

PRÉSIDENCE DU CONSEIL
COMMISSARIAT A
L'ÉNERGIE ATOMIQUE

C



LE BERYLLIUM

par

P. MOURET et A. RIGAUD

Rapport CEA n° **1090**

CENTRE D'ÉTUDES
NUCLÉAIRES DE SACLAY
SERVICE DE DOCUMENTATION
Boîte postale n° 2 - Gif-sur-Yvette (S.-et-O.)

MOURET P., RIGAUD A.

Rapport CEA n° 1090

Le béryllium

Sommaire. — Après un bref rappel des propriétés physiques et chimiques du béryllium, ce rapport étudie les divers traitements chimiques applicables aux minerais de Be, soit directement, soit après enrichissement physique. Ces divers traitements conduisent à l'hydroxyde ou à des sels de Be, à partir desquels l'obtention de l'oxyde ou du métal est aisée. Purifications analyse et utilisations sont aussi abordées mais de façon succincte.

1959

24 pages

MOURET P., RIGAUD A.

Report CEA n° 1090

Beryllium

Summary. — After a brief summary of the physical and chemical properties of beryllium, the various chemical treatments which can be applied to beryllium minerals either directly or after a physical enrichment are discussed. These various treatments give either the hydroxide or beryllium salts, from which either beryllium oxide or metallic beryllium can easily be obtained. The purification, analysis and uses of beryllium are also briefly discussed.

1959

24 pages

DÉPARTEMENT DE CHIMIE

Section d'Étude des Traitements Chimiques de Minerais

LE BERYLLIUM

par

P. MOURET et A. RIGAUD

Rapport CEA n° **1090**

Rapport Intérieur n° 137 du 15 janvier 1958

1959

I. RÉPARTITION ET IMPORTANCE DU BÉRYLLIUM DANS LE MONDE.

Le béryllium occupe à peu près le même rang en abondance que le cesium, le scandium et l'arsenic.

On le trouve ordinairement dans les pegmatites, mais il est aussi connu dans des granits et des syénites.

Le minerai principal est le béryl qui est un silico-aluminate de béryllium, contenant en théorie 14 pour cent de BeO et 5 pour cent de Be ; pratiquement, la teneur en BeO n'excède guère 10 à 12 pour cent.

Dans les pegmatites, il est récupéré comme sous produit, avec le feldspath, lithium, mica, colombite, tantalite, cassitérite.

Les principaux producteurs sont : (moyenne des années 1936 à 1952).

| | |
|-----------------------------|---------------------------------|
| Brésil (Minas Geraes)..... | 49 pour cent. |
| Argentine..... | 11 pour cent. |
| Union Sud-Africaine | 10 pour cent. |
| Indes, Etats-Unis | 7 pour cent. |
| Rhodésie du Sud | 5 pour cent. |
| Australie, Madagascar | 3 pour cent. |
| Mozambique | 2 pour cent. |
| Maroc, Portugal | 1 pour cent. |
| Ouganda | Très faible et très irrégulier. |

On le trouve à faible pourcentage dans les roches ignées — 0,0006 pour cent — et dans les argiles schisteuses — 0,00035 pour cent. Négligeable dans les roches calcaires et sablonneuses. A l'état d'impuretés dans :

| | |
|------------------|----------------|
| Allanite..... | 0,5 pour cent. |
| Grenat | 400 à 500 ppm. |
| Tourmaline | 500 à 600 ppm. |
| Mica | 200 à 400 ppm. |
| Kaolin..... | 150 à 300 ppm. |
| Bauxites | 30 à 50 ppm. |

MINÉRAUX DE BERYLLIUM

| %Be | Nom | Composition | Rareté | Couleur | Dureté Mohs | Densité | Lieux |
|---------|---------------|---|-------------------------|--------------|-------------|---------|---|
| 5,7 | Berylite | Be ₂ Be SiO ₇ | Tres rare | Blanc jaune | 6-7 | 4 | |
| 15,1 | Bertrandite | 4 BeO, SiO ₂ , H ₂ O | rare | | 6-7 | 2,6 | Pegmatites, La Villecler |
| | Beryl | 3 BeO, Al ₂ O ₃ , 6 SiO ₂ | commun | jaunâtre | 7,5-8 | 2,6-2,8 | Madagascar, Bessines S ^t Sylvestre-la-Borde |
| 71 | Beryllonite | Na ₂ O, 2 BeO, P ₂ O ₅ | Tres rare | Blanc jaune | 3,5-6 | 2,8 | |
| 86 | Brommelite | BeO | Extr. ^m rare | Blanc | 9 | 3 | Suede |
| 71 | Chrysoberyl | BeO, Al ₂ O ₃ | Assez répand | Vert | 8,5 | 3,5-3,8 | Madagascar, Congo |
| | Donalite | (Fe, Mn, Zn) ₃ Be ₂ SiO ₄ , ZnS | rare | Rouge gris | 5,5-6 | 3,4 | |
| | Euclase | 2 BeO, Al ₂ O ₃ , (SiO ₂) ₂ , H ₂ O | rare | Vert pale | | 3,1 | |
| | Eudydimite | H ₂ O, Na ₂ O, 2 BeO, 6 SiO ₂ | | Blanc | 6 | 2,6 | Syenites éleolithiques |
| | Epidymite | H Na, Be, Si ₃ O ₈ | Tres rare | | | | |
| | Gadolinite | 2 BeO, FeO, 2 X ₂ O ₃ , 2 SiO ₂ | rare | Noir | 6,5-7 | 4-4,5 | pegmatites syenites Scandinaves |
| 19,2 | Hamborgite | 4 BeO, B ₂ O ₃ , H ₂ O | rare | Blanc gris | 7 | 2,3 | |
| 38 à 54 | Helvite | 5 (Mn, Fe) Be ₂ SiO ₄ , ZnS | rare | Brun, Vert | 6-6,5 | 3,2-3,4 | Nouveau Mexique |
| 5,7 | Henderite | CaO, CaF ₂ , 2 BeO, (P ₂ O ₅) ₂ | Tres rare | Jaune, blanc | 5 | 3 | Fluorine d'Allemagne |
| | Leucophanite | Fluosilicates de Na, Ca, Be | Tres rare | Gris-jaune | 4 | 3 | Syenites éleolithiques |
| | Meliphanite | | Assez rare | Rouge, jaune | 5-5,5 | 3 | |
| | Milarite | K ₂ O, CaO, BeO, 24 SiO ₂ , Al ₂ O ₃ , H ₂ O | | Vert pale | 5,5-6 | 2,6 | |
| | Molbeckite | Silicate de Be et P | | Bleu, gris | 3,5-4 | 2,4 | |
| 16,4 | Phenacite | 2 BeO, SiO ₂ | Assez rare | Jaune, Rose | 7,5-8 | 3,0 | Vosges, Mines de Framont |
| | Primerite | (Mn, Ca) Be ₂ SiO ₄ | | Saumon | 6,7 | 3,5 | |
| 12,6 | Swedenborgite | Be ₄ Na SnO ₇ | | | | | |

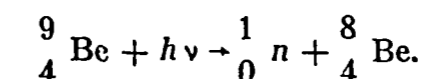
II. PROPRIÉTÉS PHYSIQUES, CHIMIQUES ET TOXICITÉ DU Be ET DE SES COMPOSÉS.

a) Propriétés physiques.

Le Be est le premier élément du groupe II ; comme le lithium, il a une structure analogue à l'hélium.

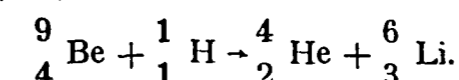
C'est l'élément qui possède le neutron le moins fortement lié (1,7 MeV).

