl и O)	$5 \cdot 10^{-3}$	—	—

Производство берилля электролизом хлорида до настоящего времени не потеряло значения для получения ядерочистого металла, несмотря на то, что в США основное количество берилля получают магнийтермическим методом.

Существенным преимуществом электролитического процесса перед металлотермии является то, что как хлорирование, так и электролиз с последующими промывками являются рафинирующими операциями. Это позволяет, не предъявляя особенно высоких требований к чистоте исходной окиси берилля и к коррозионной устойчивости аппаратуры для промежуточных операций, получать бериллий с общим содержанием примесей около 0,2 %, а наиболее жестко лимитируемых примесей — в десяти тысячных или стотысячных долях процента.

Недостатком процесса является сравнительно невысокое прямое извлечение продукта, свойственное почти всем видам электролиза расплавленных сред, и связанная с ним необходимость перерабатывать оборотные продукты в специальном отделении или возвращать их в начальные стадии производства. Кроме того,

по сравнению с металлотермическим методом для электролиза требуется большая производственная площадь, так как, вследствие малой величины электрохимического эквивалента берилля, ванны имеют сравнительно низкую суточную производительность.

На Второй международной конференции по мирному использованию атомной энергии в Женеве английской делегацией сообщено о новых интересных исследованиях, имевших целью сделать электролиз хлорида берилля непрерывным [40]. Предварительные лабораторные опыты проводили в ванне емкостью 4 л с вкладышем, позволяющим удалить электролит по окончании процесса. Электролизер нагревали спиралью, расположенной с внешней стороны. После введения 5 кг ртути быстро загружали куски электролита, состоявшего из эквимолекулярной смеси BeCl_2 и NaCl . Ванну закрывали и соли плавили в атмосфере аргона; затем опускали угольный анод и начинали электролиз при силе тока 6 а и напряжении 5 в. Температуру поддерживали в пределах 300—350° С. Герметичность ванны обязательна, так как амальгама легко разлагается воздухом; в случае использования аргона как защитной атмосферы необходимо очищать его от кислорода.

В процессе электролиза наблюдалось всплытие амальгамы к аноду; поэтому было введено перемешивание катода. Через 8—16 ч процесс заканчивали, открывали ванну и удаляли вкладыш вместе с электролитом.

Жидкая в начале процесса амальгама постепенно густела и при содержании около 2 вес. % берилля превращалась в полутвердую пасту, плавающую в ртути; она содержала очень мало натрия.

При пропускании разбавленной амальгамы через небольшие отверстия (диаметром 0,5 мм) вытекающая жидкость представляла собой чистую ртуть, а остаток — более богатую бериллием амальгаму; однако при концентрации берилля выше 2 % дальнейшее отделение ртути небольшим давлением (до 1 атм) становилось затруднительным. Это показывает, что так называемая амальгама является не твердым раствором, а взвесью интерметаллида бериллий — ртуть в ртути. На воздухе она быстро теряла металлический блеск, покрываясь черным налетом, и в течение часа весь бериллий переходил в черный порошок; такое явление наблюдалось и при нахождении амальгамы в атмосфере недостаточно чистого аргона.

Порошок берилля можно было получать из амальгамы отгонкой ртути в вакууме. В некоторых случаях удавалось получать непосредственно изделия из берилля горячим прессованием амальгамы; содержание кислорода в них было ниже 0,8 вес. %.

На основании лабораторных данных была разработана и испытана конструкция установки для непрерывного электролитического получения амальгамы берилля в укрупненном масштабе. Ванна представляла собой цилиндр из нержавеющей стали диаметром 25 см и высотой 35 см с вкладышем из стекла пирекс

и двумя трубами, приваренными около дна (рис. 33); по одной из них ртуть поступала и по другой вытекала (рис. 34). Выводная труба проходила через холодильник для охлаждения ртути до комнатной температуры.

