

## ПОВЕДЕНИЕ ГАЗОВЫХ ПРИМЕСЕЙ ПРИ ПОЛУЧЕНИИ КАЛЬЦИЯ ВЫСОКОЙ ЧИСТОТЫ

А.А. Таланов<sup>1</sup>, М.Л. Коцарь<sup>2</sup>

<sup>1</sup>ОАО «Чепецкий механический завод», Глазов, Россия

E-mail: post@chmz.net;

<sup>2</sup>ОАО «Ведущий научно-исследовательский институт химической технологии», Москва, Россия

E-mail: kotsar@vniiht.ru

Рассмотрено поведение газовых и газообразующих примесей азота, кислорода, углерода и хлора в электролитическом способе получения металлического кальция. Разработаны методы уменьшения массовых долей этих примесей в кальциевой продукции путём сокращения времени контакта с влажным воздухом, повышения герметичности оборудования, снижения и стабилизации температуры дистилляции, использования аргона.

Существующий способ получения металлического кальция электролитическим методом включает электролиз хлорида кальция с получением медно-кальциевого сплава и последующую вакуумную дистилляцию кальция из него [1-3]. Кальций используют в качестве восстановителя при получении металлов, обладающих высоким сродством к кислороду и фтору: скандия, РЗМ, титана, циркония, гафния, ванадия, ниобия, тантала, тория, урана, плутония и других [4-9].

Процесс дистилляции кальция проводят в герметичных ретортах, размещённых в шахтных печах сопротивления (рис. 1).

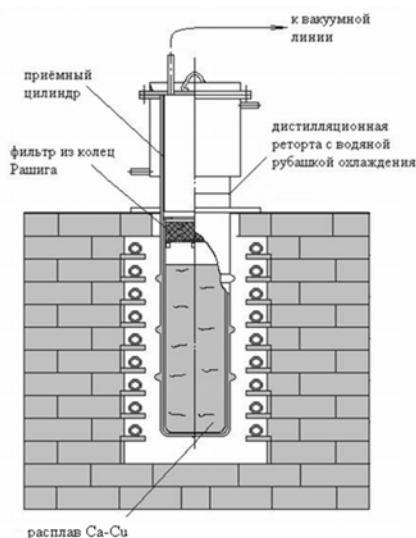


Рис. 1. Промышленная установка дистилляции кальция из медно-кальциевого сплава

Распределение основных примесей по объёму слитка дистиллированного кальция приведено на рис. 2. Откуда следует, что примеси распределяются неравномерно и делятся на три группы.

Легколетучие примеси, такие как магний и щелочные металлы, находятся в верхней части слитка. Они, как и кальций, являются восстановителями. Требования по их ограничению в кальции вызваны высоким давлением пара, что часто нарушает нормальный ход процесса восстановления.

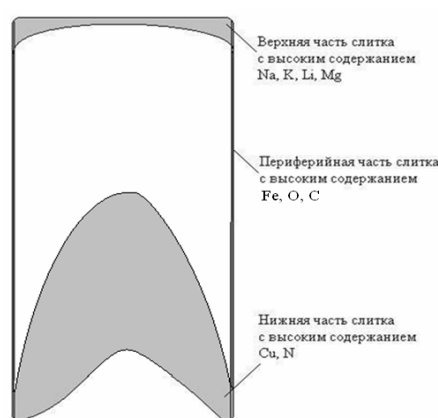


Рис. 2. Распределение примесей в слитке дистиллированного кальция

Основные примеси в кальции – железо (из приёмного цилиндра дистиллятора) и медь (из богатого медно-кальциевого сплава), концентрируются по периферии и в нижней части слитка соответственно. Они при проведении восстановительных плавок склонны к переходу в целевой металл из-за растворимости и образования интерметаллических соединений. Поведение указанных примесей в существующем способе получения кальция хорошо изучено. Это позволяет влиять на режимы проведения технологических процессов и удовлетворять высоким требованиям потребителей к качеству кальциевой продукции [10].

Наиболее трудноудаляемой примесью из кальция является азот, который концентрируется в нижней части слитка дистиллированного кальция.

