



Восстановление двуокиси циркония карбидом и цианамидом кальция

Г. А. Меерсон, Ю. Г. Олесов, В. И. Прялочников

Термодинамическими расчетами доказана и экспериментально показана возможность восстановления — карбидизации ZrO_2 карбидом и цианамидом кальция в интервале температур 900—1400° С. Оптимальные результаты получены при 120%-ном избытке восстановителя от теоретически необходимого и выдержке 4 ч при 1400° С. При использовании тока азота насыщенный карбонитрид циркония получен при расходе 80% цианомида кальция от теоретически необходимого.

Известно, что одним из методов переработки циркониевого сырья является его восстановление углем с получением карбида (или карбонитрида) циркония [1], представляющего собой концентрированный, в значительной степени очищенный полупродукт, удобный для дальнейшей переработки. Однако восстановление циркона или его других окисных соединений углем в связи с большим сродством циркония к кислороду требует весьма высоких температур (выше 2000° С).

Авторы исследовали условия восстановления двуокиси циркония карбидом или цианамидом кальция при значительно более низких температурах. Применение карбида кальция как восстановителя различных окислов при температурах 1000—1400° С изучалось в ряде работ [2—7], причем в работе [7] было установлено, что в струе азота не только кальций, но и углерод карбида и цианомида кальция частично участвуют в восстановлении окислов титана и ниобия (с образованием карбонитридов).

Термодинамические расчеты

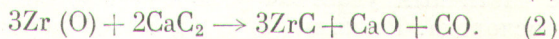
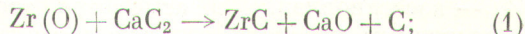
При термодинамических расчетах условий восстановления двуокиси циркония, например карбидом кальция, необходимо иметь в виду, что двуокись циркония непосредственно не переходит в карбид циркония и что на последней стадии восстановления образуются твердые растворы кислорода в цирконии, а в присутствии углерода — твердые растворы $Zr-O-C$. Вследствие этого в расчете за исходную величину

нельзя принимать изменение изобарного потенциала при образовании двуокиси циркония, так как энергия связи $Zr-O$ в твердых растворах $Zr-O$ или $Zr-O-C$ непрерывно повышается по мере уменьшения в них концентрации кислорода.

По диаграмме состояния системы $Zr-O$ [8] растворимость кислорода в β -цирконии при 1000° С равна 0,85 ат.%. Известно, что двуокись циркония можно восстановить кальцием при 900—1000° С почти до металлического состояния (кислорода остается ~0,04%). Следовательно, величина сродства циркония к кислороду при такой минимальной концентрации кислорода в цирконии, которую обозначим как $Zr(O)$, равна изменению изобарного потенциала при образовании окиси кальция

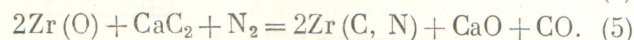
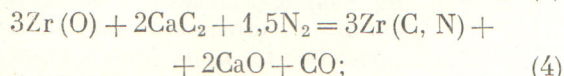
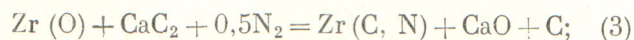
$$\Delta Z_{T_{Zr(O)}} = \Delta Z_{T_{CaO}}.$$

Рассмотрим возможность дальнейшего восстановления указанного твердого раствора $Zr(O)$ карбидом кальция, учитывая, что в результате образования карбида циркония высвобождается дополнительное количество свободной энергии согласно реакциям



Сопоставим изменение изобарного потенциала для реакций (1) и (2). В первой из них весь кислород из $Zr(O)$ связывается кальцием карбида кальция, а в реакции (2) часть кислорода ($1/3$) связывается, кроме того, углеродом

дом в форме СО. Рассмотрим аналогичные реакции в присутствии азота. В этом случае образуется карбонитрид циркония (твердый раствор $ZrC-ZrN$):



Для расчетов условно примем, что в карбонитриде половина металлоидных узлов кристаллической решетки занята атомами углерода и половина атомами азота. Учитывая, что присоединение азота к цирконию вызывает большее изменение свободной энергии, чем присоединение углерода, рассмотрим также возможность реакции (5), согласно которой половина кислорода из твердого раствора $Zr(O)$ связывается кальцием, а половина углеродом.

