

## **Изучение процесса термического разложения мелкодисперсного порошка гидрида циркония в потоке инертного газа-носителя**

*Е. Ф. Искандарова, В. В Рудских, В. И. Капитонов*

ФГУП «ПО "Маяк"», г. Озерск, Челябинская область

В работе показана принципиальная возможность исследования закономерностей разложения твердых веществ весовым методом, изучена кинетика разложения мелкодисперсного порошка гидрида циркония в потоке инертного газа-носителя, модифицирована методика получения порошка циркония.

### **Введение**

Промышленная реализация любого технологического процесса требует знания его кинетических характеристик. Изучение кинетики гетерогенных химических реакций с участием твердой фазы связано с целым рядом трудностей. Зависимость активности исходных твердых веществ от методики приготовления, последующей обработки, степени дисперсности приводят к неудовлетворительной воспроизводимости результатов опытов, существенному несоответствию данных, опубликованных разными авторами.

В представленной работе предложена методика исследования закономерностей разложения твердых веществ весовым методом на примере порошка циркония, исследован процесс термического разложения мелкодисперсного порошка гидрида циркония в потоке инертного газа-носителя.

### **Объект исследования и задачи**

Объектом исследования выступал мелкодисперсный порошок гидрида циркония с исходным содержанием водорода, близким к стехиометрическому ( $238 \text{ см}^3/\text{г}$ ). Порошок был получен измельчением насыщенного водородом электролитического циркония [1] в лабораторной планетарной мельнице МПЛ-01.

В работе была поставлена задача получить мелкодисперсный порошок циркония с остаточным значением массовой доли водорода менее 0,2 %.

### **Аппаратурное оформление**

Свойства системы цирконий – водород накладывают определенные ограничения на возможные варианты практической реализации процесса термического разложения гидрида циркония. При постоянной температуре равновесное давление газовой фазы над гидридом, по мере уменьшения содержания водорода в металле, резко падает [2]. Высокая степень разложения гидрида

циркония будет достигнута только в том случае, если обеспечен непрерывный отвод выделяющегося газа из реакционной зоны. Осуществляя процесс разложения в потоке инертного газа, можно добиться эффективного удаления газообразных продуктов реакции с поверхности твердой фазы. В данной работе в качестве газа-носителя выбрали аргон.

Для исследования особенностей кинетики процесса термического разложения мелкодисперсного порошка гидрида циркония в потоке инертного газа-носителя была использована лабораторная термогравиметрическая установка. Технологическая схема термогравиметрической установки изображена на рис. 1.

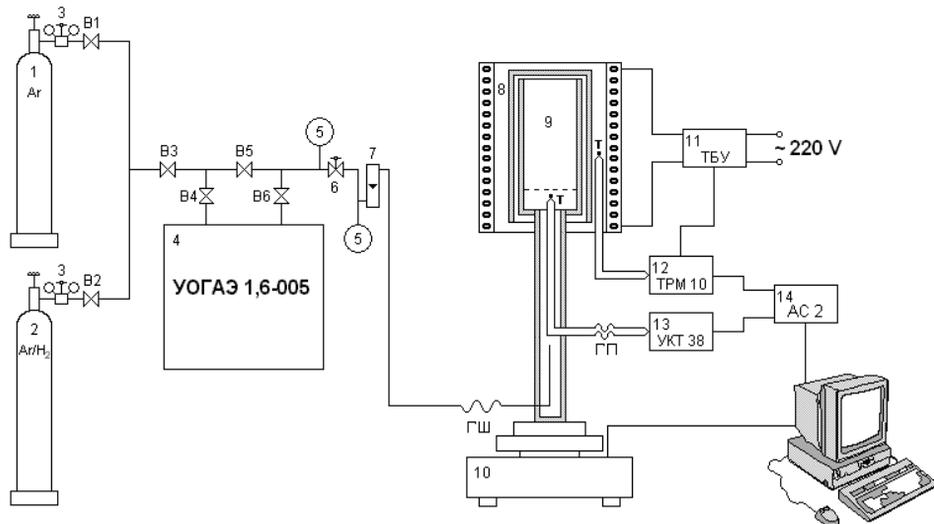


Рис. 1. Технологическая схема лабораторной термогравиметрической установки: В1 – В6 – вентили; Т – термопара; ГШ – гибкий шланг; ГП – гибкий провод; 1 – баллон с аргоном, 2 – баллон с аргоно-водородной смесью; 3 – редуктор; 4 – установка глубокой очистки газов УОГАЭ 1,6-0,005; 5 – манометр, 6 – вентиль тонкой регулировки; 7 – ротаметр; 8 – печь сопротивления; 9 – реактор; 10 – электронные весы «Sartorius»; 11 – тиристорный блок управления; 12 – измеритель-регулятор температуры ТРМ 10; 13 – измеритель температуры многоканальный УКТ 38; 14 – адаптер сети АС 2

Лабораторная термогравиметрическая установка позволяет не только исследовать кинетику гетерогенных химических реакций с участием твердой фазы, но и нарабатывать мелкодисперсные порошки гидридообразующих металлов.