В ртутный катод погружали мешалку из нержавеющей стали, вал которой проходил через ртутный затвор и был защищен изоляцией от соприкосновения с расплавом. Анод был изготовлен

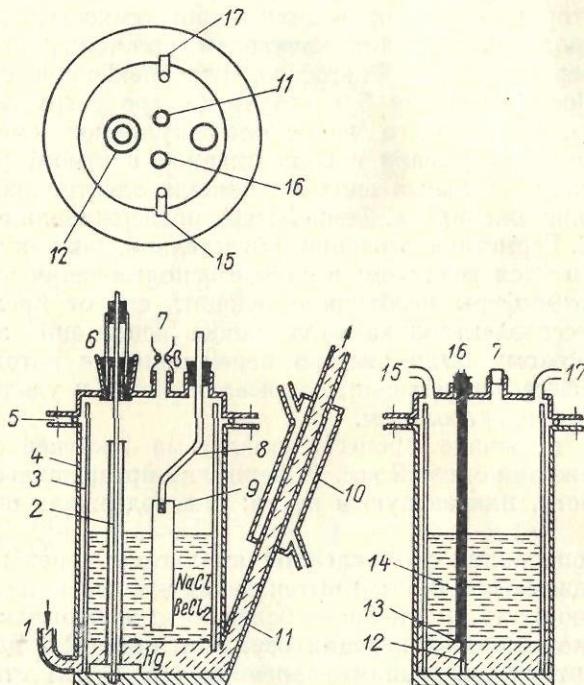


Рис. 33. Схема электролизера диаметром 250 мм с ртутным катодом:

1 — трубка для подачи ртути; 2 — мешалка из нержавеющей стали; 3 — цилиндр из стекла пирекс; 4 — цилиндр из нержавеющей стали; 5 — шариковый затвор; 6 — ртутный затвор; 7 — загрузочное отверстие; 8 — стальная шина; 9 — анод (электродный уголь); 10 — водяное охлаждение; 11 — выход ртути; 12, 14 — термопары; 13 — стержень для измерения уровня ртути; 15 — вывод аргона; 16 — отверстие для термопар и стержня; 17 — ввод аргона.

из электродного угля. Нагревательные элементы располагались по стенкам и под дном ванны. В крышке ванны имелось отверстие для загрузки хлорида бериллия из бункера, где соль хранилась без доступа воздуха. В ванне поддерживали атмосферу аргона. Уровни ртути и расплава контролировали измерением сопротивления.

Перед началом процесса установку проверяли на герметичность и заполняли аргоном, затем нагревали до 300°С и включали ртутный насос. Электролит состоял из 6,1 кг BeCl₂ и 3 кг NaCl

(молярное отношение 60 : 40); толщина слоя расплава над ртутью равнялась 16 см. Поскольку при электролизе не происходит потерь хлористого натрия, уровень расплава позволял точно оценивать концентрацию BeCl₂ в электролите. Уровень ртути был на 0,7—1,0 см выше выходного отверстия; если он превышал эту величину, то было трудно удалять амальгаму, так как бериллий собирался преимущественно в верхнем слое. Если уровень был ниже, расплав мог попадать в отводную трубку.

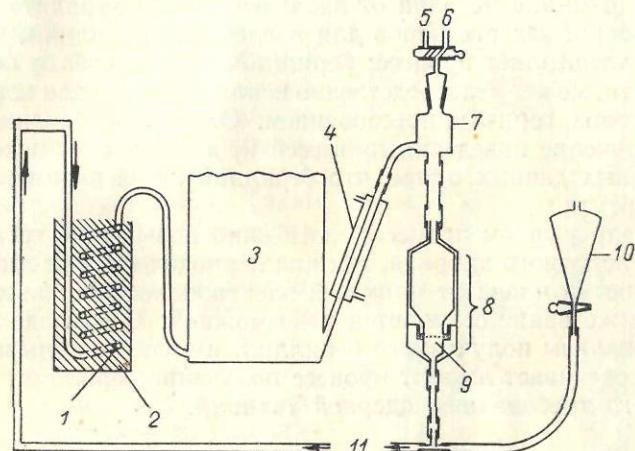


Рис. 34. Система циркуляции ртути:

1 — змеевик; 2 — подогреватель; 3 — электролизер; 4 — холодильник; 5 — ртутный насос; 6 — к вакууму; 7 — к аргону; 8 — камера; 9 — сетка; 10 — резервуар с ртутью; 11 — сепаратор для отделения ртути.