В табл. 1 приведены исходные величины [9] изменения изобарных потенциалов при образовании всех веществ, участвующих в рассматриваемых реакциях.

Таблица 1

Изменения изобарных потенциалов при образовании соединений, ккал/моль

Температура, °C	ZrC	ZrN	CaO	CO	CaC ₂
900	-41,5	-62,0	-123,5	-51,3	-21,7
1000	-41,3	-59,7	-120,85	-53,4	-22,3
1100	-41,1	-57,5	-118,3	-55,5	-23,0
1200	-40,85	-55,3	-115,8	-57,6	-23,7

Результаты расчетов изменения изобарного потенциала для пяти указанных реакций при температурах 900–1200°C приведены на рис. 1, из которого видно, что наибольшее уменьшение изобарного потенциала отмечается для реакции (3) — восстановления в атмосфере азота только в расчете на кальций. Возможны также реакция (1) — восстановление карбида кальция в инертной атмосфере и реакция (4) — восстановление в атмосфере азота, но с частичным участием углерода в связывании кислорода. Реакции (2) и (5) менее вероятны, так как соответствующее их уменьшение изобарного потенциала невелико и находится в пределах точности этих термодинамических расчетов.

Аналогичные реакции с цианамидом кальция не рассчитывались из-за отсутствия его

термодинамических характеристик. Однако можно предполагать, что в атмосфере азота изменение изобарного потенциала для реакций с участием и карбида, и цианомида кальция будет близким.

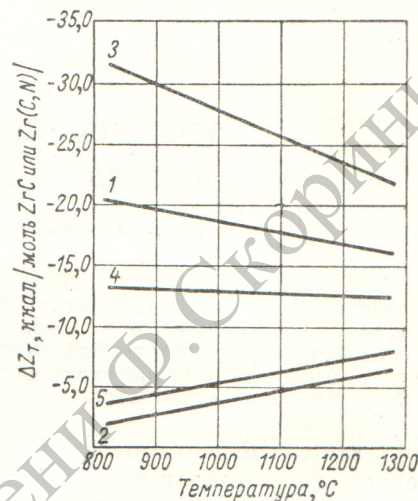


Рис. 1. Зависимость изменения свободной энергии реакций карбонитрирования от температуры:

- 1 — $Zr(O) + CaC_2 \rightarrow ZrC + CaO + C$;
 2 — $3Zr(O) + 2CaC_2 \rightarrow 3ZrC + 2CaO + CO$;
 3 — $Zr(O) + CaC_2 + 0,5 N_2 \rightarrow Zr(C, N) + CaO + C$;
 4 — $3Zr(O) + 2CaC_2 + 1,5 N_2 \rightarrow 3Zr(C, N) + 2CaO + CO$;
 5 — $2Zr(O) + CaC_2 + N_2 \rightarrow 2Zr(C, N) + CaO + CO$.

Экспериментальная часть

В опытах использовалась двуокись циркония следующего состава: 99,7% ZrO_2 ; 0,18% SiO_2 ; 0,02% Fe_2O_3 ; 0,001% TiO_2 ; 0,03% HfO_2 . Размер частиц порошка двуокиси циркония до 10 мк.

Технический карбид кальция измельчался в герметичной шаровой мельнице со стальными шарами. Из полученного в герметичной камере, заполненной сухим воздухом, продукта отсеивалась фракция —100 +200 меш, которая использовалась для восстановления. Содержание CaC_2 в этом порошке определялось по объему ацетилена, выделяющегося из навески карбида кальция при обработке его водой.