Bombardé par des photons, il donne la réaction :



Les rayons γ du thorium C'' et du radium C'' sont capables de l'expulser.

Le bombardement par protons donne :



C'est un excellent modérateur et réflecteur de neutrons.

Le Zr lui est souvent préféré pour des raisons de prix de revient.

| | |
|--|---------------------------------------|
| Nombre atomique | 4 |
| Nombre de masse | 9 |
| Masse atomique | 9,013 |
| Densité à 20° en g/cm ³ | 1,86 |
| Point de fusion | 1280° |
| Point d'ébullition | 1500° |
| Potentiel d'ionisation, en électron-volt | |
| 1 ^{er} électron | 9,32 |
| 2 ^e électron | 18,20 |
| Rayon de l'atome, en Å | 0,889 |
| Rayon ionique, en Å | 0,37 |
| Force électromotrice de l'élément | 1,70 volt |
| Coefficient de dilatation linéaire | 1,78 × 10 ⁻⁶ par degré. |

b) Propriétés chimiques.

Le Be a une grande affinité pour l'oxygène : son oxydation s'accompagne d'un dégagement de 135,9 kc.

Il permet de réduire Ba₂O — MgO — Al₂O₃ et K₂O sous vide à 700°C.

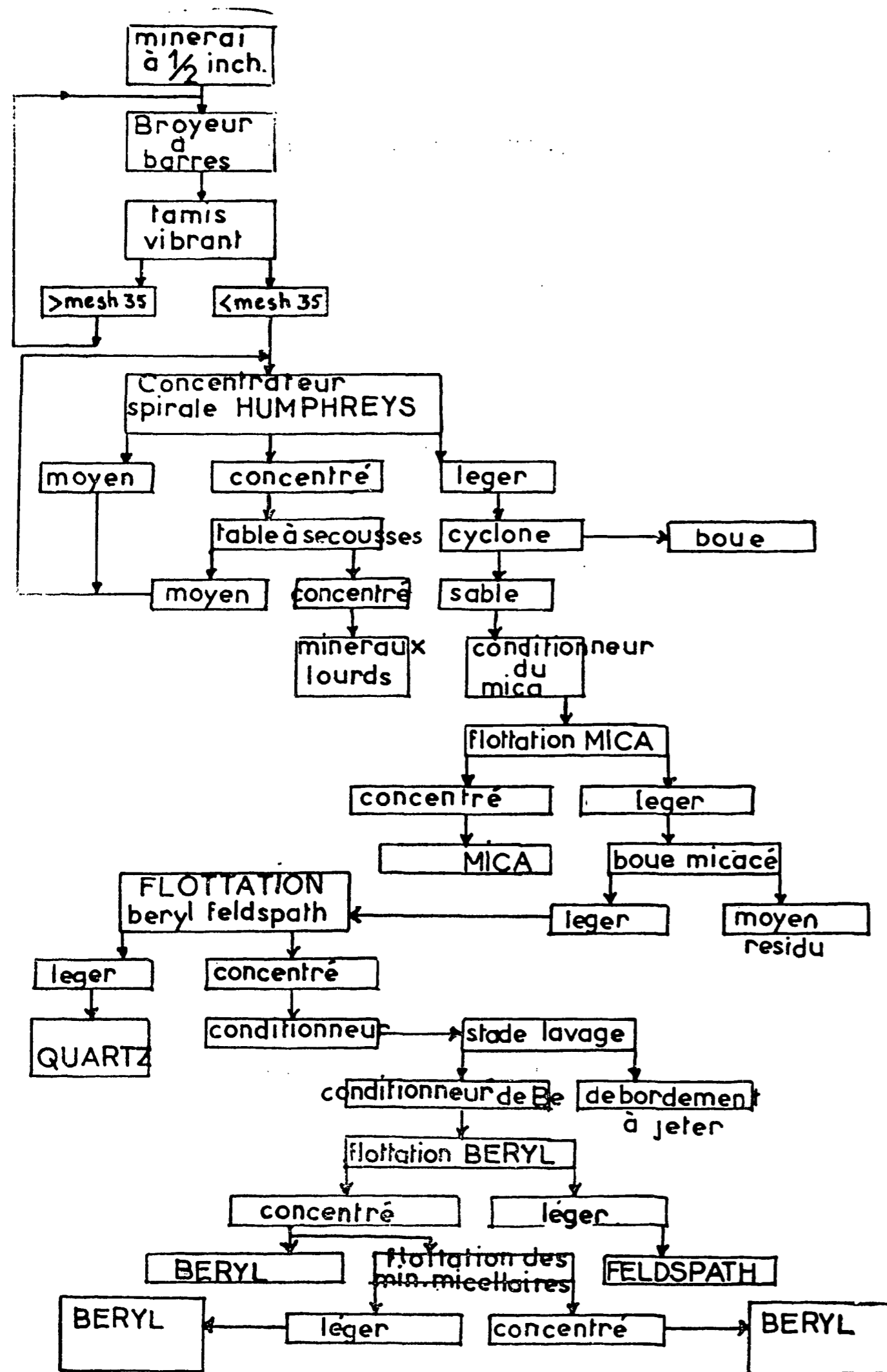
Métal grisâtre, cassant à froid, ductile à chaud.

Il donne :

Dérivés carbonés :

Be₂C — rouge brique.

BeC₂ — Be — en présence d'acétylène à 450°C.



Dérivés arylés et alcoylés :

Diméthyl béryllium $\text{Be}(\text{CH}_3)_2$ — Sublimation à 200°C .
Diphényl et ditolyl, très actif — Inflammation spontanée à l'air.

Dérivés cyanés :

$\text{Be}(\text{CN})_2$.

Dérivés nitrés :

Be_3N_2 .
Béryllates de Na et K — Na_2BeO_2 et K_2BeO_2 .
Sulfure de Be.

Importants dérivés halogènes du Be.

BeF_2 obtenu par chauffage du fluobéryllate $\text{NH}_4(\text{BeF}_4)$.

BeCl_2 : divers procédés d'obtention. Chauffage à 800°C .

| | Température Fusion | Température Ebullition | Température Sublimation |
|-----------------|--------------------|------------------------|-------------------------|
| BeCl_2 | 405° | 488° | 473° |
| BeBr_2 | 488° | | |
| BeI_2 | 480° | 488° | |

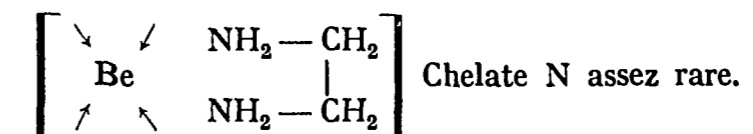
Dérivés du Be et des oxacides

Ethoxyde de Be : $\text{Be}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$.

Dérivés complexes du Be

Par sa petite taille et sa double charge, l'ion Be a une tendance très forte à s'unir par covalence.

C'est le corps type pour la formation de chélates.



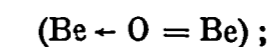
Les complexes oxygénés sont les plus nombreux.

En solution, l'hydratation de l'ion Be est très forte.

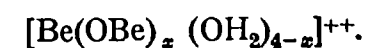
Une particularité est qu'une solution aqueuse de sel de Be peut dissoudre une quantité assez importante d'oxyde ou hydroxyde de Be.