Процесс разложения проводили в выполненном из коррозионностойкой стали проточном аппарате (реакторе) объемом  $\sim 100 \text{ см}^3$ , размещенном в шахтной печи сопротивления. Порошок гидрида циркония помещали в аппарат на четырех реакционных тарелках с сетчатым дном.

Компримированный аргон предварительно очищали от примесей кислорода и влаги на установке глубокой очистки газов УОГАЭ 1,6-005 и через вентиль тонкой регулировки и ротаметр подавался в реактор. Линейная скорость газа-носителя была установлена, исходя из минимизации пылеуноса, и составляла  $1 \text{ см/с}$ .

Аппарат дегидрирования подключали к газовым линиям посредством гибких тонких полимерных трубок, что позволило разместить его на платформе электронных прецизионных весов и проводить взвешивания по ходу процесса разложения. В работе использовали электронные прецизионные весы LP 3200 D фирмы «Sartorius» с верхним пределом взвешивания 2200 г и погрешностью измерения 0,001 г.

Температуру в печи сопротивления и реакторе контролировали с помощью хромель-алюмелевых термопар. Регулирующую термопару печи соединяли с цифровым микропроцессорным измерителем-регулятором температуры ТРМ 10. Требуемое значение рабочей температуры вводили в память регулятора, с помощью которого в автоматическом режиме разогревалась печь и поддерживалось выставленное значение температуры. Показания измерительной термопары, размещенной внутри реактора, контролировали многоканальным цифровым измерителем-регистратором температуры УКТ 38.

Измеритель-регистратор температуры и электронные весы посредством интерфейса RS-232C были связаны с персональным компьютером. Результаты измерений с помощью специального программного обеспечения считывались и протоколировались в файл данных. По завершении эксперимента накопленные данные обрабатывали в универсальном пакете математических программ SciLab.

Непрерывный контроль за ходом процесса разложения осуществляли, выполняя периодические взвешивания реактора. По достижении заданного значения содержания водорода в порошке гидрида циркония процесс дегидрирования прекращали. Содержание водорода в порошке гидрида циркония рассчитывали по формуле 1:

$$C_i = \frac{C_0 m_n - \frac{(m_0 - m_i)}{M_{H_2}} V_n}{m_n - m_0 + m_i}, \quad (1)$$

где  $C_i$  – содержание водорода в порошке в текущий момент времени, см<sup>3</sup>H<sub>2</sub>/г порошка;  $C_0$  – начальное содержание водорода в порошке, см<sup>3</sup>H<sub>2</sub>/г порошка;  $m_i$  – показания весов в текущий момент времени, г;  $m_0$  – показания весов в начальный момент времени, г;  $m_n$  – масса исходной навески порошка гидрида циркония, г;  $M_{H_2}$  – молярная масса водорода, г/моль;  $V_n$  – объем одного моля идеального газа при нормальных условиях, см<sup>3</sup>/моль.

## Выполнение эксперимента и обсуждение результатов исследования

### *Получение мелкодисперсного порошка циркония в потоке инертного газаносителя*

Для получения за приемлемое время мелкодисперсных порошков циркония с малым содержанием водорода процесс дегидрирования необходимо проводить при температуре не менее 600 °С. Зависимость растворимости водорода в цирконии при атмосферном давлении показана на рис. 2.

