

ВОССТАНОВЛЕНИЕ ОКСИДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ЦИРКОНИЯ КАЛЬЦИЕМ

© 2020 г. В. М. Орлов¹, *, М. В. Крыжанов¹

¹Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева – обособленное подразделение ФИЦ “Кольский научный центр Российской академии наук”, Академгородок, 26а, Апатиты, Мурманская обл., 184209 Россия

*e-mail: v.orlov@ksc.ru

Поступила в редакцию 27.09.2019 г.

После доработки 16.11.2019 г.

Принята к публикации 27.12.2019 г.

Определены адиабатическая температура восстановления ZrO_2 и $CaZrO_3$ кальцием (1525 и 1040 К соответственно) и температура начала реакций. В смеси реагентов и атмосфере аргона в реакторе она составляет около 1123 К и обусловлена началом плавления кальция. При использовании в шихте кальция с нанесенной на его поверхность пленкой $CaCl_2$ восстановление начиналось в атмосфере аргона при температуре 1023 К, в вакууме при 973 К. Восстановлением в течение 3 ч при температуре 1023 К получен порошок циркония с содержанием кислорода 0.36% и удельной поверхностью 0.35 м²/г.

Ключевые слова: порошок циркония, кальциетермическое восстановление, диоксид циркония, цирконат кальция, адиабатическая температура, удельная поверхность, температура воспламенения

DOI: 10.31857/S0002337X2007012X

ВВЕДЕНИЕ

Мелкозернистые порошки циркония используются в пиротехнике и для производства изделий методами порошковой металлургии. Основными способами их получения являются восстановление гексафторцирконата калия K_2ZrF_6 натрием [1–4] и восстановление диоксида циркония кальцием [1, 5]. Процесс натриетермического восстановления K_2ZrF_6 осложняется необходимостью соблюдения строгих мер техники безопасности при работе со щелочным металлом. При восстановлении шихты на воздухе [2] в результате горения натрия в атмосферу выделяется много аэрозолей, а гашение реакционной массы, содержащей большое количество избыточного натрия, взрывоопасно. Осуществление восстановления в замкнутом объеме с последующей отгонкой избыточного натрия [3, 4] более безопасно, однако и в этом случае могут быть сложности с утилизацией образующегося при отгонке натрия жидкого сплава натрия с калием.

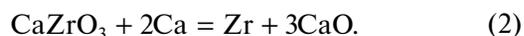
В этом плане гораздо технологичнее получать порошок циркония восстановлением его диоксида кальцием по реакции



В простейшем варианте восстановления брикетированную смесь реагентов нагревают в атмо-

сфере аргона до температуры 1273–1373 К и выдерживают в этих условиях в течение 1 ч [1]. Для повышения качества порошка циркония авторы работы [5] осуществляли восстановление в среде расплавленного хлорида кальция. Количество $CaCl_2$ в шихте составляло 444 г на 100 г Ca, что соответствовало необходимому для растворения оксида кальция, образовавшегося в результате реакции. Процесс вели при температуре 1173–1573 К с выдержкой 1–5 ч. Растворение CaO в хлориде кальция способствовало получению порошка циркония с более низким содержанием кислорода. В полученных авторами порошках оно составляло 0.056–0.65%.

Представляло интерес исследовать возможность реализации процесса кальциетермического восстановления диоксида циркония при более низкой, чем общепринято, температуре, а также возможность увеличения удельной поверхности порошков Zr при использовании в качестве прекурсора цирконата $CaZrO_3$, восстановление которого протекает по реакции



ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Определение адиабатической температуры ($T_{ад}$) реакций (1) и (2) в зависимости от температуры

шихты (T_0) и избытка восстановителя (Δm_{Ca}) проводили с использованием программного комплекса моделирования химических и фазовых равновесий TERRA [6]. Термодинамическое моделирование взаимодействия в системах ZrO_2 –Ca и $CaZrO_3$ –Ca осуществляли при стехиометрии реагентов соответствующих реакций, а также с избытком кальция 25, 50 и 75% относительно стехиометрического количества. Моделирование проводили в интервале температуры 300–3000 К в среде аргона при давлении 0.1 МПа, ионизированные вещества из расчета исключали. Температура шихты составляла 300–1100 К, шаг изменения 100 К. Подробно методика изложена в работе [7].