Par évaporation de ces solutions on obtient un solide colloïdal. Trois explications possibles à ce phénomène :

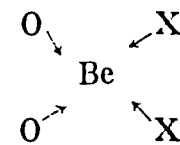
- 1) l'oxyde est sous forme colloïdale ;
- 2) il se forme du $\text{Be}(\text{OH})^+$;
- 3) BeO remplace l'eau de l'ion hydraté pour former un complexe



ou plus vraisemblablement :



Avec les aldéhydes et cétones, il se forme une molécule du type :



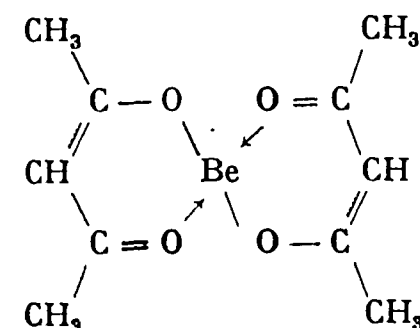
Les chélates :

Ils peuvent être neutres ou chargés négativement.

Dérivés des β Céto-énols,
 β Céto-esters,
hydroxyquinones.

Dérivés covalents des acides carboxyliques : oxalique et malonique :

$\text{Be}_4\text{O} (\text{O COR})_6$ et complexes divers.
Béryllium acétylacétonate par exemple.



Dérivés de la benzoyl-acétone.
Dérivés acétylacétate.
Dérivés salicylate, etc.

c) Toxicité.

Il semble que les vapeurs et poussières des composés à base de Be puissent causer, par contact : des dermatites, ou respirées : des pneumonies aiguës.

En effet, ce sont surtout les dérivés fluorés volatils ou d'oxyde à l'état très divisé, les variétés fluorescentes et spéciales préparées à basse température (400°C) qui ont été reconnus plus toxiques que les variétés réfractaires.

Le Be inhiberait fortement dans le sérum, les phosphatases alcalines activées par Mg et Ca.

Analogie entre la béryllose et la silicose.

Comme antidote de l'intoxication, on a préconisé : l'acide aurine tricarboxylique, et un Symposium a été tenu sur le traitement par ACTH et Cortisone.

Pour les alliages à base de Be, ils ne sont pas plus malsains que les autres, à manipuler et à travailler.

Il semble qu'une excellente ventilation des locaux, et un équipement individuel, un masque, des gants, permettent d'éviter tous ennuis au point de vue de l'hygiène.

III. MÉTHODES DE CONCENTRATION PHYSIQUE.

a) Méthode de Gaudin.

Traitement des grains de 3/4 d'inch au moyen d'un « Kicker » qui réagit aux neutrons émis par le béryl après irradiation de ce dernier aux rayons γ .

Appareillage utile, mais compliqué et trop cher pour la plupart des petits producteurs.

La flottation semble être la méthode la plus simple et la plus efficace.

b) Flottation.

Les minerais de béryl à 11 ou 12 pour cent de BeO sont insuffisants pour couvrir les besoins en Be. Il est souvent exploité des minerais, par exemple des pegmatites, à beaucoup plus faible teneur : 1 pour cent et moins.

Des recherches ont été entreprises pour l'obtention de concentrés de Be, en particulier par flottation. Après divers essais, la flottation par des sulfonates extraits du pétrole, a offert une méthode très intéressante.

Procédé.

Les principaux constituants des pegmatites sont : mica, feldspath, quartz, et quelquefois, ce qui revalorise les gisements, de l'étain, du Be, du tantale et du colombium.

Concassage de l'ordre du centimètre de section.

Broyage à mesh 35.

Passage dans une spirale « Humphreys ».

Le concentré lourd passe sur une table à secousses à la sortie de laquelle les queues sont recyclées à la spirale avec une nouvelle charge.

Les queues de la spirale sont envoyées dans un réservoir et de là, dans un cyclone pour éjecter les matériaux inférieurs à mesh 270.

Le sable constitue l'alimentation des circuits de flottation.

Réservoir dans lequel sont ajoutés les produits de flottation du mica, après dilution.

Mica.

1 à 3 livres SO_4H_2 par tonne de minerai.

0,1 à 0,3 livre (selon la quantité de mica) de collecteur (Rosin-amine Acétate, Coco-amine Acétate, Hydrochlorure de Laurylamine).

0,05 à 0,2 livre de moussant (Isobutyl-carbynol, Dow Froth 250).