Перемешивание катода начиналось сразу после включения постоянного тока. Сила тока составляла 30—60 а, выход по току — около 80%. Через 3—6 ч избыток ртути отделяли от амальгамы на сепараторе в атмосфере аргона; затем сепаратор герметически закрывали с обоих концов и заменяли другим без перерыва электролиза.

При работе в лабораторных ваннах наблюдались некоторые трудности. Амальгаму удавалось получать только в атмосфере водорода, но иногда реакция его с хлором, выделяющимся на аноде, проходила со взрывом. В более крупных ваннах удовлетворительные результаты получили и при использовании очищенного аргона. Большие затруднения вызывало образование пены в электролите; при переходе к более крупным ваннам и питанию их хлоридом, получаемым на производственной установке, этот недостаток был устранен.

Графитовые электроды быстро разрушались. После длительных испытаний было установлено, что наиболее стойким материалом для анода является спеченный электродный уголь. В малых

ванных наблюдались короткие замыкания, вызываемые разрастанием объема амальгамы между катодом и анодом; при переходе к ваннам диаметром 25 см с перемешиванием и циркуляцией ртути замыкания были устранены.

Метод непрерывного электролиза хлорида бериллия с подвижным катодом, несомненно, представляет интерес для промышленности и имеет ряд преимуществ перед осаждением бериллия на твердом катоде. При непрерывном процессе отпадет необходимость в отмыке металла от захваченного электролита и переработке оборотных растворов для извлечения бериллия, что значительно удешевляет процесс; бериллий, отделенный от основной массы ртути, может непосредственно использоваться для изготовления заготовок горячим прессованием. Однако необходимо дальнейшее изучение поведения примесей и, в частности, накопление убедительных данных о том, что бериллий не загрязняется даже следами ртути.

При непрерывном процессе неизбежно повышение требований к чистоте исходного хлорида, так как периодическая электролитическая очистка плава от примесей электроположительных металлов в той же ванне становится невозможной. В докладе не приводятся анализы полученного бериллия, и поэтому нельзя судить о том, обеспечивает ли этот процесс получение бериллия, удовлетворяющего требованиям ядерной техники.

5. РАФИНИРОВАНИЕ БЕРИЛЛИЯ МЕТОДОМ ДИСТИЛЛЯЦИИ В ВАКУУМЕ

В работах Сломана, Кроля [29, 41, 42] было показано, что вакуумная дистилляция является практически важным методом очистки бериллия от некоторых примесей. Большое количество опытов по дистилляции бериллия было проведено также Кауфманом и сотрудниками [43].

Бериллий плавят в тиглях из окиси бериллия; при температуре 1500° С отгоняют различные соли, щелочные и щелочноземельные металлы. Дистилляцию ведут в вакууме при остаточном давлении около 10⁻⁴ мм рт. ст. и температуре 1400° С; рафинированный бериллий собирают на охлаждаемом водой медном конденсаторе. Схематически экспериментальная установка изображена на рис. 35. Химический анализ полученного бериллия показал, что в процессе дистилляции происходит значительная очистка от железа, углерода и бора, в то время как содержание алюминия, кремния, марганца и кислорода в бериллии не изменяется вследствие того, что различия в упругости паров этих примесей и основного металла невелики. Кроль приводит следующие данные для образца бериллия чистотой около 99% после вакуумной дистилляции [44]:

Элемент	Дистиллят, %	Остаток, %
Al	0,24	0,11
Si	0,036	0,073
Fe	Следы	2,08
Mn	0,38	0,35
Be	99,344	96,73

Если брать сравнительно чистый металл, то вакуумная дистилляция позволяет получить образцы чистотой 99,97% (при отсутствии в исходном металле марганца) [45].