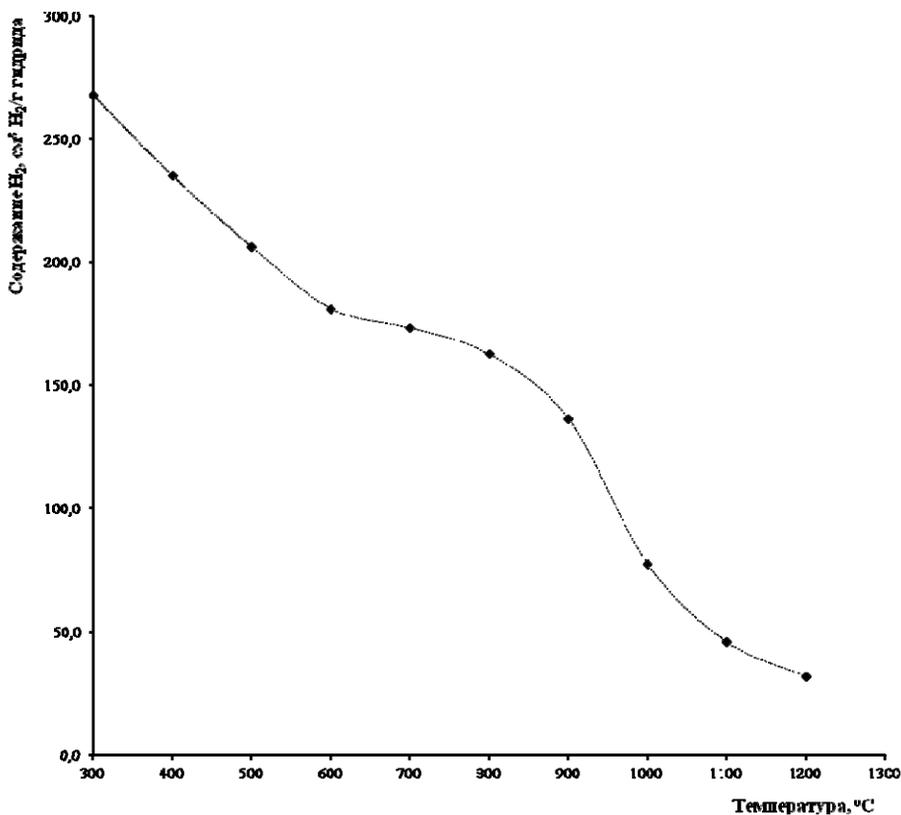


Рис. 2. Растворимость водорода в цирконии при атмосферном давлении [2]

Однако, мелкодисперсные порошки металлов при температуре, превышающей 500 °С, интенсивно спекаются и укрупняются. Для получения мелкодисперсного порошка циркония установку дегидрирования по ходу процесса разложения необходимо периодически останавливать, разгружать и измельчать образовавшийся спек.

Дегидрирование порошка гидрида циркония проводили при температуре около 700 °С в две стадии, с промежуточным измельчением образовавшегося спека в лабораторной планетарной мельнице МПЛ-01.

Навеску порошка загружали в реактор лабораторной термогравиметрической установки. После продувки реактора в течение 30 мин аргоном при комнатной температуре запускали процесс разложения. Содержание водорода в металле по ходу дегидрирования контролировали весовым методом.

Первую стадию дегидрирования провели в течение 9 ч и завершили при достижении содержания водорода 98 см<sup>3</sup> H<sub>2</sub>/г порошка. Термограмма разложения гидрида циркония на первой стадии дегидрирования представлена на рис. 3. После измельчения в планетарной мельнице (сначала в ступке до размера 1 мм) в течение 30 мин полученный порошок гидрида циркония направили на вторую стадию дегидрирования.