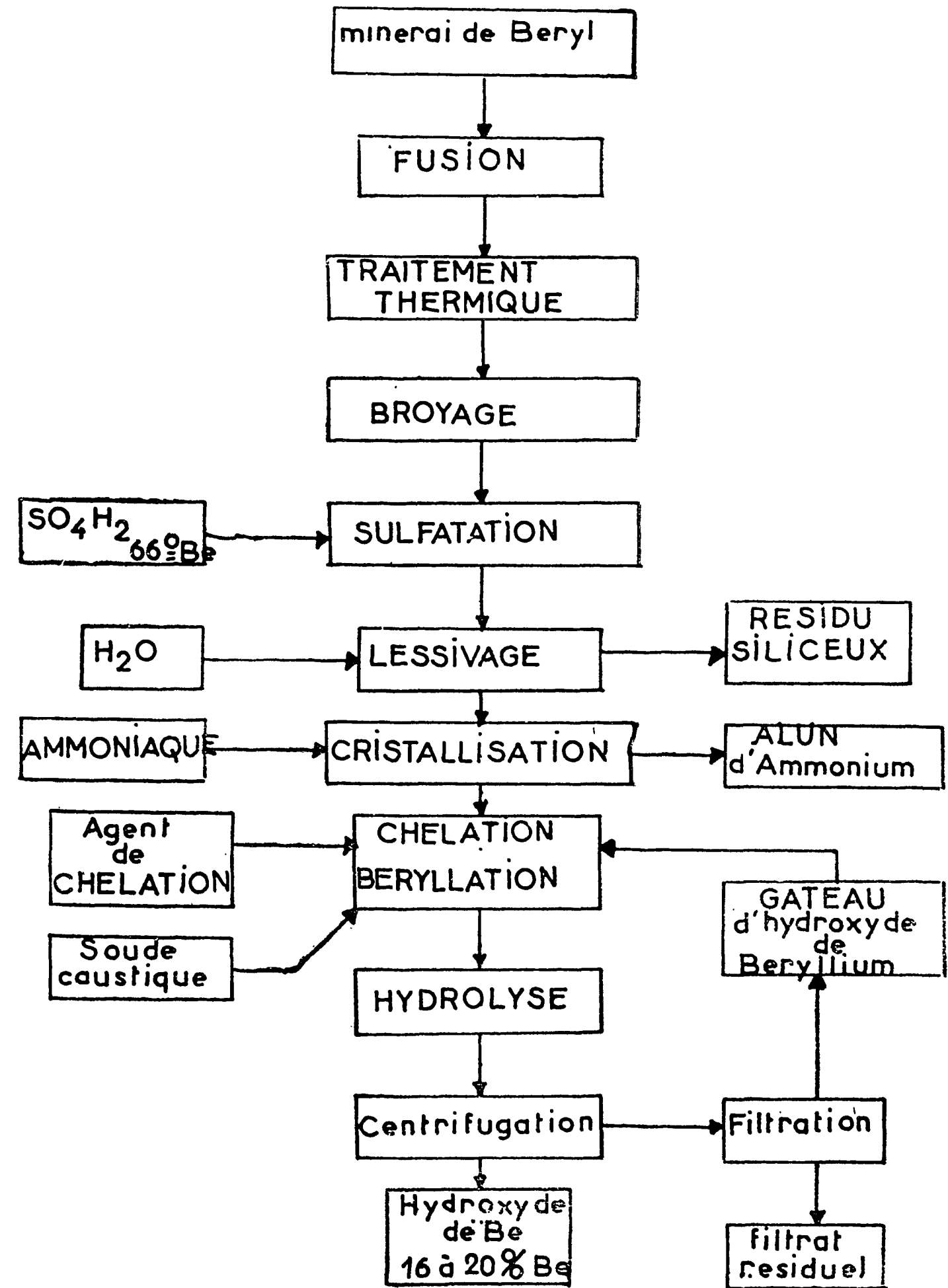
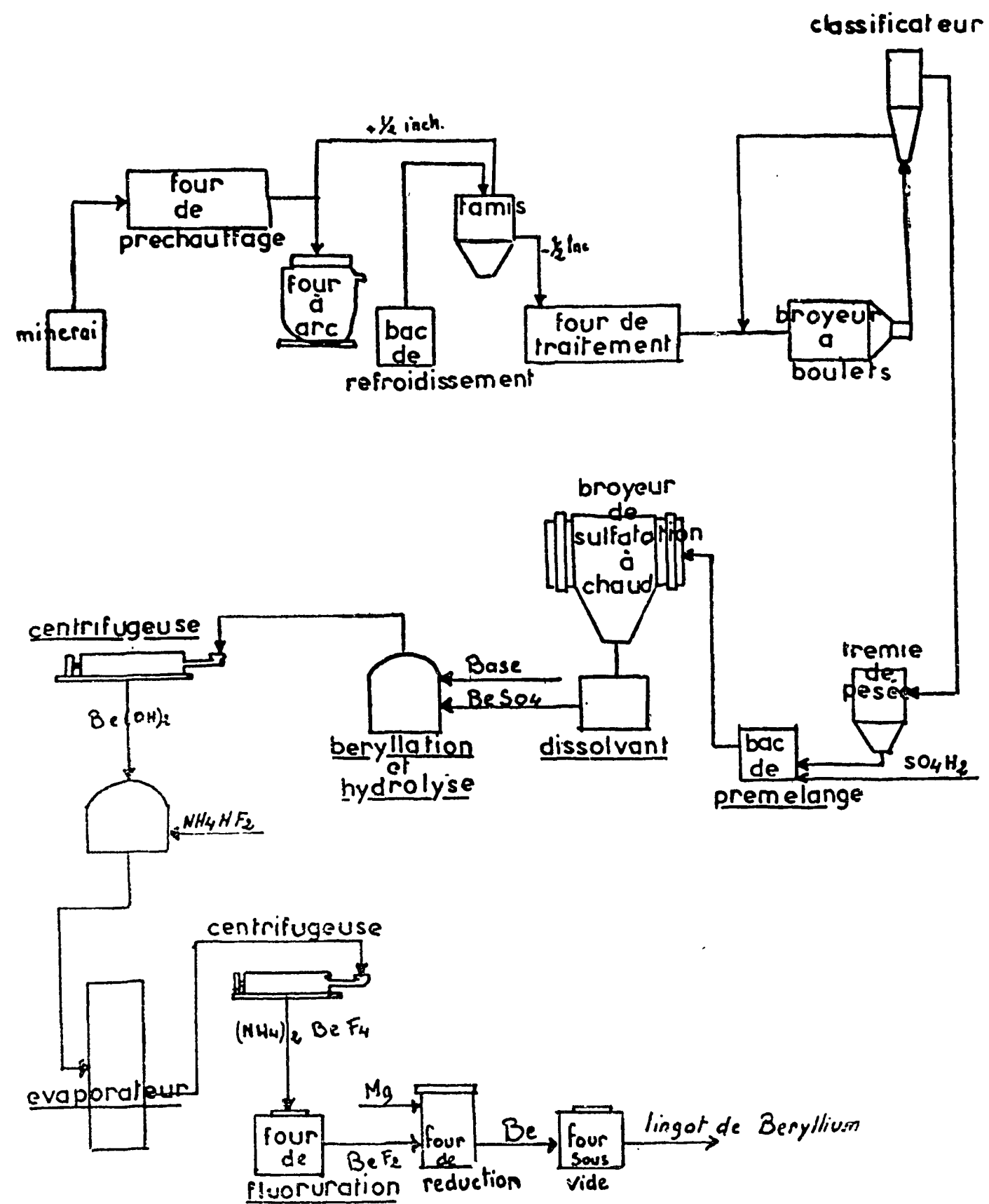
0,5 à 5 livres de fuel.

Sulfate d'Al et K pour activer.

Feldspath.

Acide fluorhydrique, sel d'amine comme collecteur pH 2,5 à 3,5.

1,5 à 3 livres d'acide fluorhydrique par tonne de minerai, 0,25 à 0,75 livre de collecteur.



Moussant et fuel : quantités identiques que pour le mica. Le béryl est flotté avec le feldspath.

Béryl.

Le produit de flottation ci-dessus est traité à l'hypochlorite de Ca : 1,5 à 2,5 livres par tonne de minerai. Le pH doit être entre 2 et 3, par addition de SO_4H_2 . Le collecteur est un sulfonate.

Exemples : « Aero Promoters » 801 et 825, produits par l'American Cyanamid Co.
« Petroflote » 130, 262, 342, 462 et 562, produits par Sonneborn.

0,5 à 2,5 livres par tonne de minerai.

Moussant : moins de 0,2 livre à la tonne de minerai.

La pulpe doit avoir moins de 20 pour cent de solide pour éviter l'enrobement du feldspath.

Inconvénients.

Pour la séparation du béryl et des minéraux micellaires : tourmaline, apatite, feldspath, certains minéraux de lithium (spodumène), amblygonite, triphylite, lithiophilite).

Limitation de cet inconvénient en retraitant le concentré par un agent de combinaison constitué par l'acide hydrofluorique et un sel d'amine collecteur des minéraux miscellaires ; tendance à l'entraînement des particules les plus fines du béryl.

Le taux des minerais en entrée en Be est 0,3 pour cent, il est de 18 pour cent en sortie, soit un taux de concentration de 60:1.

IV. TRAITEMENTS CHIMIQUES DES MINÉRAUX DE Be.

a) *Traitement du béryl.*

Le béryl en poudre n'est attaqué que par FH. La fusion alcaline dont il est fait mention, introduit des éléments qui compliquent le traitement.

Difficulté d'extraction pour trois raisons :

Faible poids atomique de cet élément dans les matières premières qui n'en contiennent pas beaucoup en pour cent, d'où importants tonnages de minerai à traiter, et de réactifs, pour une faible production.

Pour la même raison, des traces d'impuretés d'éléments de poids atomique plus fort, apparaissent, non négligeables en poids.

Présence d'Al qui pose le problème de la séparation de deux corps assez semblables.

Les minerais sont assez durs et ne sont attaqués par les réactifs qu'après traitement thermique rigoureux.

Les dernières années ont apporté des progrès au point de vue du triage qui était jusqu'alors effectué à la main.

L'extrême dureté attribuée au Be serait localisée dans un mince film superficiel de l'oxyde, or, dans la plupart des minéraux, Be se trouve à l'état d'oxyde accompagné de quantités variables d'Al et de métaux alcalins.

Abrasion rapide des pièces de broyeurs aux zones de turbulence maximum. A Milford Haven, il est utilisé :

Un concassage primaire au « Harwell » ;
Concasseur giratoire « Kennedy » ;
Broyeur à boulets « Harding ».

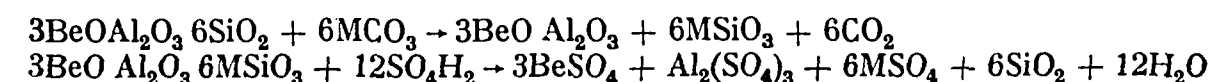
b) *Décomposition basique.*

Mise au point par Vauquelin en 1798.