Применялся порошок 70%-ного карбида кальция, содержащего следующие примеси: 1,5% SiO_2 ; 1,7% C; 2,7% ($Fe_2O_3 + Al_2O_3$); остальное CaO и $CaCO_3$.

Цианамид кальция использовался в виде порошка крупностью до 40 мк такого состава: 56,8% $CaCN_2$; 1,83% CaC_2 ; 1,33% SiO_2 ; 1,25% R_2O_3 ; 0,34% S; 0,13% MgO; остальное CaO и $CaCO_3$.

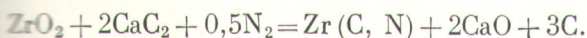
Опыты по восстановлению — карбидизации проводились в электрической печи в трубе из нержавеющей стали внутренним диаметром 42 мм.

При восстановлении в среде азота используемый азот осушался и очищался от следов кислорода, проходя последовательно через сосуды с силикагелем, концентрированной серной кислотой, пятиокисью фосфора, печь с медной стружкой, нагретой до 650—700° С, и барботер с жидким натрием. Хорошо перемешанная смесь двуокиси циркония и восстановителя (карбида или цианамид кальция) прессовалась в брикеты диаметром 20 мм и высотой 20—25 мм. Брикеты загружались в никелевую лодочку в трубу, которая дважды вакуумировалась и заполнялась азотом. Опыты проводились или в стационарной среде или в непрерывном токе азота.

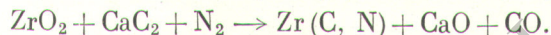
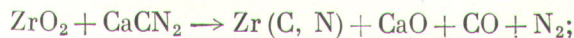
Во время опыта внутри печи автоматически поддерживалась заданная температура с точностью $\pm 10^\circ$ С. После окончания выдержки брикеты охлаждались в печи до 600° С, затем проталкивались в холодильник, расположенный в конце трубы. На протяжении всего опыта давление азота в трубе сохранялось выше атмосферного на 0,1—0,15 атм.

Продукты реакции после выгрузки легко измельчались и затем выщелачивались 5%-ной соляной кислотой в течение 2 ч для удаления окиси кальция, железа и других примесей. Отфильтрованный осадок промывали 1%-ным раствором соляной кислоты, затем дистиллированной водой и высушивали. Анализы образцов показали, что содержание кальция в них не превышало 0,1—0,2%. Полученные продукты анализировали на общий и свободный углерод и азот. Результаты оценивались по полноте образования карбонитрида циркония. Содержание связанного углерода и азота в карбонитридной фазе пересчитывалось на атомные проценты на основании того, что сумма $C_{связ} + N + O$ в карбонитриде циркония равна 50 ат.%. Так как образцы после восстановления содержали большое количество свободного углерода (до 20—25%), в результатах анализов возможны ошибки в десятки доли процента.

Вначале исследовали процесс восстановления — карбидизации при составе исходных шихты, рассчитанном на полное связывание кислорода только кальцием карбида или цианамидом по реакциям



Расход CaC_2 или $CaCN_2$ по этим двум реакциям принимается за 100%. Затем исследовали возможность реакций, в которых в восстановлении участвует также и часть углерода из карбида или цианамид кальция,



Влияние температуры и продолжительности выдержки при 1100° С на полноту образования карбонитрида циркония

Как видно из рис. 2, при 900° С процесс образования карбонитрида циркония за 4 ч не проходит полностью. При 1100° С процесс