В качестве исходного материала для восстановления использовали порошки диоксида циркония квалификации “ч.” по ТУ 6-09-2486-77 с удельной поверхностью 35 м²/г и производства АО “Чепецкий механический завод” с удельной поверхностью 0.7 м²/г, а также порошок цирконата $CaZrO_3$ с удельной поверхностью 0.5 м²/г, предварительно синтезированный методом твердофазного спекания ZrO_2 “ч.” и карбоната кальция при температуре 1573 К. Восстановителем служил кальций в виде гранул с размером частиц 0.04–2.0 мм по ТУ 083.5.290-92 производства АО “Чепецкий механический завод”.

Восстановление проводили в реакторе, представляющем собой реторту из нержавеющей стали с герметичной водоохлаждаемой крышкой. В крышке имелись патрубки для ввода термпары и подсоединения к вакуумной системе. В ряде экспериментов гранулы кальция предварительно смачивали насыщенным раствором $CaCl_2$ в этиловом спирте (из расчета 10–20 г $CaCl_2$ на 100 г кальция), затем его сушили. Навеску исходного материала 10 г смешивали с кальцием, взятым с избытком 50% относительно стехиометрического количества, и загружали в цилиндрический ниобиевый контейнер диаметром 23 мм, высота загрузки составляла 25–40 мм. В ряде случаев загруженную в контейнер шихту уплотняли. Контейнеры размещали в стальном реакционном стакане, после чего готовую сборку помещали в реторту. Принципиальная схема установки и ее подробное описание приведены в работе [8].

Реактор вакуумировали, заполняли аргоном и нагревали до температуры восстановления (T), при которой выдерживали заданное время. Эксперименты вели либо в атмосфере аргона при температуре 1023–1123 К с выдержкой 1 ч, либо при температуре 973–1073 К и вакуумировании реактора форвакуумным насосом 2НВР-5ДМ.

После выдержки и охлаждения до комнатной температуры реактор дозированно заполняли воздухом до атмосферного давления для пассивации образовавшегося порошка циркония. Продукты

восстановления извлекали и дважды обрабатывали 10%-ным раствором соляной кислоты для удаления избытка восстановителя и образовавшегося оксида кальция. Полученный порошок промывали дистиллированной водой до нейтральной реакции раствора и сушили при температуре 323 К.

Фазовый состав полученных продуктов определяли с помощью рентгеновского дифрактометра XRD-6000 фирмы Shimadzu (CuK_{α} -излучение) и базы данных ICDD PDF-2. Величину удельной поверхности измеряли адсорбционным статическим методом БЭТ на приборе Micromeritics TriStar II 3020. Содержание общего циркония в полученных порошках определяли по увеличению массы образца при его окислении. Температуру воспламенения определяли по методике, рекомендованной в ТУ 48-4-376-76 для натриетермического порошка циркония. Концентрацию кислорода в порошках определяли методом газоадсорбционной хроматографии в сочетании с импульсным нагревом на анализаторе К-671. Распределение частиц порошков по крупности анализировали с помощью фотометрического седиментометра ФСХ-6К производства “ООО ЛабНаучПрибор”.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Полученные значения адиабатической температуры реакции кальциетермического восстановления оксидных соединений циркония в зависимости от температуры шихты и избытка Ca представлены на рис. 1. Адиабатическая температура реакции (1) при стехиометрическом соотношении реагентов составляет 1525 К, а реакции (2) в тех же условиях всего 1040 К.

При начальной температуре реагентов, соответствующей температуре плавления кальция (1115 К [9]), и избытке кальция в шихте 25–75% $T_{ад} = 1650$ –1750 К, что не превышает его температуру кипения. В этих условиях реакция восстановления в смеси реагентов не должна сопровождаться тепловым взрывом.