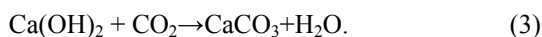
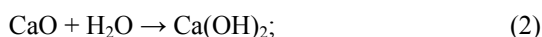
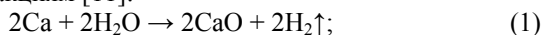
Примеси алюминия, бериллия, бора, кремния, марганца, никеля и хрома являются случайными, не имеющими постоянного источника. Их наличие в кальции, как правило, связано с химическим составом исходного сырья, конструкционных материалов или вызвано отклонениями от заданных параметров существующего способа.

Переплавление дистиллированного кальция приводит к более равномерному распределению примесей по объёму слитка монолитного кальция.

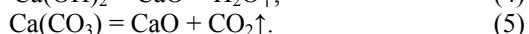
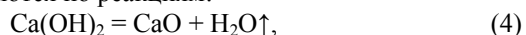
Отдельного рассмотрения требуют газовые и газообразующие примеси в кальции – азот, кислород,

углерод и хлор. Основными их источниками являются медно-кальциевый сплав, слитый из электролизёров на воздухе; натекание воздуха в реторты при дистилляции; окисление дистиллята влагой воздуха при его затаривании или перегрузке в аппарат для переплава.

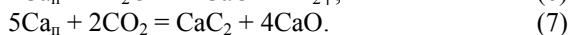
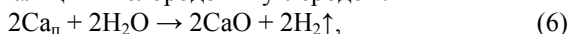
При комнатной температуре кальций, включая кальций медно-кальциевого сплава, окисляются вначале влагой воздуха, затем полученные продукты окисления взаимодействуют с углекислым газом по реакциям [11]:



При нагревании гидроксид и карбонат кальция разлагаются по реакциям:

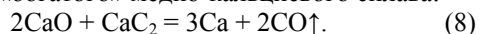


Если эти процессы происходят в реторте в процессе дистилляции кальция, следующими стадиями являются взаимодействия воды и диоксида углерода с паром кальция, сопровождающиеся образованием оксида и карбида кальция и загрязнением конденсата кальция кислородом и углеродом:

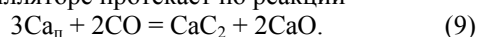


Это один из вариантов переноса кислорода и углерода в дистиллированный кальций.

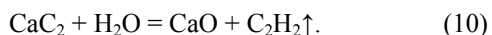
Вторым переносчиком кислорода и углерода в процессе дистилляции кальция является монооксид углерода (CO), образующийся при нагреве и расплавлении «богатого» медно-кальциевого сплава:



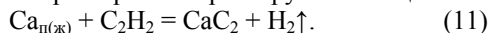
Взаимодействие монооксида углерода с паром кальция в дистилляторе протекает по реакции



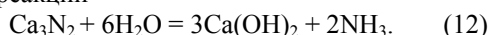
Ещё один способ переноса углерода из медно-кальциевого сплава в дистиллят и из дистиллята в монолит связан с образованием ацетилена при взаимодействии карбида кальция с влагой воздуха по реакции



Ацетилен адсорбируется на поверхности пористого дистиллята и при переплаве реагирует с кальцием:



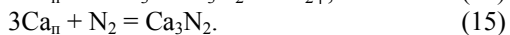
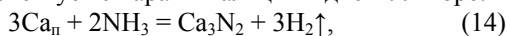
Одним из соединений, с помощью которого осуществляется перенос азота из медно-кальциевого сплава в дистиллят, является аммиак, который образуется по реакции



Аммиак или азот, получающийся при его термическом разложении



взаимодействует с парами кальция в дистилляторе:



Азот и кислород также взаимодействуют с кальцием, находящимся на воздухе, при температуре выше 300 и 400 °С соответственно [12]. Такие температуры могут развиваться на поверхности кальция

в месте его контакта с режущим инструментом при механическом диспергировании дистиллята.

Наличие примеси хлора в кальции обусловлено хлоридной схемой применяемого способа его получения [1-3].

Массовые доли газовых и газообразующих примесей в кальции, полученном по штатной технологии после переплава, изменяются в широких интервалах и составляют, мас. %: азота 0,003...0,015, кислорода 0,1...0,3, углерода 0,004...0,009 и хлора 0,2...0,3 (таблица).