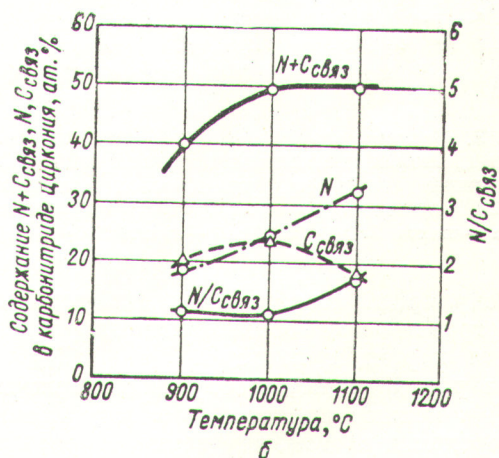
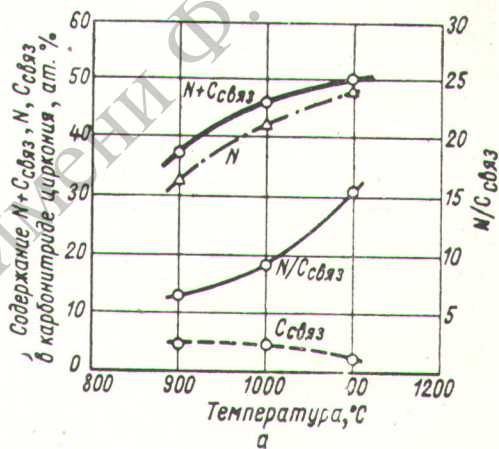


Рис. 2. Зависимость полноты образования карбонитрида циркония от температуры процесса (расход восстановителя 120% от теоретически необходимого количества, выдержка 4 ч, стационарная атмосфера азота): а — шихта $ZrO_2 + CaCN_2$; б — шихта $ZrO_2 + CaC_2$.

идет до конца и получается насыщенный карбонитрид циркония ($N+C_{\text{связ}} \approx 50$ ат.%) с преобладанием азота над углеродом, особенно в случае применения цианамид кальция ($N/C_{\text{связ}}=15,2$). Это позволяет предположить, что азот, высвобождающийся из цианамид кальция во время реакции, более активен, чем

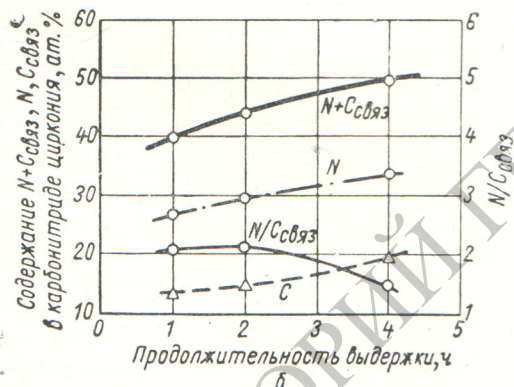
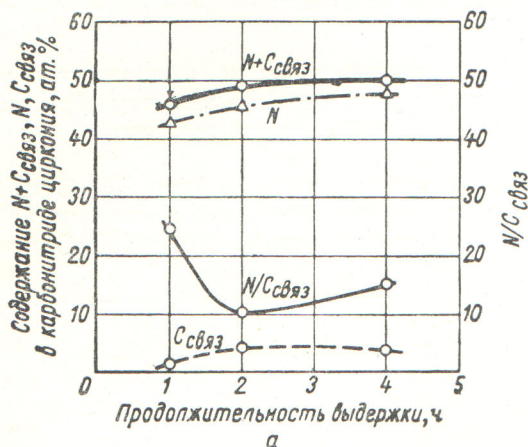


Рис. 3. Зависимость полноты образования карбонитрида циркония от времени выдержки при 1100°C в стационарной атмосфере азота (расход восстановителя 120% от теоретически необходимого количества):

а — шихта $\text{ZrO}_2 + \text{CaCN}_2$; б — шихта $\text{ZrO}_2 + \text{CaC}_2$.

молекулярный азот, заполняющий реакционное пространство при восстановлении двуокиси циркония карбидом кальция.

Из рис. 3 видно, что время выдержки от 1 до 4 ч меньше влияет на полноту насыщения углеродом и азотом, чем температура; приближение к насыщенному карбонитриду достигается при выдержке 4 ч.

