

ПОЛУЧЕНИЕ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО КАЛЬЦИЯ ВЫСОКОЙ ЧИСТОТЫ

А.А. Таланов¹, М.Л. Коцарь², Е.В. Ильенко¹, В.Л. Киверин¹, С.Л. Кочубеева²

¹ОАО «Чепецкий механический завод», Глазов, Россия

E-mail: post@chmz.net;

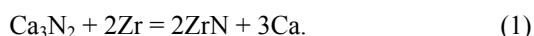
²ОАО «ВНИИХТ», Москва, Россия

E-mail: kotsar@vniiht.ru

Изучено распределение примесей в объеме слитков дистиллированного кальция. Приведены результаты опытно-промышленных исследований влияния различных факторов на чистоту кальция. Разработан способ получения металлического кальция высокой чистоты.

Технология получения металлического кальция электролитическим методом включает электролиз хлорида кальция с получением медно-кальциевого сплава с последующей вакуумной дистилляцией кальция из сплава [1]. Полученный кальций используют в качестве восстановителя при получении металлов, обладающих высоким сродством к кислороду и фтору – скандия, гафния, ванадия, ниобия, тантала, тория, урана, плутония и других. При проведении процессов металлотермии примеси, находящиеся в исходной соли и восстановителе, перераспределяются между целевым металлом и шлаком. Поэтому при получении металлов высокой чистоты методом металлотермии к восстановителю предъявляются высокие требования по содержанию в нём примесей, склонных к переходу в целевой металл.

Например, при кальциетермическом восстановлении фторида циркония в цирконий из кальция переходит такая примесь, как азот [2]. Это обусловлено сдвигом вправо равновесия реакции



Технологические примеси в кальции – железо и медь – при проведении восстановительных плавок также склонны к переходу в целевой металл из-за образования интерметаллических соединений. Такие примеси, как магний и щелочные металлы, являются восстановителями. Требования по их ограничению в кальции вызваны высоким давлением паров, что часто нарушает нормальный ход процесса восстановления. Остальные примеси являются случайными, не имеющими постоянного источника. Их наличие в кальции, как правило, вызвано нарушением штатной технологии.

Рассмотренные здесь требования к металлическому кальцию высокой чистоты могут быть применены не только по отношению к цирконию, но и другим металлам, указанным выше.

В слитках дистиллированного кальция примеси распределяются неравномерно. В верхней части слитка находятся легколетучие примеси, в нижней – труднолетучие (рис. 1).

Как следует из рисунка, примесь железа находится преимущественно в периферийной части слитка, что связано с использованием стальных материалов оборудования, непосредственно контакти-

рующих с кальцием. Источником примеси меди является используемый в технологии медно-кальциевый сплав.

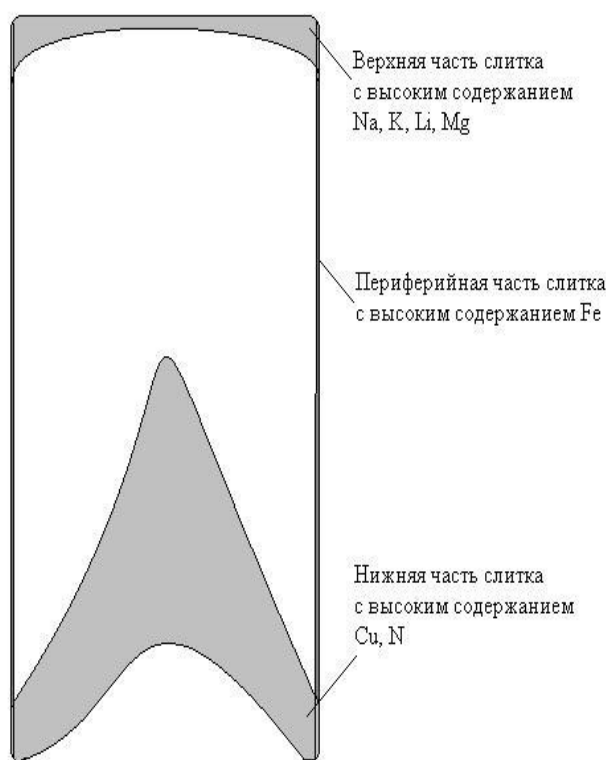


Рис. 1. Распределение примесей в слитке дистиллированного кальция

С целью снижения содержания примеси меди в кальции был проведён анализ поведения примеси меди в зависимости от температуры процесса дистилляции. Получены сравнительные данные по давлению паров кальция и меди исходя из уравнения

$$\lg p = A \cdot T^{-1} + B \cdot \lg T + C \cdot T + D, \quad (2)$$

где A , B , C , D – коэффициенты, взятые из справочника [3].