Массовая доля газовых и газообразующих примесей в монолитном кальции

Примесь	Способ	
	штатный	опытный
Кислород	0,1...0,3	<0,03
Азот	0,003...0,015	<0,003
Углерод	0,004...0,009	<0,004
Хлор	0,2...0,3	<0,05

Получение монолитного кальция осуществляют путём плавления дистиллята в стальных стаканах и сливом расплава в стальные изложницы в атмосфере аргона в герметичных установках, показанных на рис. 3.

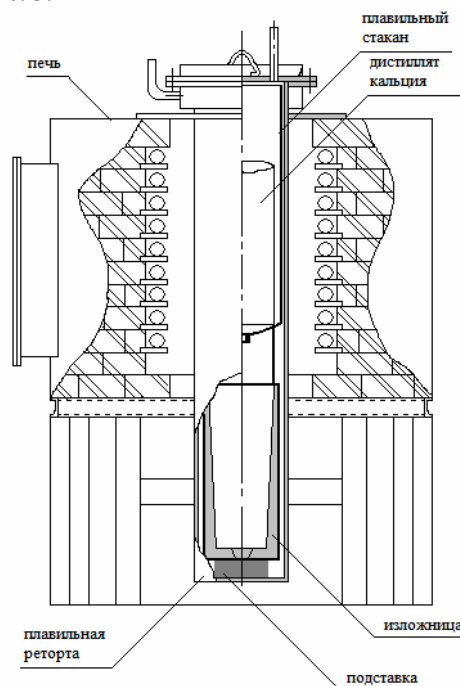


Рис. 3. Установка для получения монолитного кальция из дистиллята

Проведенные мероприятия по повышению герметичности оборудования, применению аргона на всех основных стадиях технологии, включая слив медно-кальциевого сплава из электролизёров; снятие вакуума в дистилляторах и переплав; уменьшения максимальной температуры дистилляции с 1200 до 1100...1150 °С, времени дистилляции с 6 до 4,0...4,5 ч, а также времени нахождения конденсата на воздухе перед переплавом до 0,5 ч, позволили

получать монолитный кальций с массовой долей азота, кислорода и углерода не более 0,002, 0,08 и 0,009% соответственно [13, 14].

Высокочистый по газовым примесям монолитный кальций использовали в основном для получения циркония и гафния методом кальциетермического восстановления их тетрафторидов [15-18]. За время поставки этого материала в ПО ПХЗ, ГНПП «Цирконий» и другим потребителям в период с 1981 по 2006 год ни одного случая рекламации не было.

Для дальнейшего снижения содержания примесей в кальции, включая азот, способ и оборудование для получения монолитного кальция были усовершенствованы. Установлено, что массовая доля азота в кальции имеет значительный разброс значений, в том числе из-за разницы между температурами печи и медно-кальциевого сплава, определяемой местом расположения термопары в печи дистилляции, которая составляет 50...110 К. Было предложено проводить дистилляцию при температуре пуска процесса (рис. 4).

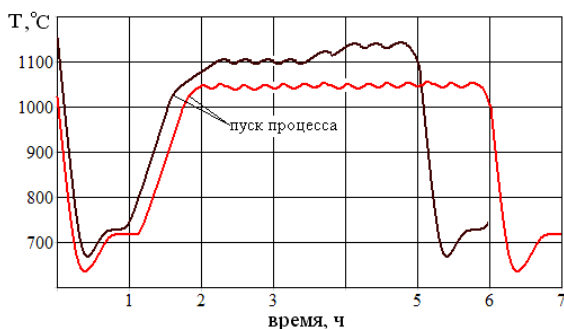


Рис. 4. Штатный (1) и экспериментальный (2) режимы процесса дистилляции кальция из медно-кальциевого сплава

Результаты по изменению массовой доли азота в слитках монолитного кальция, полученного по штатной технологии и из опытного дистиллята до и после опытов, показаны на рис. 5.