Эксперименты по восстановлению диоксида циркония показали, что при нагреве в атмосфере аргона смеси реагентов наблюдается резкий кратковременный скачок температуры при 1115–1125 К (кривая 1 на рис. 2), свидетельствующий о начале реакции. Восстановлением свободно насыпанной смеси кальция с ZrO_2 партии 1 и $CaZrO_3$ при температуре 1123 К в течение 1 ч и давлении аргона в реакторе 110 кПа были получены порошки циркония с удельной поверхностью на уровне 1 м²/г и содержанием основного вещества (Zr) 97.7%. При использовании ZrO_2 с большей величиной удельной поверхности (партия 2) удельная поверхность порошка циркония составила 2.9 м²/г, содержание основного вещества 96.5%. Использование в процессе предварительно уплотненной

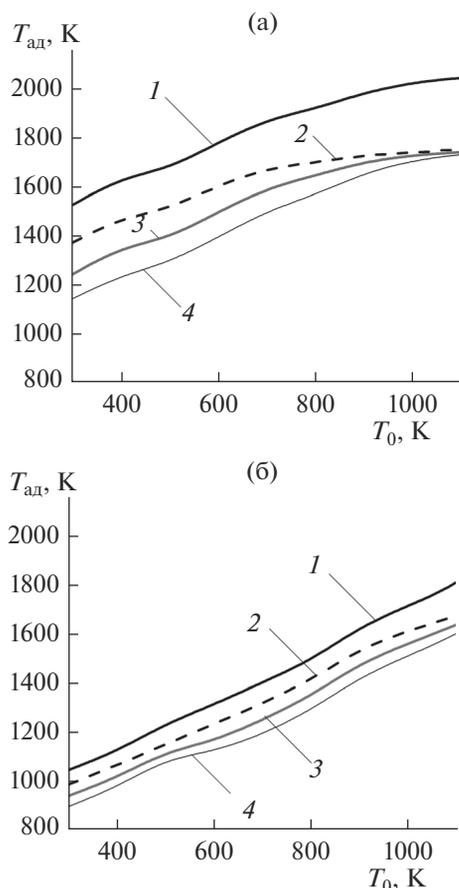


Рис. 1. Зависимости адиабатической температуры восстановления от температуры шихты в системах: ZrO_2-Ca (а), $CaZrO_3-Ca$ (б); содержание кальция: стехиометрическое (1), избыток 25 (2), 50 (3), 75% (4).

шихты позволило увеличить степень восстановления. Содержание циркония в порошках увеличилось на 1.6% и в порошке, полученном восстановлением ZrO_2 партии 1, достигло 99.3%. Поэтому дальнейшие эксперименты вели с уплотненной шихтой.

Поскольку скачок температуры, обозначающий начало реакции, соответствует температуре плавления кальция, можно было полагать, что контакт между реагентами связан с разрушением поверхностного оксида CaO . Представляло интерес исследовать возможность обеспечения контакта между кальцием и восстанавливаемым соединением при более низкой температуре. Известно, что присутствие галогенидов способствует разрушению поверхностной пленки CaO . Поэтому для составления шихты в дальнейшем использовали гранулы кальция, смоченные насыщенным раствором $CaCl_2$ в этиловом спирте.

При нагреве такой шихты в атмосфере аргона резкое увеличение температуры до 1100–1150 К, свидетельствующее о начале реакции, наблюдалось уже при 980–1030 К (кривая 2 на рис. 2). За-

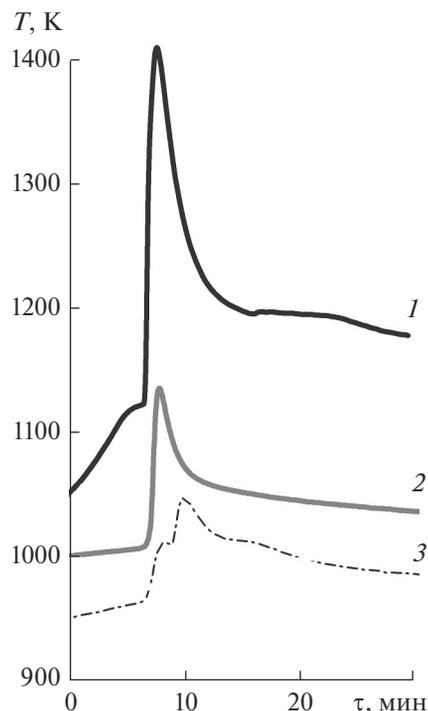


Рис. 2. Изменение температуры в процессе восстановления шихты с кальцием в состоянии поставки (1), с использованием смачивания хлоридом кальция: в атмосфере аргона (2) и в вакууме (3).