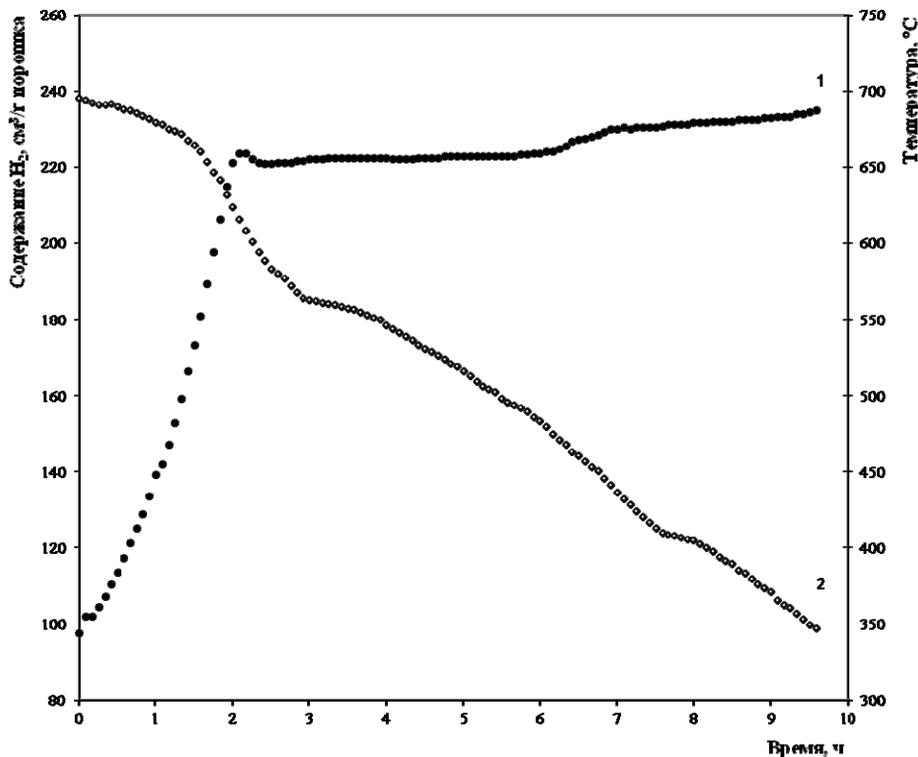


Рис. 3. Термограмма разложения гидрида циркония. Первая стадия дегидрирования: 1 – Температура в реакторе, °С; 2 – Содержание водорода в цирконии, см<sup>3</sup> Н<sub>2</sub>/г порошка

Особенностью кинетики разложения мелкодисперсного порошка гидрида циркония в потоке инертного газа-носителя является существенное, от 2 до 6 раз, падение скорости газовой выделения с уменьшением содержания водорода в металле. При этом спекание порошка не оказывает заметного влияния на скорость разложения – после измельчения спека скорость газовой выделения возросла несущественно.

Вторую стадию провели в течение 8 ч и завершили при достижении содержания водорода 49 см<sup>3</sup> Н<sub>2</sub>/г порошка. Термограмма разложения гидрида циркония на второй стадии дегидрирования представлена на рис. 4. От полученного после измельчения в планетарной мельнице и просева через сито с размером ячеек 40 мкм порошка отобрали пробу на анализ массовой доли водорода.

Результаты анализа полученного продукта показали, что за две стадии дегидрирования общей продолжительностью 17 ч при температуре в аппарате разложения порядка 700 °С получить порошок циркония с требуемым содержанием водорода не удалось. Значение массовой доли водорода в порошке составило 0,43 %. Кроме того, выход фракции порошка с размерами частиц менее 40 мкм не превысил 60 %. Интенсивное спекание мелкодисперсного порошка циркония при температуре 700 °С затрудняет получение кондиционного продукта.