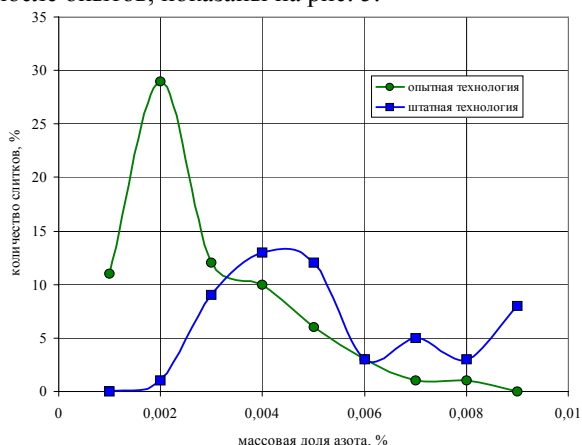


Рис. 5. Распределение массовой доли азота по слиткам монолитного кальция, полученного по штатной и опытной технологиям

Из данных рисунка следует, что в опытном варианте содержание азота было более стабильным по сравнению со штатной технологией. Максимальное значение доли слитков в этом же варианте значи-

тельно сдвинуто в сторону меньшей массовой доли азота.

При взаимодействии кальция с влагой воздуха по реакциям (1) и (2) образуется оксидная плёнка, не удовлетворяющая условиям сплошности. Проведенные исследования с использованием крупки кальция показали, что в начальный период её окисление происходит по линейной зависимости, показанной на рис. 6.

При выдержке крупки кальция на воздухе в течение трёх суток массовая доля углерода повысилась с 0,004 до 0,011% за счёт протекания реакций (3), (8), (10), (11).

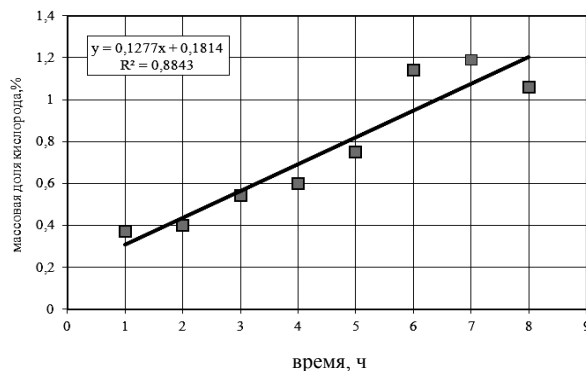


Рис. 6. Зависимость содержания кислорода в крупке кальция от времени её нахождения на воздухе

Для снижения содержания примесей углерода и кислорода время нахождения на воздухе дистиллированного кальция, направляемого на плавление, ограничивается не более чем 30 мин. При получении других видов кальциевой продукции ограничение времени зависит от технологических и организационных особенностей процессов. Следует отметить, что в летний период времени увеличивается влажность воздуха. Поэтому реакции (1)-(3) протекают более интенсивно. На рис. 7 показано изменение массовой доли активного кальция в течение 2005–2009 гг. Как следует из данных рисунка, массовая доля активного кальция имеет циклическую зависимость от времени года и снижается до минимума в летний период.

При проведении работ по получению кальция с пониженным содержанием хлора было установлено, что массовая доля данной примеси в «богатом», «бедном» сплавах и дистилляте кальция находится на одном уровне (0,2...0,3%). Кальциевую продукцию в форме крупки, используемой для получения порошковой и прессованной проволоки [19, 20], как правило, получают обработкой слитков дистиллята резанием. Это приводит к нагреву кальция и его кратковременному окислению азотом воздуха. При использовании для дистилляции технологических оборотов, образующихся при получении крупки [21], в расплаве происходит тугоплавкое соединение нитрида с хлоридом кальция.

Это позволяет связывать хлор в кубовом остатке и получать, таким образом, кальций с массовой долей хлора менее 0,05%.