В Советском Союзе был исследован и доведен до промышленного применения оказавшийся весьма эффективным метод очистки бериллия конденсацией на поверхности с высокой температурой [46]. Таким путем удается снизить содержание марганца, алюминия и кремния в дистиллированном бериллии до 1—2·10⁻³; чистота металла достигает 99,98%. Скорость испарения чистого металла Q может быть вычислена по формуле Кнудсена — Лэнгмиора

$$Q = \alpha q \sqrt{\frac{M}{2\pi RT}}, \quad (1)$$

где q — упругость параметалла;
 T — температура;
 M — молекулярный вес испаряющегося вещества;
 α — коэффициент конденсации (для большинства чистых металлов равен единице).

Если металл содержит малое количество примесей, то его приближенно можно рассматривать как идеальный раствор и рассчитывать скорость испарения по формуле (1). Расчеты показывают, что при испарении бериллия и конденсации его на поверхности с низкой температурой произойдет отгонка от основного количества примесей, упругость паров которых значительно отличается от бериллия. Скорость конденсации любого компонента сплава может быть определена из уравнения

$$\frac{dS}{dt} = \alpha \mu - v, \quad (2)$$

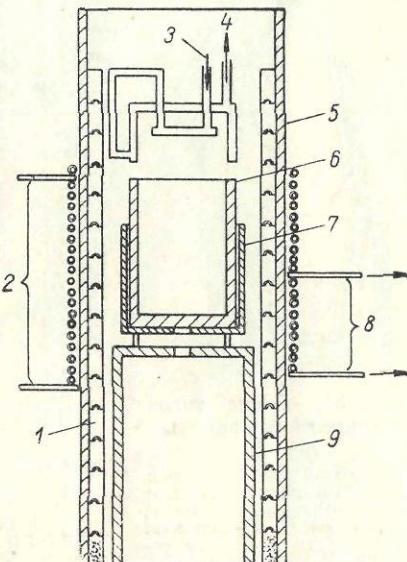


Рис. 35. Схема установки для дистилляции бериллия с конденсатором, охлаждаемым водой (масштаб 1 : 10):
1 — теплоизоляция из циркоонового кирпича; 2 — к батарее конденсаторов; 3 — впуск воды; 4 — слив воды; 5 — кварцевая труба; 6 — тигель из окиси бериллия; 7 — молибденовая насадка; 8 — к генератору; 9 — подставка из окиси бериллия.

где S — поверхностная плотность сконденсировавшихся атомов;
 μ — число атомов, падающих на единицу поверхности конденсации;
 v — число испаряющихся атомов;
 a — коэффициент конденсации.

Из уравнения (2) также следует, что в процессе осаждения бериллия возможна очистка от примесей. В процессе дистилляции существенным фактором является размер поверхности, на которой

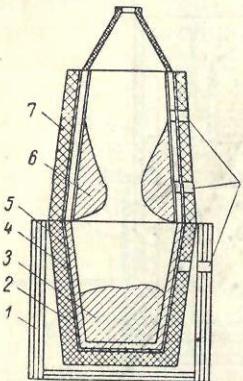


Рис. 36. Схема тигля и конденсационной колонки:

1 — экраны; 2 — футеровка;
 3 — испаряющийся металл;
 4 — нагреватель; 5 — тигель;
 6 — конденсат; 7 — колонка;
 8 — отверстия для измерения температуры.

конденсируются пары металла. Процесс рафинирования наиболее эффективен при потоках пара малой плотности, что обеспечивается либо повышением температуры конденсации, либо увеличением поверхности конденсации.

Испарение бериллия производили на вакуумной установке при остаточном давлении 10^{-5} — 10^{-6} мм рт. ст. в тиглях, изготовленных из технической окиси бериллия. Тигли нагревали при помощи молибденовых или вольфрамовых спиралей. Конденсационную колонку в форме усеченного конуса располагали над тиглем. Температуру расплавленного металла в тигле (1300 — 1450°C) и колонку измеряли оптическим пиromетром, а также термопарами. На рис. 36 приведен схематический чертеж тигля и конденсационной колонки. Оптимальная температура испарения металла, а также температура поверхности конденсации были найдены экспериментально; оптимальную температуру конденсации колонки определяли для потоков пара различной плотности. Процесс дистилляции в вакууме позволяет получать бериллий высокой чистоты; в табл. 25 приведены результаты анализа исходного и рафинированного бериллия.