тем следовало плавное охлаждение. Характеристики порошков, полученных после часовой выдержки в этих условиях, приведены в табл. 1. Для сравнения там же приведены характеристики порошков, полученных с использованием гранул кальция без предварительного смачивания (порошки 1–3, табл. 1). Смачивание гранул кальция его хлоридом позволило повысить степень восстановления, особенно цирконата кальция и ZrO_2 партии 2. Присутствие $CaZrO_3$ в порошке 2 (табл. 1) является следствием незавершенности процесса восстановления промежуточного продукта. Аналогичное явление наблюдалось при восстановлении пентаоксида ниобия магнием [10]. Большая удельная поверхность порошка 2 – следствие присутствия в нем мелкодисперсного $CaZrO_3$. Более низкая температура воспламенения порошков 2 и 3 (табл. 2), несмотря на большое содержание оксидной фазы, возможно, объясняется каталитическим действием на процесс окисления цирконата.

Снижение температуры восстановления шихты с участием кальция, смоченного $CaCl_2$, до 1023 К не привело к уменьшению содержания циркония в порошках (порошки 1–3, табл. 2). После последующей двухчасовой выдержки с вакуумированием реактора восстановление цирконата кальция и диоксида циркония партии 1 прошло практически

Таблица 1. Характеристики порошков, полученных восстановлением при температуре 1073 К с выдержкой 1 ч

Порошок	Прекурсор	Фазовый состав	S , м ² /г	C_{Zr} , %	T_B , К
1	ZrO ₂ (партия 1)	Zr, ZrO ₂ , γ -ZrH	0.76	98.0	547
2	ZrO ₂ (партия 2)	Zr, ZrO ₂ , CaZrO ₃	12	85.8	506
3	CaZrO ₃	Zr, ZrO ₂ , CaZrO ₃	3.6	86.4	508
Смачивание CaCl ₂					
4	ZrO ₂ (партия 1)	Zr, δ -ZrH ₂ , γ -ZrH, ZrO ₂ *	0.41	98.6	569
5	ZrO ₂ (партия 2)	Zr, δ -ZrH ₂ , γ -ZrH, ZrO ₂	3.4	92.9	566
6	CaZrO ₃	Zr, δ -ZrH ₂ , γ -ZrH, CaZrO ₃	1.2	97.0	537

Примечание. S – удельная поверхность порошка, C_{Zr} – концентрация в порошке общего циркония (основного вещества), T_B – температура воспламенения порошка.

* Следы.

Таблица 2. Характеристики порошков, полученных восстановлением кальцием, смоченным CaCl₂, при температуре 1023 К

Порошок	Прекурсор	Фазовый состав	S , м ² /г	C_{Zr} , %	T_B , К
1	ZrO ₂ (партия 1)	Zr, δ -ZrH ₂ , γ -ZrH	0.54	98.3	562
2	ZrO ₂ (партия 2)	Zr, δ -ZrH _{1.66} , ZrO ₂ *	2.6	96.5	525
3	CaZrO ₃	Zr, δ -ZrH _{1.66} , CaZrO ₃	1.3	95.0	503
Выдержка в вакууме 2 ч					
4	ZrO ₂ (партия 1)	Zr, γ -ZrH	0.35	99.8	540
5	ZrO ₂ (партия 2)	Zr, ZrO ₂ , γ -ZrH	1.3	98.5	545
6	CaZrO ₃	Zr, γ -ZrH	1.2	99.6	534

* Следы.

полностью (порошки 4, 6, табл. 2). Содержание кислорода в порошке 4 с удельной поверхностью 0.35 м²/г было всего 0.36 мас. %. Более высокое содержание кислорода в порошке 6 – 0.74 мас. % – следствие в 3 раза большей удельной поверхности. Эти результаты свидетельствуют о важной роли паров кальция в процессе восстановления, особенно если процесс реализуется при температуре ниже его температуры плавления.