Полученные результаты приведены в табл. 1.

Из данных этой таблицы видно, что при повышении температуры процесса дистилляции отношение давления паров меди к кальцию увеличивается. Такую же зависимость следует ожидать и для других труднолетучих примесей.

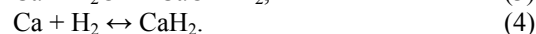
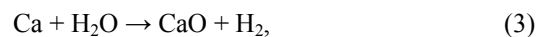
Зависимость давления паров металлов от температуры в системе Ca-Cu

Температура, К	Давление паров P, Па		Отношение давления паров P _{Cu} /P _{Ca}
	Кальций	Медь	
1123	262,2834	0,000105	0,0000004
1200	773,7867	0,001036	0,0000013
1300	2555,625	0,013434	0,0000053
1400	7018,514	0,119486	0,0000170
1426	8903,949	0,200188	0,0000225
1451	11098,73	0,322869	0,0000291
1477	13842,25	0,521323	0,0000377

Достижение минимальной температуры дистилляции кальция возможно при повышении содержания его в исходном сплаве. Поэтому в качестве исходного материала использовали кальций, полученный по штатной технологии из медно-кальциевого сплава.

При проведении работ было исследовано влияние на чистоту кальция таких факторов, как давление остаточных газов, способ пуска процесса дистилляции, температурное поле дистилляционной печи, использование различных материалов техоснастки.

По штатной технологии для сокращения времени нагрева реторты пуск процесса дистилляции проводится при непрерывном вакуумировании и нагреве медно-кальциевого сплава. Анализ газов на выходе из насоса показал, что основным компонентом здесь является водород, наличие которого обусловлено реакциями [4]:



Гидрид кальция разлагается при нагреве в вакууме с образованием неконденсируемого газа – водорода. Достаточно глубокого дегидрирование медно-кальциевого сплава по штатной технологии не достигается. Поэтому пуск процесса дистилляции осуществляется при превышении давления паров кальция над давлением водорода. В таких условиях сплав находится в перегретом состоянии, что приводит к увеличению содержания примесей в парах кальция.

Для более глубокого дегидрирования кальция, по сравнению со штатной технологией, использовали бустерный паромасляный насос НВБМ 2,5. Результаты сравнительных испытаний по использованию разных типов вакуумных насосов представлены в табл. 2. Исходным материалом при испытаниях являлся металлический кальций.

Таблица 2

Результаты испытаний разных типов вакуумных насосов для проведения процесса дистилляции кальция

Вид насоса	Даление на входе в насос, мм рт. ст.	Температура в печи, °С	Выход кальция, %	Массовая доля основных примесей, %	
				Cu	Fe
Паромасляный НВБМ 2,5	0,008	920...960	27...39	< 0,0004	< 0,0005
Механический АВЗ 60 Д	0,030	960...1000	17...33	< 0,0008	< 0,0020

Как видно из данных таблицы, с уменьшением давления остаточных газов понижается рабочая температура процесса дистилляции, что приводит к снижению массовой доли основных примесей, а также повышению выхода кальция из исходного металла.

Для увеличения времени дегидрирования применялся ступенчатый способ пуска процесса дистилляции, температурный режим которого показан на рис. 2.