C'est une fusion du béryl avec les bases ou les alcalino-terreux NaOH CO_3Na_2 — CO_3K_2 — CaO — SO_4Na_2 + charbon de bois, et attaque acide du produit refroidi.

Séparation du Be par le $\text{CO}_3(\text{NH}_4)_2$.

Traitement pour rendre le minerai actif, soit comme nous venons de le voir avec des bases et carbonates alcalino-terreux, soit par fusion du béryl à haute température sans fondant, selon les réactions suivantes :



Les rendements d'extraction sont voisins de 100 pour cent.

13 livres de carbonate de sodium et 40 livres d'acide sulfurique par livre de Be sont nécessaires.

Procédé Brush.

Chauffage à 1650°C, point de fusion du minerai.

La fusion s'effectue dans un four électrique à revêtement de carbone.

Le béryl fondu est un excellent conducteur de l'électricité et il est alors possible d'utiliser le four comme résistance et d'introduire des électrodes dans la masse fondue du béryl, et on ajoute ensuite la charge de matière première pour compléter le volume du four.

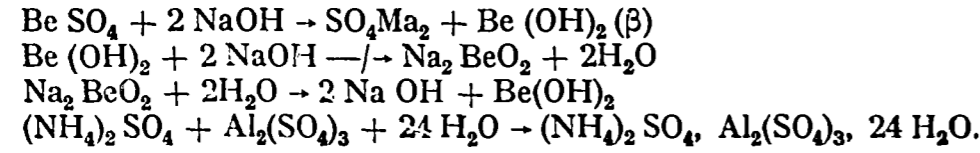
Quand le mélange est en fusion, on l'éjecte du four et on l'envoie dans un bac de refroidissement plein d'eau. Le refroidissement doit être rapide pour obtenir un bon rendement d'extraction.

On laisse dans le four une petite quantité de minerai fondu pour produire la résistance nécessaire au démarrage d'une nouvelle opération de fusion.

Cette méthode d'activation du minerai est basée non sur la chimie réactive, mais sur des échanges cristallographiques dans la molécule du minerai.

C'est pour cela que les grains dont la taille est supérieure à 1 cm, sont après tamisage, recyclés à l'opération suivante. En effet, en leur centre, ces grains ont un refroidissement relativement lent, ce qui permet au béryl de recristalliser, d'où mauvais lessivage par SO_4H_2 .

La suite des opérations est indiquée par les schémas II et III.



Autre type de fusion.

A haute température : réaction entre la dolomie et le béryl. Cette réaction est suivie d'un refroidissement lent pour, à l'inverse du procédé précédent, laisser au béryl le temps de recristalliser sous forme pure dans le laitier.

Les cristaux ainsi formés sont moins sensibles que le laitier à l'action de SO_4H_2 , d'où dissolution sélective des impuretés.

Avec CaO.

Le béryl mélangé à CaO est décomposé à 1200°-1300°C.

Avec CO_3K_2 .

Dans la décomposition avec le CO_3K_2 une température comprise entre 700° et 1000°C est suffisante.

Avec NaOH.

La décomposition par la soude peut être obtenue entre 300° et 400°C, ou avec la lessive de soude ou de potasse à 150°-180°C sous 3 à 6 atmosphères de pression dans un autoclave en acier.

13 livres de soude par livre de Be et à peu près autant de SO_4H_2 pour neutralisation.

Avec CO_3Na_2 .

Sous 30 atmosphères de pression sans eau.

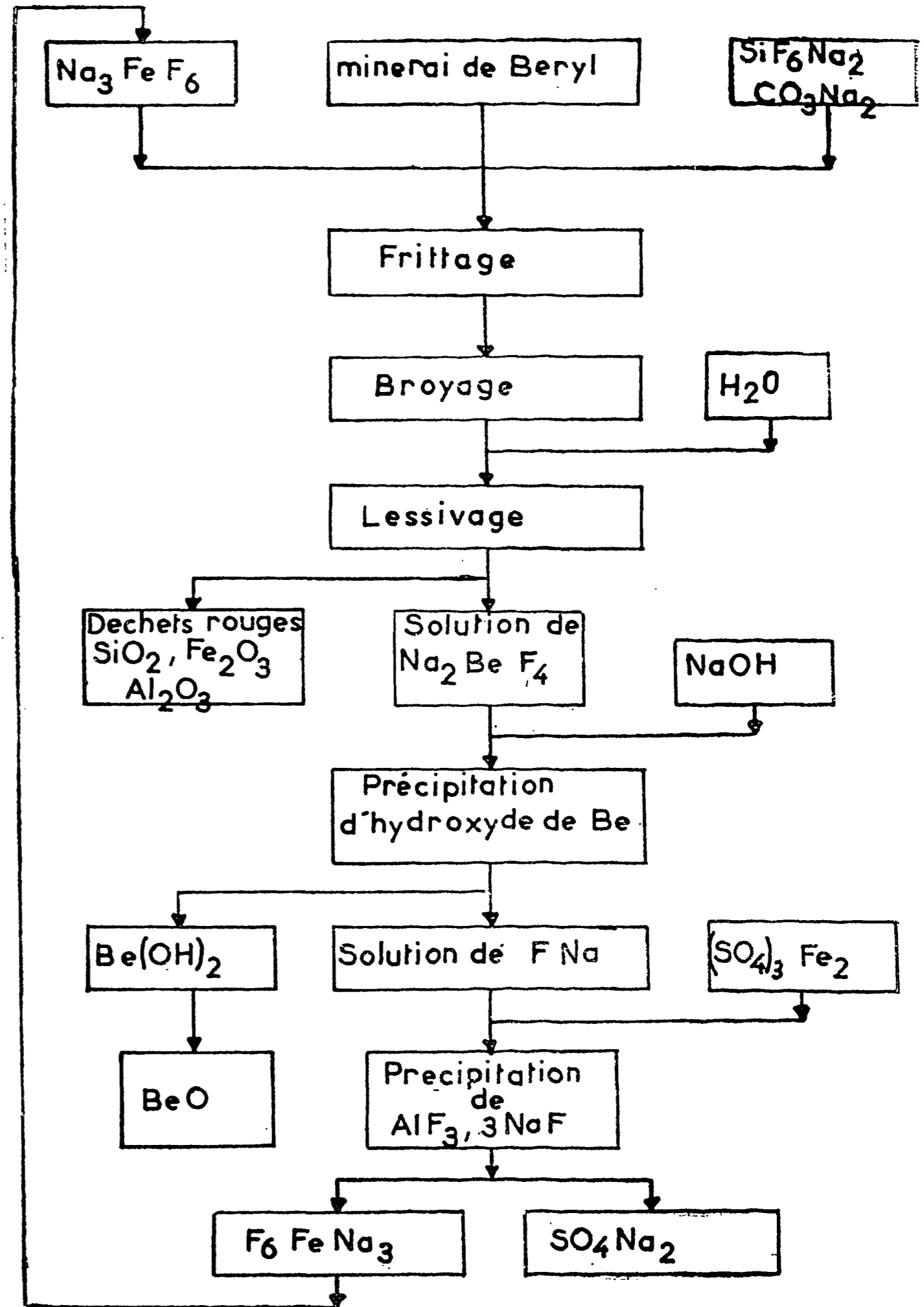
Le produit de la décomposition est attaqué facilement par les acides dilués avec séparation de l'acide silicique.