Более интенсивному испарению должно способствовать проведение процесса в вакууме. При нагреве шихты с участием CaCl₂ в вакууме начало реакции отмечалось при температуре 950–970 К (рис. 2, кривая 3), которую можно считать минимальной для восстановления оксидных соединений циркония кальцием. Для уменьшения потерь кальция в дальнейшем нагрев вели в атмосфере аргона до температуры 973 К, после чего реактор вакуумировали. Сопровождающий начало реакции подъем температуры на 50–60 К наблюдался сразу. Снижение температуры начала реакции – следствие более раннего нарушения сплошности поверхностного оксида и повышения интенсивности реакции за счет увеличения количества паров кальция. Характеристики порошков циркония, полученных в ходе восстановления при температуре 973 К и последующем вакуумировании,

приведены в табл. 3. Уже после часовой выдержки при весьма низкой, по сравнению с общепринятой, температуре достигнута довольно высокая степень восстановления, увеличение выдержки до 3 ч позволило снизить содержание кислорода в порошке 4 до 0.78 мас. %. Продукты реакции в отличие от образовавшихся при более высокой температуре представляли собой рыхлую массу, извлечение которой не вызывало затруднений.

Удельная поверхность порошков, полученных восстановлением диоксида циркония при температуре 973 К в вакууме, находится на уровне 0.6 м²/г. Кривая распределения частиц в этих порошках приведена на рис. 3. При использовании в качестве прекурсора цирконата кальция удельная поверхность увеличилась всего до 1.4 м²/г. Для сравнения при восстановлении пентаоксидов тантала и ниобия магнием в интервале температуры 973–1100 К удельная поверхность порошка тантала достигает 15 м²/г, а ниобия 30 м²/г [11]. Использование в качестве прекурсора танталата Mg₄Ta₂O₉ и ниобата Mg₄Nb₂O₉ позволило увеличить удельную поверхность получаемых порошков Ta и Nb до 80 и 160 м²/г соответственно [8, 12]. В процессе восстановления оксидных соединений тугоплавких металлов V и VI группы [8, 12, 13] пары восстановителя проникают внутрь частиц оксида и

Таблица 3. Характеристики порошков, полученных восстановлением в вакууме при температуре 973 К

№	Прекурсор	Фазовый состав	$S, \text{ м}^2/\text{г}$	$C_{\text{Zr}}, \%$	$T_b, \text{ К}$
Выдержка 1 ч					
1	ZrO ₂ (партия 1)	Zr, ZrH, ZrO ₂	0.58	95.9	556
2	ZrO ₂ (партия 2)	Zr, δ -ZrH _{1.66} , ZrO ₂ *	5.0	95.3	517
3	CaZrO ₃	Zr, δ -ZrH _{1.66} , CaZrO ₃	2.1	94.0	522
Выдержка 3 ч					
4	ZrO ₂ (партия 1)	Zr	0.64	99.2	543
5	ZrO ₂ (партия 2)	Zr, ZrO ₂ *	0.57	99.4	558
6	CaZrO ₃	Zr, γ -ZrH	1.4	98.8	509

* Следы.

восстановление происходит в объеме с образованием слоистой структуры из частиц металла и оксида восстановителя. После выщелачивания оксида восстановителя образуется мезопористая структура порошка металла. Такой механизм, вероятно, является следствием высокой адиабатической температуры реакции восстановления этих соединений, приводящей в результате теплового удара к трещиноватости частиц оксида.