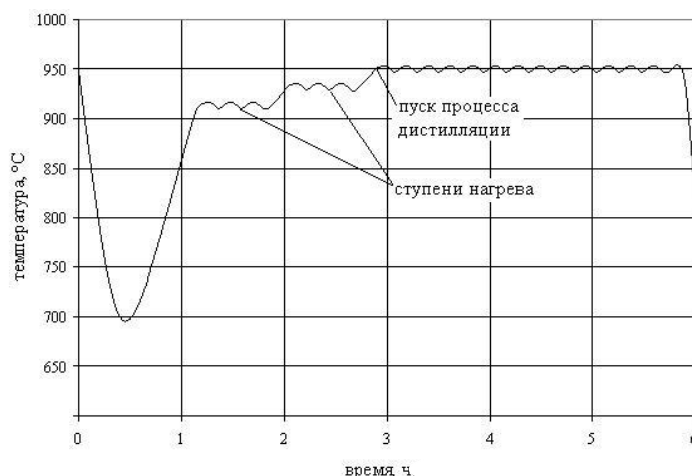


Рис. 2. Температурный режим процесса дистилляции

Во время пуска процесса дистилляции на крышке реторты появлялась небольшая зона кипения воды. Температуру печи при этом больше не поднимали. За 10...15 мин кипение распространялось на всю

площадь воды. Процесс дистилляции протекал при пусковой температуре в течение 3...4 ч.

При снижении температуры процесса дистилляции изменялось температурное поле печи (см. рис. 3).

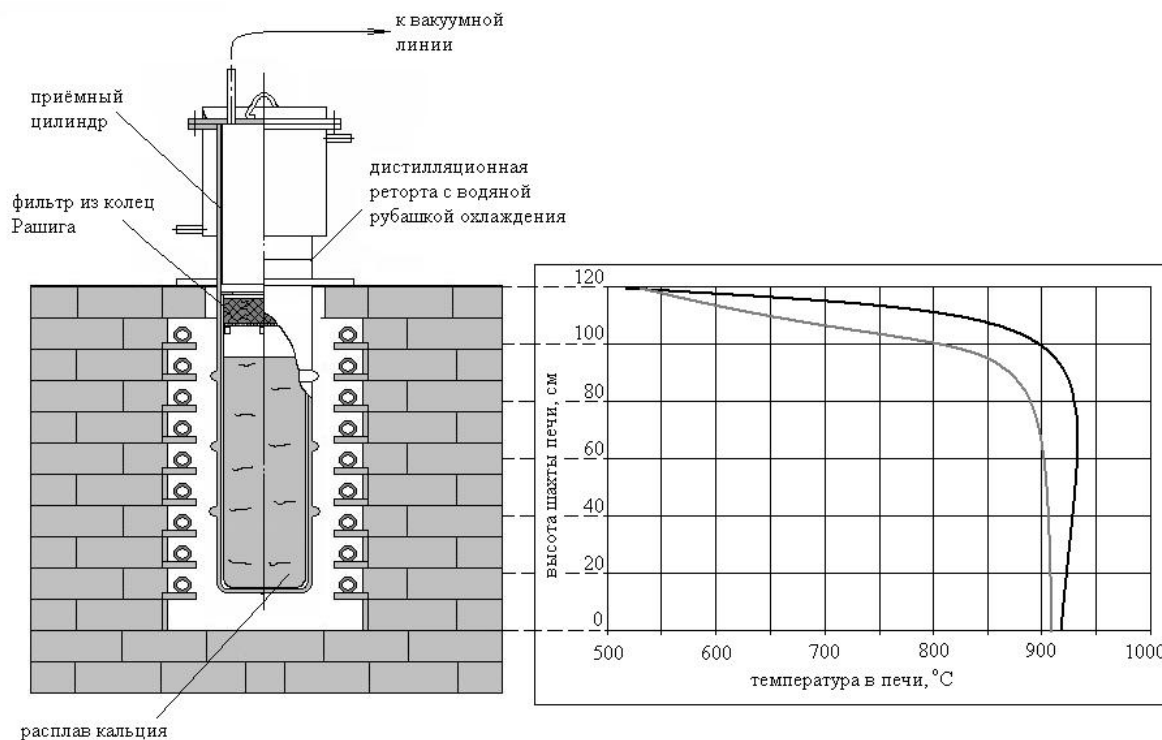


Рис. 3. Изменение температурного поля печи при снижении температуры вакуумной дистилляции кальция

При изменении температурного поля печи температура фильтра из колец «Рашига» снизилась так, что на нём происходила жидкофазная конденсация паров кальция. При этом часть кальция повторно испарялась с последующей конденсацией в водоохлаждаемом конденсаторе, другая часть в виде флегмы стекала в испаритель.

Проведение процесса вакуумной дистилляции кальция с дефлегмацией позволило снизить массовую долю меди в кальции < 0,0004 %.