Приведенные данные показывают, что при сравнительно невысоких температурах (1100°C) можно получить близкий к насыщенному кар-

бонитрид циркония ($N+C_{\text{связ}} \approx 50$ ат.%). При этом в случае использования цианамид кальция насыщение достигается с большим преобладанием азота над углеродом.

Так как в опытах использовался цианамид кальция в атмосфере азота, решено было установить участие азота, входящего в состав цианамид кальция в процессе нитрирования. Для этого были проведены параллельные опыты с цианамидом кальция (расход 120% от теоретически необходимого) в стационарных атмосферах азота и аргона при температуре 1100°C и выдержке 4 ч (табл. 2).

Таблица 2
Влияние газовой среды на полноту восстановления ZrO_2

Газовая среда	Содержание в карбонитридной фазе, ат. %			
	N	Cсвяз	N+Cсвяз	N/Cсвяз
Аргон	42,3	7,74	50,04	5,5
Азот	47,2	3,1	50,3	15,2

Из табл. 2 следует, что результаты восстановления двуокиси циркония цианамидом кальция в атмосферах азота и аргона одинаковы [в обоих случаях достигается приближение к полному насыщению азотом и углеродом ($N+C_{\text{связ}} \approx 50$ ат.%)], но в опытах, проведенных в атмосфере азота, отношение $N/C_{\text{связ}}$ значительно выше, чем в опытах в атмосфере аргона. Эти результаты показывают, что при использовании цианамид кальция как восстановителя в качестве защитной атмосферы можно применять не только азот, но и, например, генераторный, разложенный природный и другие газы.

Изучение возможности вовлечения в процесс восстановления части углерода цианамид и карбида кальция

Были проведены опыты с расходом восстановителя 80, 100, 110 и 120% от теоретически необходимого по реакции, в которой кислород связывается только кальцием. Опыты проводились в стационарной атмосфере азота.

В табл. 3 показано, что полное насыщение карбонитрида достигается только при избытке восстановителя 10–20% сверх теоретически необходимого. Однако в опыте с 80%-ным расходом цианамид кальция видно, что в карбонитридной фазе содержание $N+C_{\text{связ}}$ больше

Таблица 3

Влияние расхода CaCN_2 (CaC_2) на полноту восстановления ZrO_2 (условия опыта: температура 1100°C , выдержка 4 ч)

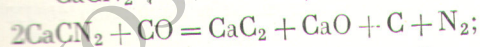
Шихта	Номер опыта	Расход восстановителя, % от теоретического количества	Содержание в карбонитридной фазе, ат. %			
			N	$\text{C}_{\text{связ}}$	$\text{N} + \text{C}_{\text{связ}}$	$\text{N}/\text{C}_{\text{связ}}$
$\text{ZrO}_2 + \text{CaCN}_2$	1	80	31,7	10,6	42,3	3,0
	2	100	36,1	9,2	45,3	3,9
	3	110	42,4	7,3	49,7	5,8
	4	120	47,2	3,1	50,3	15,2
$\text{ZrO}_2 + \text{CaC}_2$	5	80	20,6	7,7	28,3	2,67
	6	100	25,7	14,1	39,8	1,83
	7	110	30,3	17,9	48,2	1,68
	8	120	32,3	17,8	50,1	1,81

40 ат. %, т. е. часть углерода из цианамид кальция участвует в восстановлении.