Адиабатическая температура восстановления диоксида циркония значительно ниже (на 1000–1100 К). В то же время диоксид циркония более тугоплавкое и термоустойчивое соединение. В связи с этим нарушения сплошности частиц оксида при инициировании реакции не происходит. Фронт реакции движется равномерно от поверхности вглубь. В результате порошок циркония состоит из беспористых плотных частиц. По этой же причине использование в качестве прекурсора двойного оксида CaZrO₃ не привело к значительному увеличению удельной поверхности.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показана возможность достаточно полного восстановления оксидных соединений циркония ZrO₂ и CaZrO₃ кальцием при температуре ниже его температуры плавления. Присутствие на поверхности частиц кальция пленки CaCl₂ позволяет уменьшить температуру начала реакции восстановления в атмосфере аргона с 1123 до 1023 К без ухудшения качества порошка циркония. В вакууме температура начала реакции снизилась до 973 К. Удельная поверхность порошков с содержанием циркония более 99%, полученных восстановлением в течение 3 ч при температуре 973–1023 К, находится на уровне 0.5 м²/г, содержание кислорода 0.36–0.78 мас. %, температура воспламенения 540–560 К. Восстановление при температуре ниже температуры плавления кальция осуществляется исключительно его парами, поэтому относительно небольшая поверхность порошков по сравнению с порошками тугоплавких металлов V и VI группы, полученных восстановлением их оксидных соединений в аналогичных условиях, свидетельствует о разных механизмах роста частиц этих металлов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Зеликман А.Н., Коршунов Б.Г. *Металлургия редких металлов*. М.: Metallurgy, 1991. 432 с.
2. Вакс А.Ш., Пепеляева Е.А., Ведяшкина Л.А. Получение циркония восстановлением фтороцирконата калия металлическим натрием // Сб. науч. трудов Гиредмет (1931–1956 гг.). Т. 1. Технология. М.: Metallurgizdat, 1959. С. 518–519.
3. Орлов В.М., Федорова Л.А. Получение порошка циркония натриетермическим восстановлением из фтороцирконата калия // *Химическая технология*. 2004. № 7. С. 26–29.
4. Орлов В.М., Федорова Л.А., Калинин В.Т. и др. Натриетермическая технология производства порошков циркония // *Цв. металлы*. 2012. № 8. С. 72–76.

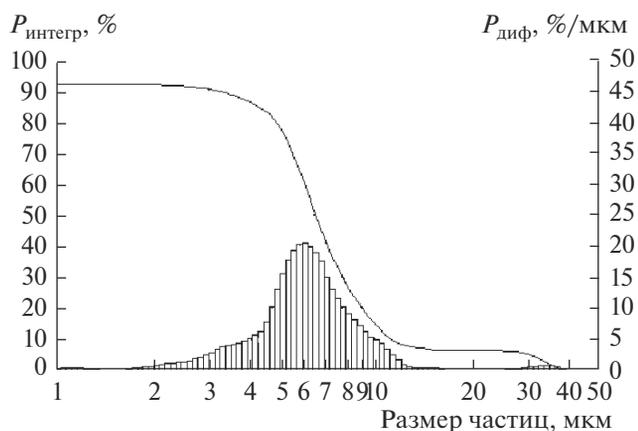


Рис. 3. Распределение частиц в порошке циркония, полученном восстановлением ZrO₂ при температуре 973 К.

5. *Abdelkader A.M., El-Kashi E.* Calciothermic Reduction of Zirconium Oxide in Molten CaCl_2 // *ISIJ International*. 2007. V. 47. № 1. P. 25–31.
6. *Трусов Б.Г.* Программная система ТЕРРА для моделирования фазовых и химических равновесий в плазмохимических системах [Электронный ресурс] 4 Международный симпозиум по теоретической и прикладной плазмохимии (Иваново, 13–18 мая 2005 г.): режим доступа: <http://main.isuct.ru/files/konf/ISTARС2005/proc/2-11.pdf>, свободный (дата обращения: 06.06.19).
7. *Орлов В.М., Крыжанов М.В.* Термодинамическое моделирование процесса магнетермического восстановления танталатов магния и лития // *Неорганические материалы*. 2015. Т. 51. № 6. С. 680–684.
8. *Орлов В.М., Крыжанов М.В.* Получение нанопорошков тантала магнетермическим восстановлением танталатов // *Металлы*. 2015. № 4. С. 93–97.
9. *Волков А.И., Жарский И.М.* Большой химический справочник. Мн.: Современная школа, 2005. 608 с.
10. *Орлов В.М., Сухоруков В.В.* Магнетермическое получение порошков ниобия // *Металлы*. 2010. № 2. С. 16–22.
11. *Хаас Х., Бартманн У., Комя Т., Сато Н., Штарк Х.К.* Способ получения ниобиевых и танталовых порошков: Пат. 2397843 РФ. Б.И. 24.
12. *Орлов В.М., Крыжанов М.В., Князева А.И., Осауленко Р.Н.* Порошки ниобия с мезопористой структурой // *Физикохимия поверхности и защита материалов*. 2018. Т. 54. № 5. С. 444–449.
13. *Орлов В.М., Колосов В.Н.* Магнетермическое восстановление оксидных соединений вольфрама и молибдена // *Доклады АН*. 2016. Т. 468. С. 282–292.