Для снижения содержания массовой доли железа в кальции были проведены сравнительные испытания материалов для приёмного цилиндра. Результаты испытаний материалов при проведении штатного процесса дистилляции представлены в табл. 3.

Таблица 3

Влияние материала приёмного цилиндра на содержание примесей в кальции

Материал приёмного цилиндра	Массовая доля примесей, %				
	Cu	Fe	C	Zr	Ti
Железный (сталь Ст.3пс)	0,0030	0,0030	0,005	< 0,001	< 0,001
Циркониевый сплав Э110	0,0021	0,0011	0,007	< 0,001	< 0,001
Графитовый (графит ЭГ-0)	0,0062	0,0025	0,090	< 0,001	< 0,001
Титановый (титан ВТ1-0)	0,0015	0,0012	0,007	< 0,001	< 0,001

Из данных таблицы следует, что максимальное загрязнение кальция происходит при использовании графита. Наиболее высокое качество кальция удалось получить при использовании титана и циркония. Однако циркониевый приёмный цилиндр был малоприменим для существующих условий эксплуа-

тации из-за образования трещин вначале в зоне сварного шва, затем по основному металлу.

Химический состав кальция, полученного по штатной технологии и по рассмотренной здесь опытной методике, приведен в табл. 4.

Состав кальция, полученного по штатной и опытной технологии (массовая доля, %)

Определяемый элемент	Вид кальция		Определяемый элемент	Вид кальция	
	штатный	опытный		штатный	опытный
Fe	0,004...0,010	< 0,0004	Al	< 0,004	< 0,004
Mn	< 0,005	< 0,005	Li	< 0,001	< 0,001
Mg	< 0,020	< 0,020	Be	< 0,00005	< 0,00005
Si	< 0,003	< 0,003	B	< 0,00002	< 0,00002
Cu	0,007...0,030	< 0,0004	N	0,015...0,003	< 0,003
Cr	< 0,005	< 0,005	O	< 0,1	< 0,1
Ni	< 0,004	< 0,004	C	< 0,016	< 0,016
Na+K	< 0,004	< 0,004	Sr	< 0,2	< 0,2

Из таблицы видно, что представленная в настоящей статье методика позволяет значительно снизить содержание технологических примесей в металлическом кальции.

ВЫВОДЫ

1. Изучено распределение примесей по объёму слитка дистиллированного кальция. Показано, что в слитках дистиллированного кальция примеси распределяются неравномерно. В верхней части слитка находятся легколетучие примеси, в нижней – трудноретучие. Примесь железа находится преимущественно в периферийной части слитка, что связано с использованием стальных материалов оборудования, непосредственно контактирующих с кальцием.

2. Исследовано влияние на чистоту кальция таких факторов, как давление остаточных газов, способ пуска процесса дистилляции, температурное поле дистилляционной печи, использование различных материалов оборудования.

На основании полученных экспериментальных данных разработан способ получения кальция высокой чистоты.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. В.В. Родякин. *Кальций, его соединения и сплавы*. М.: «Металлургия», 1967, с. 84-117.
2. 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, с. 157.
3. У.Д. Верятин, В.П. Маширев. Термодинамические свойства неорганических веществ: Справочное издание / Под ред. А.П. Зефирова. М.: «Атомиздат», 1965, с. 263.
4. Н.А. Доронин. *Металлургия кальция*. М.: «Атомиздат», 1959, с. 27-28.

Статья поступила в редакцию 27.07.2012 г.

ОТРИМАННЯ МЕТАЛЕВОГО КАЛЬЦІЮ ВИСОКОЇ ЧИСТОТИ

А.А. Таланов, М.Л. Коцарь, Є.В. Ільєнко, В.Л. Ківерін, С.Л. Кочубєєва

Вивчено розподіл домішок в об'ємі злитків дистильованого кальцію. Наведено результати дослідно-промислових досліджень впливу різних факторів на чистоту кальцію. Розроблено спосіб отримання металевого кальцію високої чистоти.

GENERATION OF METAL CALCIUM OF HIGH PURITY

A.A. Talanov, M.L. Kotsar, E.V. Ilyenko, V.L. Kiverin, S.L. Kochubeeva

Conducted works includes investigation of impurities distribution in distilled calcium ingots volume. The work presents the results of large-scale testing aimed at investigation of different factors impact on calcium purity. The technology of highly pure metal calcium production was worked out.