Le briquetage qui revient à fournir un produit fritté, facilite les opérations de broyage suivantes, alors que la fusion donne des produits vitrifiés et très durs.

Pour décomposer les produits de fusion, l'acide sulfurique est le plus utilisé. La silice et Al_2O_3 sont séparés et le Be est extrait en solution avec Fe et SO_4Ca insoluble.

Par addition de sulfate d'ammonium ou de potassium (quelquefois de chlorure de K ou de NH_4), la plus grande partie de l'aluminium précipite à l'état d'alun.

Purification du Be par le $\text{CO}_3(\text{NH}_4)_2$; Al(OH)_3 et Fe(OH)_3 insoluble.



A noter que dans le traitement par les bases ou Ca(OH)_2 le fer peut être amené à précipiter sans risque de perte en Be.

Le complexe carbonate de Be est décomposé en solution par ébullition et il filtre très bien.

Pour un produit plus pur, on peut utiliser la recristallisation de $\text{Be SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; le sulfate peut être obtenu par évaporation directe de la solution acide.

Le Be est précipité par l'ammoniaque à l'état d'hydroxyde, lequel, par calcination, est transformé en oxyde.

Le sulfate peut d'ailleurs l'être à $800^\circ\text{-}1000^\circ\text{C}$.

Procédé SKS.

Méthode basée sur le fait qu'à haute température BeO ne peut former de béryllates ou d'ions entrant comme constituants moléculaires à l'état de silicate fortement basique.

Le système est un mélange d'oxyde où BeO est sous forme libre.

Si BeO est formé à haute température, il reste insoluble avec la silice, et il est alors difficile à attaquer.

Lorsque le produit de décomposition est attaqué par HCl ou NO_3H dilué, les autres impuretés sont dissoutes sans résidu.

On obtient une complète séparation de Be et FeAl.

BeO n'est pas combiné à la silice, prouvé par son comportement chimique et les spectographies de Debye-Sherrer, sur lesquelles l'oxyde de Be hexagonal est visible.

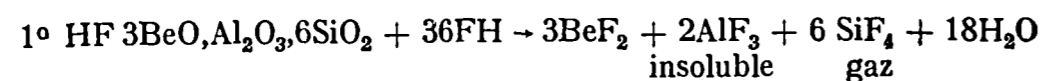
La séparation de BeO et SiO_2 ne pose pas de problème.

Chauffage du résidu avec SO_4H_2 concentré ou $\text{SO}_4(\text{NH}_4)_2$.

Be est transformé en BeSO_4 soluble; la silice insoluble est séparée.

Précipitation par NH_4OH de Be(OH)_2 et ensuite filtration, calcination ou évaporation directe de la solution acide, cristallisation de $\text{SO}_4\text{Be} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

c) Décomposition acide.



2° Fluorure + acide.

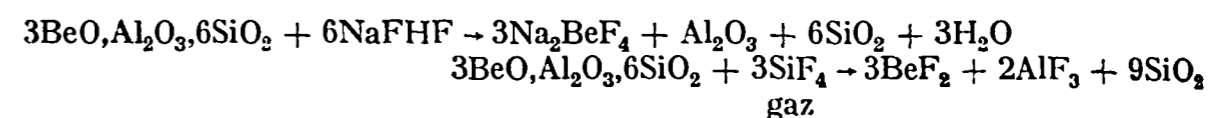
3° $\text{SiF}_4 - \text{SiO}_2\text{F}_2$.

L'attaque du béryl par FH et SO_4H_2 à chaud est très lente.

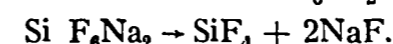
La décomposition est complète si le béryl est préalablement fondu avec des fluorures. On obtient des solutions avec SiO_2 et des sulfates de Fe Be Al.

Le fluorure de Ca convient ainsi que les fluorures alcalins, acides et neutres.

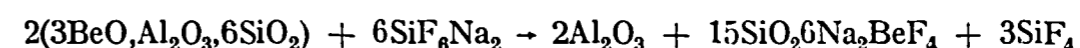
Les fluorures alcalins acides sont préférés car ils ont des points de fusion plus bas et réagissent rapidement à haute température.



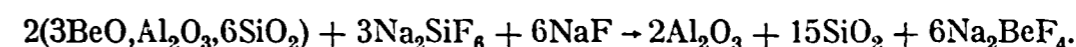
On utilise aussi SiF_6Na_2 à haute température :



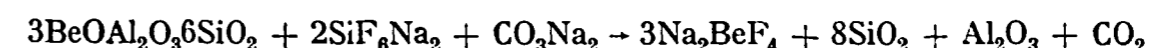
Procédé Copaux à 750°C avec SiF_6Na_2 . Industrialisé par Siemens et Halske.



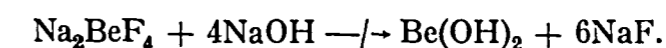
Inconvénient : SiF_4 gaz nocif. Une partie du fluorure est perdue. Contamination de la solution de BeI, (par l'excès de fluosilicate. On peut utiliser aussi (Clafin) :



Amélioration par Lundin et Opatowski : le fluorure de sodium est produit au sein du mélange par réaction entre le fluosilicate et Co_3Na_2 :



Du fluobéryllate en solution, on passe à Be(OH)_2 par :



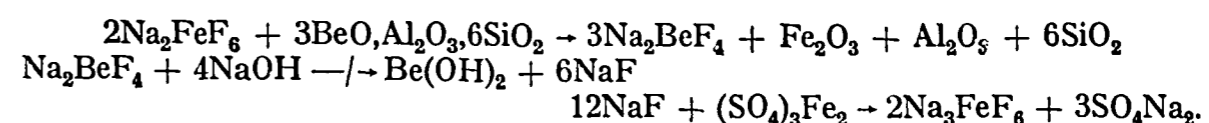
Mais le FNa est trop dilué pour être récupéré après évaporation.

Kawecki ajoute du $(\text{SO}_4)_3\text{Fe}_2$. Il y a précipitation du fluorure comme fluosilicate ferrique insoluble qui est recyclé en tête en remplacement de 60 pour cent de fluosilicate de Na.

Le sulfate de sodium reste en solution.

Il y a 40 pour cent de fluorure perdu dans les insolubles.

Le composé formé répond à la formule Na Be F_3 .



Pour la précipitation de Be(OH)_2 on ajoute un excès de soude égal à 25 pour cent du BeO, Le rendement est meilleur.

Voir schéma IV.

Décomposition acide, à 400°C en autoclave, avec SO_4H_2 concentré en présence de FH comme catalyseur.

On obtient les dérivés à l'état de sulfates.