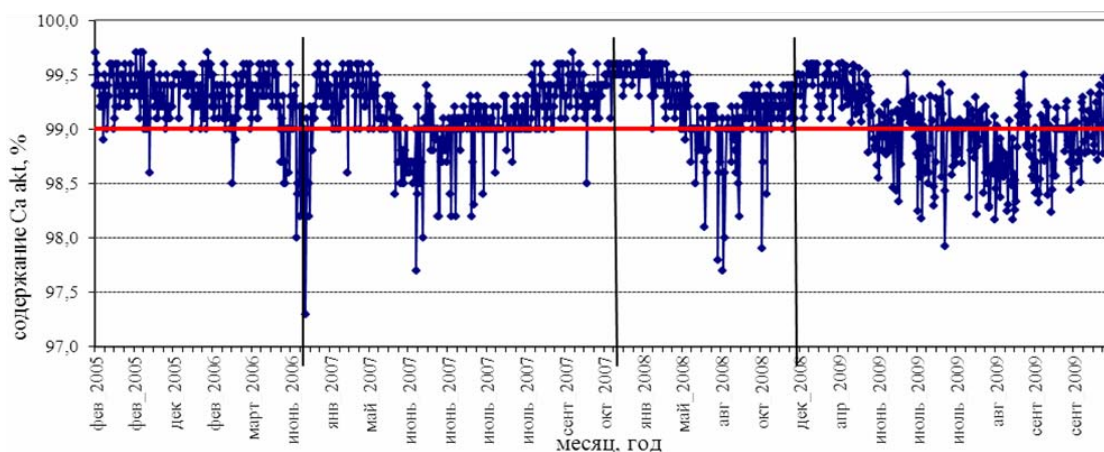


Рис. 7. Изменение массовой доли активного кальция в крупке кальция в течение 2005–2009 гг.

При реализации представленных в настоящей статье мероприятий достигнуто снижение содержания газовых примесей в монолитном кальции (см. таблицу).

## ВЫВОДЫ

1. Рассмотрено поведение газовых и газообразующих примесей, таких как азот, кислород, углерод и хлор, в электролитическом способе получения металлического кальция.

2. Разработаны методы уменьшения массовых долей этих примесей в кальциевой продукции путём сокращения времени контакта с влажным воздухом, повышения герметичности оборудования, снижения и стабилизации температуры дистилляции, использования аргона.

## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Н.А. Доронин. *Металлургия кальция*. М.: «Госатомиздат», 1959.
2. Н.А. Доронин. *Кальций*. М.: «Госатомиздат», 1962, 192 с.
3. В.В. Родякин. *Кальций, его соединения и сплавы*. М.: «Металлургия», 1967, с. 84-117.
4. Г.А. Меерсон, А.Н. Зеликман. *Металлургия редких металлов*. М.: «Металлургиздат», 1955.
5. А.Н. Зеликман. *Металлургия редкоземельных металлов, тория и урана*. М.: «Металлургиздат», 1960.
6. Н.В. Барышников, В.Э. Гегер, Н.Д. Денисова, А.А. Казайн, В.А. Кожемякин, Л.Г. Нехамкин, В.В. Родякин, Ю.А. Цылов. *Металлургия циркония и гафния*. М.: «Металлургия», 1979.
7. У. Ростокер. *Металлургия ванадия*. М.: «Издательство», 1959.
8. Я.М. Стерлин. *Металлургия урана*. М.: «Госатомиздат», 1962.
9. В.С. Емельянов, А.И. Евстюхин. *Металлургия ядерного горючего*. М.: «Атомиздат», 1968.
10. А.А. Таланов, М.Л. Коцарь, Е.В. Ильенко, В.Л. Киверин, С.Л. Кочубеева. Получение металлического кальция высокой чистоты // *ВАНТ. Серия «Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение»*. 2012, №5, с. 106-109.
11. Pradyot Patnaik. *Handbook of inorganic chemicals*. McGraw-Hill Companies, Inc. New York, 2002.
12. М.Е. Дриц. *Свойства элементов*: Справочник. М.: «Металлургия», 1985.
13. Ю.А. Анисимов, Б.В. Беломестных, В.Н. Капленков, М.Л. Коцарь, В.В. Кузнецов, А.И. Кунев. Разработка технологии и аппаратуры получения монолитного кальция, пригодного для металлургической промышленности // *Доклады 5-й Отраслевой конф. по гидрометаллургии и металлургии циркония и гафния, 24–27 октября 1980 г., г. Днепропетровск*. М.: ВНИИХТ, 1982, т. 3, с. 215-225 (Инв. №24257).
14. Б.В. Беломестных, А.И. Кунев, В.Н. Капленков, М.Л. Коцарь, В.А. Мышкин. Получение кальция высокой чистоты // *Технический прогресс в атомной промышленности. Серия «Твэлы»*. 1984, №3(6), с. 48-50.
15. М.Л. Коцарь, В.М. Ажажа, М.И. Борисов, П.Н. Вьюгов, А.Н. Иванов, Ю.Ф. Коровин, К.А. Линдт, А.П. Мухачев, В.Д. Федоров, В.Г. Чупринко. Получение чистых циркония и гафния // *Высокочистые вещества*. 1992, №4, с. 85-92.
16. Ю.Ф. Коровин, В.Г. Чупринко, К.А. Линдт, А.П. Мухачев, В.Д. Федоров, М.Л. Коцарь. Производство циркония и гафния в ПО ПХЗ для удовлетворения потребностей атомной энергетики Украины // *ВАНТ. Серия «Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение»*. 1994, в. 2, 3, с. 114-124.
17. К.А. Линдт, А.П. Мухачев, В.В. Шаталов, М.Л. Коцарь. Совершенствование процесса кальциетермического восстановления тетрафторида циркония // *ВАНТ. Серия «Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение»*. 1999, в. 2(77), с. 3-8.
18. В.В. Шаталов, В.Д. Федоров, М.Л. Коцарь, В.Г. Чупринко, К.А. Линдт, А.М. Лахов, А.П. Мухачев, В.М. Ажажа, В.К. Коронцевич, О.В. Бочаров, В.Б. Пономаренко, Е.П. Клочков, В.Д. Рисованный. Экстракционно-кальциетермическая технология получения гафния // *ВАНТ. Серия «Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение»* (77). 1999, №2, с. 9-13.
19. В.А. Котрехов, В.С. Архангельский, Н.К. Дулесов, С.В. Головин, А.В. Чикишев, Г.П. Аксенов. Развитие производства порошковой проволоки и трайб-аппаратов на АО ЧМЗ // *Труды 5-го Конгресса сталеплавателей, 14–17 октября 1998 г., г. Рыб-*

ница / М.: ОАО «Черметинформация», 1999, с. 343-344.

20. А.А. Таланов, М.Л. Коцарь, Н.К. Дулесов, Е.В. Ильенко, В.Л. Киверин. Разработка новых видов кальциевой продукции // *Цветные металлы*. 2012, №12, с. 69-73.

21. Патент № 2336347 РФ, МПК<sup>7</sup> C22B 26/20, C22B9/04. *Устройство для получения слитков дистиллированного кальция* / В.Л. Киверин, Б.В. Коротаяев, А.А. Люкин, С.В. Максимов, А.А. Таланов // Бюл. изобр. №26, 20.06.2007. Приоритет от 20.12.2006.

*Статья поступила в редакцию 30.08.2013 г.*

## **ПОВЕДІНКА ГАЗОВИХ ДОМІШОК ПРИ ОТРИМАННІ КАЛЬЦІЮ ВИСОКОЇ ЧИСТОТИ**

*А.А. Таланов, М.Л. Коцарь*

Розглянуто поведінку газових і газоутворюючих домішок азоту, кисню, вуглецю і хлору в електролітичному способі отримання металевого кальцію. Розроблено методи зменшення масових часток цих домішок у кальцієвій продукції шляхом скорочення часу контакту з вологим повітрям, підвищення герметичності обладнання, зниження та стабілізації температури дистиляції, використання аргону.

## **THE BEHAVIOUR OF GAS IMPURITIES IN THE PRODUCTION OF HIGH-PURITY CALCIUM**

*A.A. Talanov, M.L. Kotsar*

The article considers the behavior of gaseous and gas-forming impurities – nitrogen, oxygen, carbon and chlorine – in the electrolytic method for the production of metallic calcium. Methods were developed for reducing the mass fractions of these impurities in the calcium product by shortening the time of contact with moist air, improving the air-tightness of the equipment, decreasing and stabilizing the distillation temperature, using argon.