Необходимо обратить внимание на то, что по мере уменьшения содержания карбида кальция в шихте значительно ухудшаются результаты, при этом содержание $\text{N} + \text{C}_{\text{связ}}$ в продукте реакции уменьшается гораздо быстрее, чем снижается содержание карбида кальция. Это, по-видимому, объясняется разложением карбида кальция при подготовке шихты. С другой стороны, можно предположить, что примесь влаги в азоте или образующаяся окись углерода при недостатке карбида кальция в шихте разлагают его по реакции



Аналогичный процесс происходит с цианамидом кальция:



Затем были проведены опыты в условиях, обеспечивающих удаление образующейся окиси углерода из сферы реакции путем пропускания через реакционную трубу тока азота со скоростью 1,5–2 л/мин. Брикет в течение опыта находился в открытой лодочке без торцовых стенок и омывался током азота. Результаты экспериментов по восстановлению двуокиси циркония цианамидом кальция в токе азота и в стационарной атмосфере приведены на рис. 4,

из которого следует, что при снижении расхода цианамид кальция до 80% от теоретического в токе азота достигается приближение к полному насыщению азотом и углеродом ($\text{N} + \text{C}_{\text{связ}} \approx 50$ ат. %), тогда как в стационарной атмосфере азота в конечном продукте $\text{N} + \text{C}_{\text{связ}} = 42,3$ ат. %.

Восстановление карбидом кальция в токе азота дало результаты хуже, чем в стационарной атмосфере. Это можно объяснить тем, что

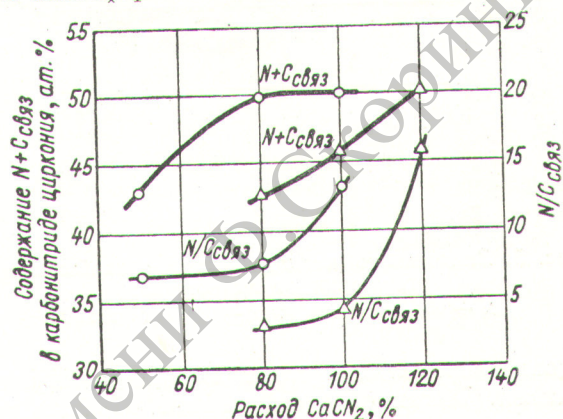


Рис. 4. Зависимость полноты образования карбонитрида циркония от расхода цианамид кальция (температура 1100°C ; выдержка 4 ч):

Δ — в стационарной атмосфере азота; ○ — в токе азота.

карбид кальция частично разлагается при продувании трубы азотом, который все-таки содержит следы влаги и кислорода.

Таким образом, проведенные опыты показали, что при удалении из зоны реакции образующейся окиси углерода продуванием азота приближение к насыщенному карбонитриду циркония достигается при 80%-ном расходе цианамид кальция (вместо 120%-ного расхода в стационарной атмосфере азота). При этом в получаемом продукте снижается содержание свободного углерода. Намечается возможность его дальнейшего снижения путем гидроциклонирования и флотации с сосновым маслом.

Рентгеновские измерения

У двух образцов (см. табл. 3) насыщенных карбонитридов (один содержит 47,2 ат. % N и 3,1 ат. % $\text{C}_{\text{связ}}$, а другой — 32,3 ат. % N и 17,8 ат. % $\text{C}_{\text{связ}}$) были измерены периоды кубических кристаллических решеток типа NaCl. Они оказались равными 4,573 и 4,576 Å соответственно.

На рис. 5 в соответствии с правилом Вегарда проведена прямая линия, характеризующая

изменения периода решетки в непрерывном ряду твердых растворов $ZrC-ZrN$. Значения периода решетки для ZrC и ZrN взяты из работы [10]. Для двух указанных образцов нанесены также экспериментальные точки,

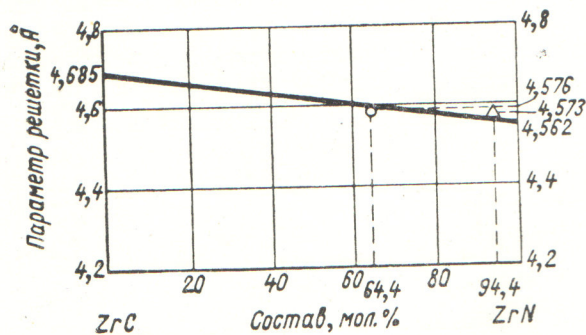


Рис. 5. Зависимость периода решетки карбонитридов циркония от их состава:
 Δ — образец опыта 4; $\circ$ — образец опыта 8.