На рис. 37 показана промышленная вакуумная установка для дистилляции бериллия.

Установлено, что допустима перегонка 85—90%-ного исходного бериллия без существенного загрязнения конденсата. Бериллий осаждается в виде крупных кристаллов правильной гексагональной формы и обладает повышенной пластичностью;

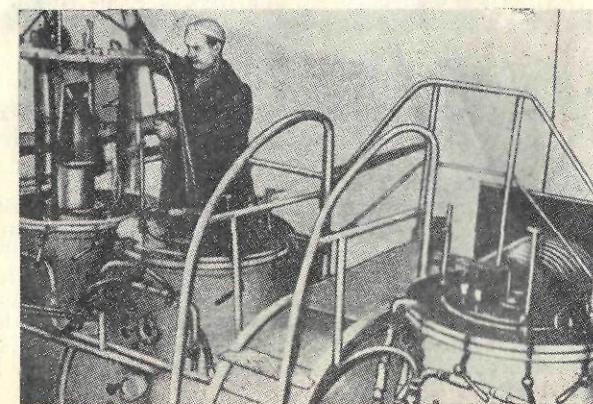


Рис. 37. Полупромышленная установка для дистилляции бериллия.

микротвердость, например, снижается от 450 до 200 — 240 кг/ мм^2 . Бериллиевая фольга толщиной $0,1$ — $0,3$ мм не разрушается при многократной деформации на изгиб.

Несмотря на то, что дистилляция позволяет получать бериллий наиболее высокой степени чистоты, этот процесс вряд ли может найти в будущем применение для производства бериллия в крупном масштабе, вследствие ограниченной производительности аппаратов.

ЛИТЕРАТУРА

- Брицк Е. В. и др. Термодинамические константы неорганических веществ. М.—Л., Изд-во АН СССР, 1949.
- Kelle K. U. S. Bogue of Mines Bull., 477, 1950, Bull., 476, 1949.
- Кубашевский О. и Эванс Э. Термохимия в металлургии. М., Изд-во иностр. лит., 1954.
- The Metals Beryllium. ASM. Cleveland, Ohio, 1955.
- Corgrove L. and Shyder P. J. Amer. Chem. Soc., 75, 3102 (1953).
- Siemonsen H. Z. Elektrochem., 55, 327 (1951).
- Kellogg H. Trans. Amer. Inst. Mining and Metallurg. Engrs, 188, No. 6, 862 (1950); 191, 137 (1951).
- Villa H. J. Soc. of Chemical Ind., 69, No. 1, 59 (1950).
- Kroll W. Wissenschaftliche Veröffentlichungen aus dem Siemens-Konzern, 11, No. 2, 91 (1932).
- Kroll W. Z. anorg. und allgem. Chem., 219, 28, 301 (1934); 240, 7, 332 (1939).
- Kruh O. Austrian Pat. 147648, 10. XI. 1946.