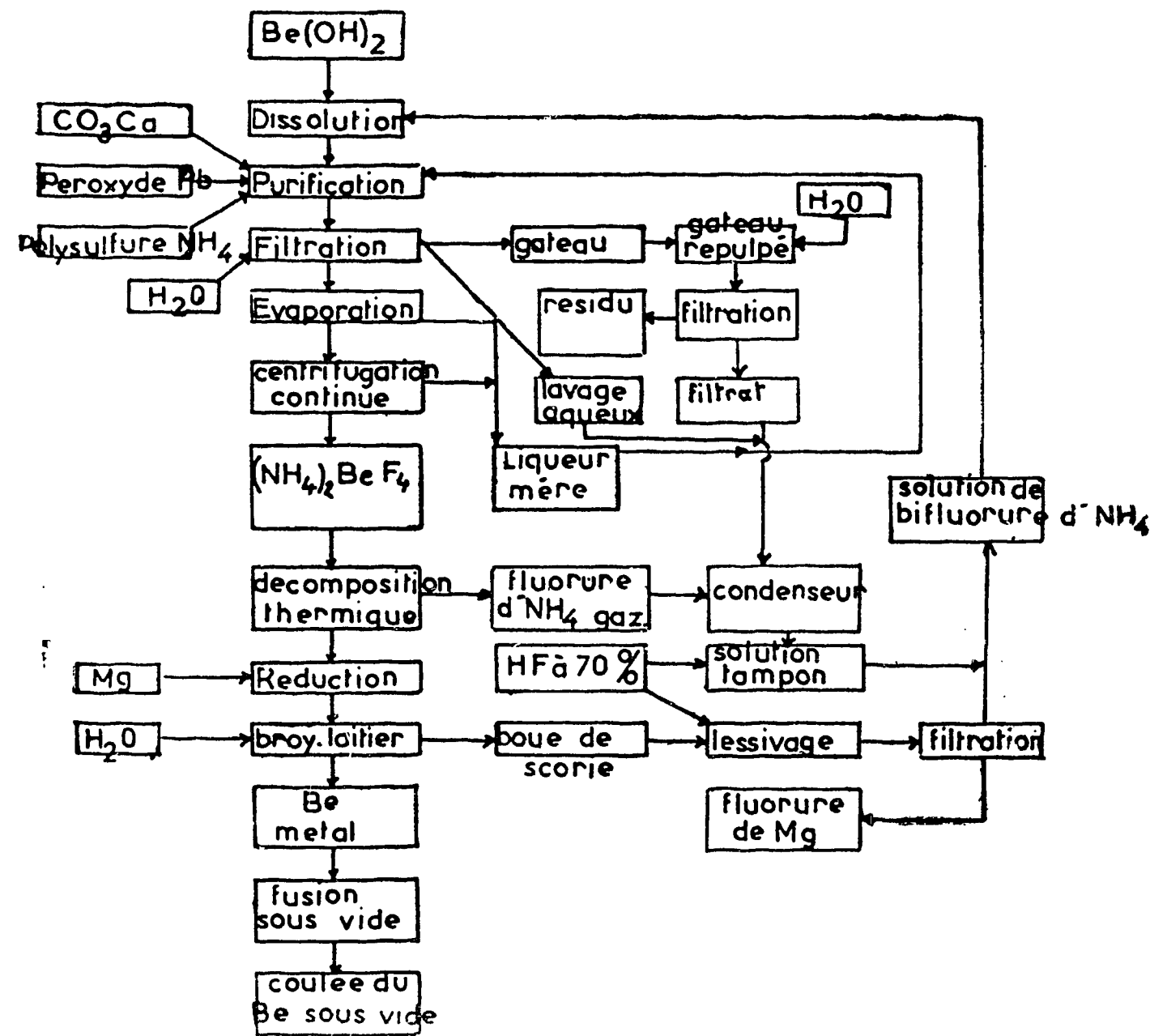
Décomposition au chlore; volatilisation à 1000°C en présence de réducteur.

On obtient des chlorures $\text{AlCl}_3 \text{ BeCl}_2 \text{ FeCl}_3 \text{ SiCl}_4$.

La décomposition est incomplète.

On fractionne les divers chlorures par température de condensation, soit par différence de solubilité dans divers produits, par exemple : $\text{SCL}_2 - \text{SOCl}_2 - \text{PCl}_3 - \text{POCl}_3 - \text{CCl}_4 - \text{COCl}_2$.

Procédé posant des problèmes d'appareillage.



d) Décomposition par réducteur.

Le béryl chauffe en présence de C à très haute température ; la décomposition par volatilisation et par carburation. Produit non convenable pour le traitement par des acides.

Meilleurs résultats si on opère avec C_2Ca et une lixiviation par acide du produit de fusion. R — 95 à 100 pour cent du BeO présent.

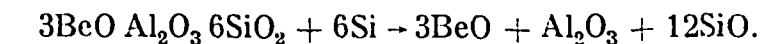
Procédé Maglund.

Fusion du Be avec du carbone + pyrites.

Il y a formation de ferrosilicium et scories formées par $Al_2Si_3 - BeS - Al_2O_3$ et BeO qui se volatilisent, et début de fractionnement.

Procédé Zinth.

Basé sur la réaction :



Réaction sous vide à 1 400°C. La silice se volatilise.

Purification des solutions de Be obtenues à partir des différentes méthodes de décomposition.

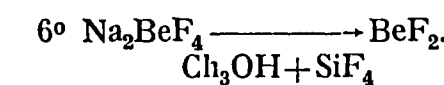
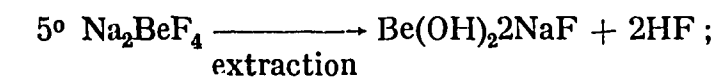
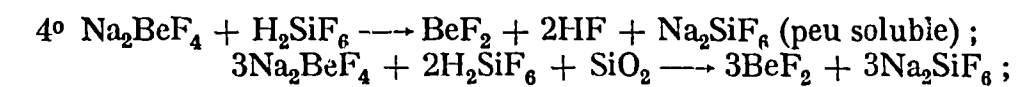
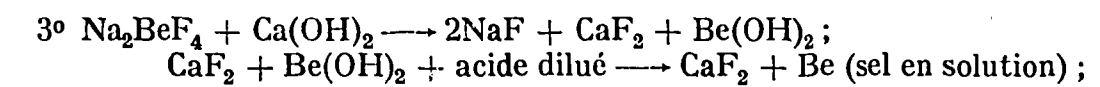
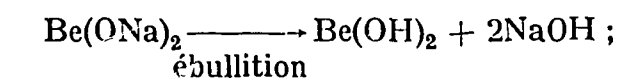
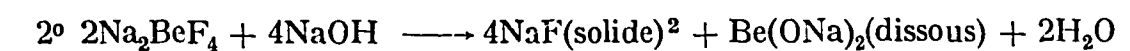
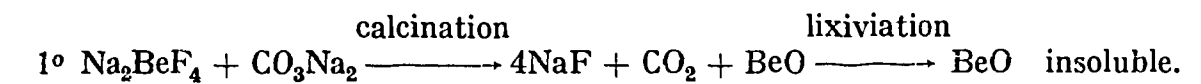
On trouve en général Al Fe Ca Na en solution dans l'acide sulfurique ou avec F et Na.

Solutions pures à partir de ces solutions par des méthodes indirectes.

Déjà mentionnées au chapitre « Décompositions alcalines ».

Réactions pouvant être utilisées :

Extraction par solvant et utilisation des chélates.



e) *Procédé Light Metal Refining.*

Le minerai brut est mis sous forme d'électrodes cylindriques contenant 30 pour cent de charbon médiocre.

Les électrodes sont rendues conductrices par chauffage préalable, puis introduites dans un four à arc, à haute intensité.

Vaporisation rapide des électrodes.

Température si élevée qu'aucune substance ne résiste à la vaporisation.

Le minerai est éjecté de l'arc sous forme d'un jet incandescent, à 160 km/h ; du chlorure gazeux est introduit au mélange ; tous les dérivés sont transformés en chlorures.

Chambres de condensation fractionnée ; on recueille des chlorures purs.

On parle d'une réduction de prix de revient du métal de l'ordre de 75 pour cent.

Obtention du béryllium métal.

Procédés électrolytiques.

1° Electrolyse à haute température (Steek et Goldschmidt). Electrolyse à 1 400°C. Creuset de graphite, anode en carbone, cathode tube de fer refroidi par l'eau.

Electrolyte BaF_2 + oxyfluorure de Be.

Le béryllium obtenu est à 0,2 pour cent.