удовлетворительно совпадающие с прямой линией. Таким образом, данные образцы действительно расположены в ряду непрерывных твердых растворов $ZrC-ZrN$.

Выводы

1. Термодинамические расчеты показали возможность восстановления — карбидизации ZrO_2 карбидом кальция в интервале температур $900-1200^\circ C$. В атмосфере азота или при использовании цианмида кальция реакция восстановления сопровождается выделением дополнительного количества свободной энергии с образованием карбонитрида циркония. Расчеты показывают возможность вовлечения в процесс восстановления не только кальция, но и части углерода, содержащегося в карбиде или цианмиде кальция; выделяющаяся при этом свободная энергия относительно невелика.

2. Экспериментальные исследования процесса карбонитрирования ZrO_2 карбидом и цианмидом кальция в стационарной атмосфере азота показали, что приближение к насыщенному карбонитриду циркония достигается за 4 ч при $1100^\circ C$. С ростом температуры в пределах $900-1100^\circ C$ скорость процесса заметно повышается и увеличивается отношение $N/C_{связ}$ в полученном карбонитриде, особенно в случае применения цианмида кальция. Это позволяет предположить, что азот, освобождающийся из цианмида кальция во время реакции, более активен, чем молекулярный азот, заполняющий реакционное пространство при восстановлении ZrO_2 карбидом кальция.

3. Показано, что при восстановлении ZrO_2 цианмидом кальция количества азота, входящего в его состав, достаточно для приближения к насыщенному карбонитриду циркония в атмосфере инертного газа (аргона), следовательно, процесс восстановления возможен в атмосфере генераторного, разложенного природного или другого защитного газа.

4. Экспериментальная проверка возможности вовлечения в процесс восстановления части углерода карбида или цианмида кальция показала, что в стационарной атмосфере азота и температуре до $1100^\circ C$ недопустимо уменьшение расхода восстановителя ниже 100%. При удалении образующейся окиси углерода из сферы реакции продувкой азота получен продукт, близкий к насыщенному карбонитриду циркония, при 80%-ном расходе цианмида кальция от теоретического количества.

Уменьшение расхода карбида кальция ниже 100% дает менее удовлетворительные результаты даже при использовании тока азота, что объясняется, по-видимому, меньшей устойчивостью карбида кальция (по сравнению с цианмидом кальция) по отношению к парам воды и окиси углерода.

Поступила в Редакцию 10/IX 1962 г

ЛИТЕРАТУРА

- W. Kroll, W. Stephens, H. Holmes. J. Metals, 188, 12 (1950).
- A. Schneider, G. Hutt. Z. anorgan. und allgem. Chem., 257, 289 (1948).
- А. С. Микулинский, Р. Н. Рубинштейн. «Легкие металлы», № 10, 15 (1937).
- Пак Мен Чо, А. И. Беляев. «Тр. Моск. ин-та цвет. мет. и золота им. М. И. Калинина», № 24, 172 (1954).
- H. Sawamoto. Mining. Inst. Japan, 71, 800 (1955).
- Патент Японии № 9656, 1958.
- Г. А. Меерсон, Л. М. Якешева, Т. А. Шведова. «Изв. АН СССР. Отд. техн. н. Металлургия и топливо», № 1, 69 (1963).
- R. Domogala, M. McPherson. Trans. Amer. Inst. Mining and Met. Engrs., 200, 238 (1954).
- O. Kubaschewski, E. Evans. Metallurgical thermochemistry. Pergamon Press, London, 1958.
- W. Pearson. A handbook of lattice spacings and structures of metall and alloys. Pergamon Press, London, 1958.