12. Wöhler F. Ann. Chim. et de Physique, Ser. 2, 39, 77 (1828).
13. Hunter M. A. and Jones A. Trans. Amer. Electrochem. Soc., 44, 23 (1923).
14. Tien J. Trans. Electrochem. Soc., 89, 237 (1946).
15. Kroll W. Trans. Electrochem. Soc., 89, 263 (1946).
16. Kangro W. Metall. u. Erz., 30, 389 (1933).
17. Fischer H., Peters N. Metall u. Erz., 30, 390 (1933).
18. Zeppelein H. Am. Pat. 2170394 (1939); Jaeger G., Rudas A. German Pat. 703517 (1941); Bucher J. E. Am. Pat. 2040804 (1936).
19. Alais, Frogues, Camargue Eng. Pat. 455747 (1935); German Pat. 675256 (1939).
20. Adamoli C. Am. Pat. 2193363 (1940); 2193364 (1940).
21. Losana L. Alluminio, 8, No. 2, 67 (1939).
22. Kroll W. Pat. 1359813, 1740857; Donahue W. B. Am. Pat. 2072067.
23. Spedding F., Wilhelm H. и др. Atomic Energy Commission Rept., No. 3315, 26/XI 1945.
24. Kjellgren B. Am. Pat. 2381291, 7. VIII. 1945.
25. Материалы Международной конференции по мирному использованию атомной энергии, 1955. Т. 8 — Технология производства материалов, используемых в атомной промышленности. Доклад 820 (США). М., 1958.
26. Degenham L., Temple D. Extraction and Refining of the Rarer Metals. Lond., Inst. of Min. and Metallurgy, 1957.
27. Мирсон Г. А. и др. Доклады советской делегации на Первой международной конференции по мирному использованию атомной энергии. Т. 3 — Исследования в области геологии, химии и металлургии. Доклад 633. М., Изд-во АН СССР, 1955.
- 27a. Металлургия и металловедение чистых металлов. Под ред. Емельянова В. С. и Евстюхина А. И. Вып. 1, МИФИ, 1959.
28. Иванов Е. С., Шмелев В. М. В кн.: «Труды Второй международной конференции по мирному использованию атомной энергии. Женева, 1958. Доклады советских ученых. Т. 3 — Ядерное горючее и реакторные металлы». М., Атомиздат, 1959.
29. Sloman H. A. J. Inst. Metals, 49 (2), 365—390 (1932).
30. Korelman B., Bender H. J. Electrochem. Soc., 98 (3), 89—93 (1951).
31. Neumann B., Richter H. Z. Elektroch., 31, 296 (1925).
32. Booth H., Toggey G. J. Amer. Chem. Soc., 52, 2581 (1930).
33. Schmidt J. M. Ann. Chim. (10), 11 (1929).
34. Шейко И. И., Делимарский Ю. К. «Укр. хим. ж.», 23, № 6, 713 (1957).
35. Делимарский Ю. К., Скобец Е. М. «Ж. физ. хим.», 20, № 9, 1005 (1946).
36. Делимарский Ю. К., Марков Б. М. «Ж. физ. хим.», 31, № 11, 2589 (1957).
37. Potvin R., Farnham G. Canad. Min. Met. Bull., No. 414, 525 (1946).
38. Williams Z., Euge P. Nuclear Energy, 3, No. 22, 9 (1958).
39. Красин А. К. и др. Доклады советской делегации на Первой международной конференции по мирному использованию атомной энергии. Доклад 2146. М., Изд-во АН СССР, 1955.
40. Kells M., Holden R., Whitman C. J. Amer. Chem. Soc., 79, No. 14, 3925 (1957). Доклад № 717 (Англия) на Второй международной конференции по мирному использованию атомной энергии. Женева, 1958.
41. Sloman H. J. Inst. Metals, 49, 365 (1932).
42. Kroll W. Metallwirtschaft, 13, 725 (1934); Metal Ind., 47, 29 (1935).
43. Kaufmann A. Trans. Amer. Soc. Met., 42, 785—844 (1950).
44. Kroll W. Metals and Alloys, 8, 349 (1937).
45. Raupog G. J. Roy. Aeronaut. Soc., 50, 390 (1946).
46. Синельников Н. Д. и др. В кн.: «Труды Второй международной конференции по мирному использованию атомной энергии. Женева, 1958. Доклады советских ученых. Т. 3 — Ядерное горючее и реакторные металлы». М., Атомиздат, 1959.

3 р. 60 к.

с 1/1 1961 г. цена 36 к.

Г.Ф. СИЛИНА, Ю.И. ЗАРЕМБО, А.Э. БЕРТИНА

БЕРИЛИЙ ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ И МЕТАЛЛУРГИЯ

АТОМИДАТ 1960

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ И МЕТАЛЛУРГИЯ

Be