2° Electrolyse à basse température (Degussa).

BeCl_2 50 pour cent + NaCl 50 pour cent — température 400°C.

Les flocons de Be obtenus à la cathode sont comprimés à la presse hydraulique, en briquettes fondues à 1 400°C.

Par redistillation, sous vide, pureté à 99,9 pour cent.

Béryllium Co — 5 parties de BeCl_2 pour 25 de NaCl , température 730°C.

Brush Béryllium Co — 27 pour cent KCl — 20 pour cent LiCl — 3 pour cent NaCl , 50 pour cent BeCl_2 , température : 260°-300°C.

Wood et Brenner ont étudié l'électrodéposition du béryllium.

Les composés dissous étant l'hydrure, aluminohydrure, halogénures dérivés, arylés et alkylés.

Le solvant donnant le meilleur résultat est l'alcool éthylique.

Production de dépôts épais constitués par du Be à partir de bains organiques.

Procédés non électrolytiques.

Réduction du F_2Be par le magnésium (Brush Ber. Co). Fig. V.

On utilise un excès de fluorure par rapport au magnésium, la température étant 900°C.

Le béryllium flotte au-dessus de la scorie très liquide.

Réduction du fluorure double BeF NaF par le magnésium (Péchiney) ; la température est de 1 000°C.

Réduction de l'oxyde de Be par C.

V. *UTILISATION DU BÉRYLLIUM.*

La légèreté et le module d'élasticité du Be très élevés permettraient de l'utiliser en aviation.

Alliages de béryllium.

Cuivre au béryllium à 2 pour cent de Be.

Pas d'étincelle, bonne résistance à SO_4H_2 dilué chaud ou concentré froid, et aux solutions alcalines — amagnétique — caractéristiques mécaniques élevées.

Nickel-Be : 1,9 à 2,7 pour cent de Be (Mn ou Ti).

La résistance à la corrosion acide est supérieure à celle de CuBe.

Béryllium contracté — 0,75 pour cent Be ; 60 pour cent Ni ; 17 pour cent Fe — 15 pour cent Cr ; 7 pour cent Mo (Mn Si). Nivarox.

On les utilise pour la fabrication d'outils de sécurité (ressorts d'horlogerie).

Dans le domaine de l'énergie atomique, grosse importance pour les réacteurs.

Élément à faible poids atomique, qui est le plus efficace comme modérateur (5 millibarns = section efficace) ; il ralentit les électrons de grande vitesse.

Utilisation pour les réacteurs intermédiaire devant fournir la force motrice aux sous-marins.

Alliage en partie par 10^6 Be_2C 2 500, Al 1 400, Fe 1 500, Mn 200, Ni 450, Bo 2.

Utilisation pour la confection de fenêtres des tubes à rayons X.

Capacité de transmission 17 fois celle de l'Al.

En feuilles très minces pour les compteurs à scintillations et compteurs Geiger.

Cibles pour cyclotrons.

Electrodes d'enseignes au néon.

Utilisation du BeO.

Pour filaments, fils chauffants, électrodes, tubes électroniques sous vide poussé. Bouclier de radiation autour des creusets de graphite.

Grande dureté et excellente isolation thermique.

Creusets pour emplois spéciaux.

Matériaux céramiques.

Ingrédients de la porcelaine stéatite.

Excellente résistance à la compression : 210 mg/mm².

Certains dérivés fluorescents peuvent être utilisés en éclairage « fluorescence blanche ».

Il semble possible que dans un avenir très proche, une exploitation rationnelle des minerais à faible teneur permette une augmentation de la production de Be suffisante pour couvrir les besoins de ce métal que l'on a appelé : le « Mal métallurgique du Siècle ».

a) *Analyse et prospection liées.*

Avant de lancer une exploitation, il faut une bonne réserve en tonnage de minerai.

Appréciation très difficile de la teneur due aux dépôts très irréguliers. Le béryl est rarement disséminé régulièrement ; on trouve des enrichissements locaux souvent en bordure des filons de quartz.

Méthode d'approximation.

Sur une coupe, on mesure la surface des cristaux de béryl et on compare celle-ci à la surface totale de l'échantillon.

Les méthodes d'évaluation sont les mêmes que pour les autres minerais.

Surface des zones — projection sur une cassure — forage pour déterminer l'épaisseur.

Les méthodes d'analyse des échantillons sont nombreuses :

Dosages volumétriques.

Dosage gravimétrique (pyrophosphate $B_2P_2O_7$).

Détermination spectrographique par absorption dans l'ultraviolet.

b) Les méthodes de concentration physique et traitement chimique du minerai de Be peuvent être rentables pour l'extraction du Be seul, vu son prix assez élevé.

Un traitement chimique seul devra prévoir l'utilisation de tous les produits extraits, et en particulier peut être intéressant dans les minerais contenant de l'étain, niobium, tantale, colombium.

Pour la purification, les méthodes sont variables suivant les impuretés dues, soit au minerai, soit au traitement subséquent.

Evaluation économique.

Tous les problèmes, au point de vue économique, sont liés à la détermination de la valeur d'un gisement.

On admet que le prix du kilogramme de BeO dans le minerai est de l'ordre de 1 500 francs.

Dans l'évaluation, entrent en jeu, les conditions de travail, les marchés, le transport, la quantité de minéraux vendables ; le Be pouvant être le produit de base ou un sous-produit.

BIBLIOGRAPHIE

Ouvrages.

Extraction and Refining of the Rare Metals. (Symposium on the Extraction Metallurgy, London, 22nd and 23rd March 1956, Institution of Mining and Metallurgy).

HAMPEL. — *Rare Metals Handbook.* (Reinhold, N.Y., 1956).

SIDGWICK. — *Chemical Elements and their Compounds.* Vol. I (Oxford Univ. Press, 1950).

WHITE & BURKE. — *The Metal Beryllium.* (Amer. Soc. for Metals, Cleveland, 1955).

Revue et Rapports divers.

ANONYME. — *Le Beryllium et ses alliages.* (Usine Nouvelle, 1957, n° spécial « Printemps », p. 121).

ANONYME. — *Les Minerais de Beryllium.* (Ind. Chim. & le Phosphate, 1957, Mai, p. 140).

ANONYME. — *Les Possibilités de Beryllium en Haute-Vienne.* (Ind. Chim. & le Phosphate, 1957, Août, p. 251).

ANONYME. — *Beryllium. A Unique Nuclear Metal. Its producers and prospects.* (Déclassé américain : NERB, 48, 1956).

ANONYME. — *Beryllium and Berullia.* (Metal Industry, 1957, 21 /6, p. 519).

JAEGER. — *The extraction of Beryllium.* (Déclassé anglais : 1956, Lib /Trans., 703).

BEUS & SAZHINA. — *Beryllium.* (Bull. Acad. Sci. SSSR, 1956, 109, 807-810).

RENO. — *Beryllium.* (Extrait de : Minerals Facts & Problems), (BMB-556, Minerals Facts & Problems).

RUNKE. — *Petroleum sulfonate flotation of Beryl.* (Bur. of Mines U.S., Report Investigations, 1954, n° 5067).

RUNKE & RILEY. — *Progress Report on Pegmatite investigations in South Dakota for fiscal years 1954-56* (Bur of Mines U.S. Report Investigations, 1957, Mai, n° 5339).

VENTURA. — *Une nouvelle technique de fabrication du Beryllium va-t-elle accroître l'intérêt de ce métal ?* (Annales des Mines, Fr., 1954, Sept., p. 22).

BRANCHE. — Note. *Minerais et Métaux, Le Beryllium* (Note de Documentation 1955, n° 552).