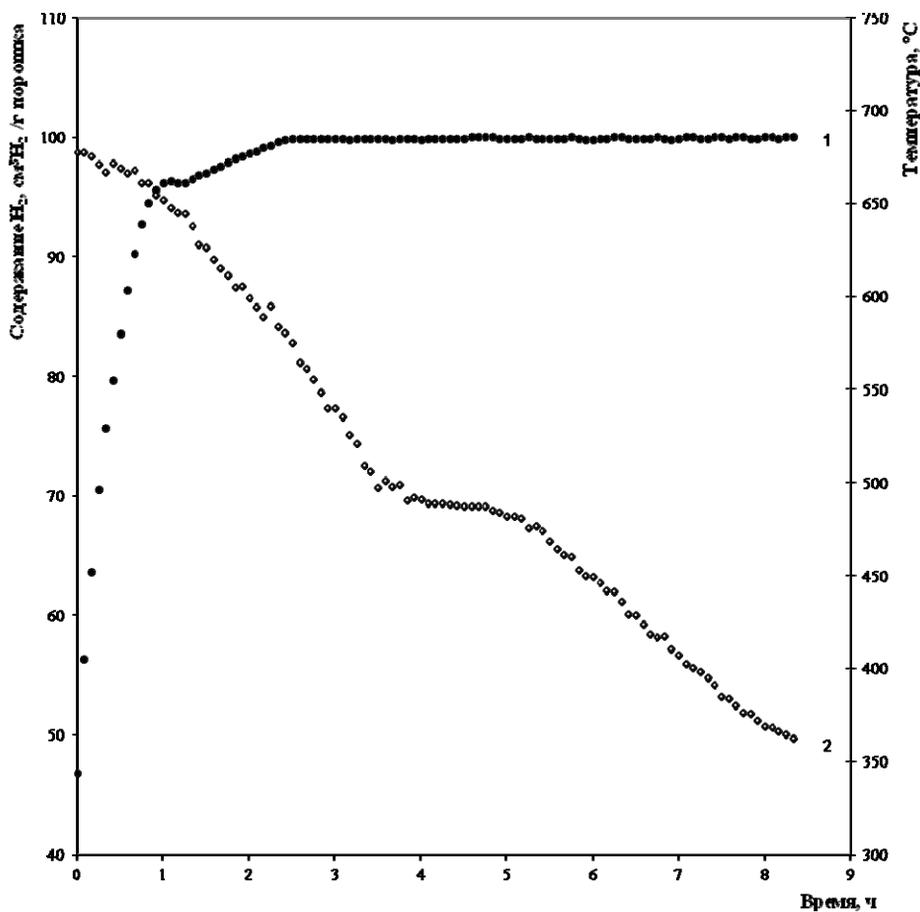


Рис. 4. Термограмма разложения гидрида циркония. Вторая стадия дегидрирования 1 – Температура в реакторе, °С; 2 – Содержание водорода в цирконии, см<sup>3</sup> Н<sub>2</sub>/г порошка

*Получение мелкодисперсного порошка циркония методом дегидрирования в присутствии вещества-разъединителя*

Для преодоления возникших затруднений было решено модифицировать методику получения порошка, воспользовавшись веществами-разъединителями.

В современной порошковой металлургии, при проведении высокотемпературных операций с мелкодисперсными порошками гидридов металлов, применяются специально подобранные вещества-разъединители, позволяющие уменьшить интенсивность спекания порошковых материалов и повысить температуру технологических процессов [3]. В таблице приведены вещества, используемые в качестве разъединителей.

## Свойства веществ-разъединителей [4, 5]

| Соединение        | Температура плавления, °С | Растворимость в воде при 20 °С, г/100 г H <sub>2</sub> O |
|-------------------|---------------------------|--|
| MgO               | Более 2800                | Не растворим   |
| CaO               | 2585                      | Взаимодействует с водой                                  |
| BaO               | 1923                      | 1,5  |
| NaF               | 995                       | 4,2  |
| NaCl              | 800                       | 36,0   |
| KF                | 846                       | 95,0   |
| KCl               | 770                       | 34,0   |
| MgCl <sub>2</sub> | 718                       | 54,5   |
| CaCl <sub>2</sub> | 772                       | 74,5   |
| BaCl <sub>2</sub> | 962                       | 35,7   |

Вещества-разъединители представляют собой мелкодисперсные порошки химически инертных веществ, способные в смеси с порошком гидрида сократить общую площадь взаимного контакта частиц. После завершения дегидрирования необходимо отделить готовый порошок от разъединителя. Сравнительно легко осуществить разделение порошков выщелачиванием. Поэтому в качестве разъединителей используют вещества, хорошо растворимые в воде или в слабых водных растворах минеральных кислот. Дополнительными требованиями, предъявляемыми к веществам-разъединителям, являются высокая (более 800 °С) температура плавления и низкая летучесть. Вещества-разъединители не должны быть гигроскопичны или способны образовывать кристаллогидрат (так как цирконий при повышении температуры реагирует с водой).

При выборе веществ-разъединителей, предназначенных для работы с порошками циркония, необходимо учитывать высокое сродство этого металла к кислороду. Как следствие, при работе с порошком циркония нельзя использовать разъединители – соли кислородсодержащих кислот.

Так, смеси мелкодисперсного порошка циркония с сульфатами способны гореть без доступа воздуха за счет кислорода, входящего в сульфат [6].

Из неорганических соединений с цирконием не взаимодействуют оксиды и галогениды щелочных и щелочноземельных металлов.

Для получения мелкодисперсного порошка циркония методом дегидрирования в присутствии веществ-разъединителей в качестве разъединителя был выбран оксид кальция. Схема получения мелкодисперсного порошка циркония методом дегидрирования в присутствии оксида кальция представлена на рис. 5.

Оксид кальция (CaO) был получен путем прокаливания оксалата кальция в лабораторной термогравиметрической установке при температуре 800 °С в течение 3 ч в потоке аргона.

Степень разложения оксалата кальция контролировали весовым методом, процесс проводили до достижения постоянной массы. Реактор разгружали в инертной атмосфере (аргон) перчаточного бокса. Полученный порошок просеивали через сито с размером ячеек 40 мкм. Подготовленный оксид кальция хранили в эксикаторе.

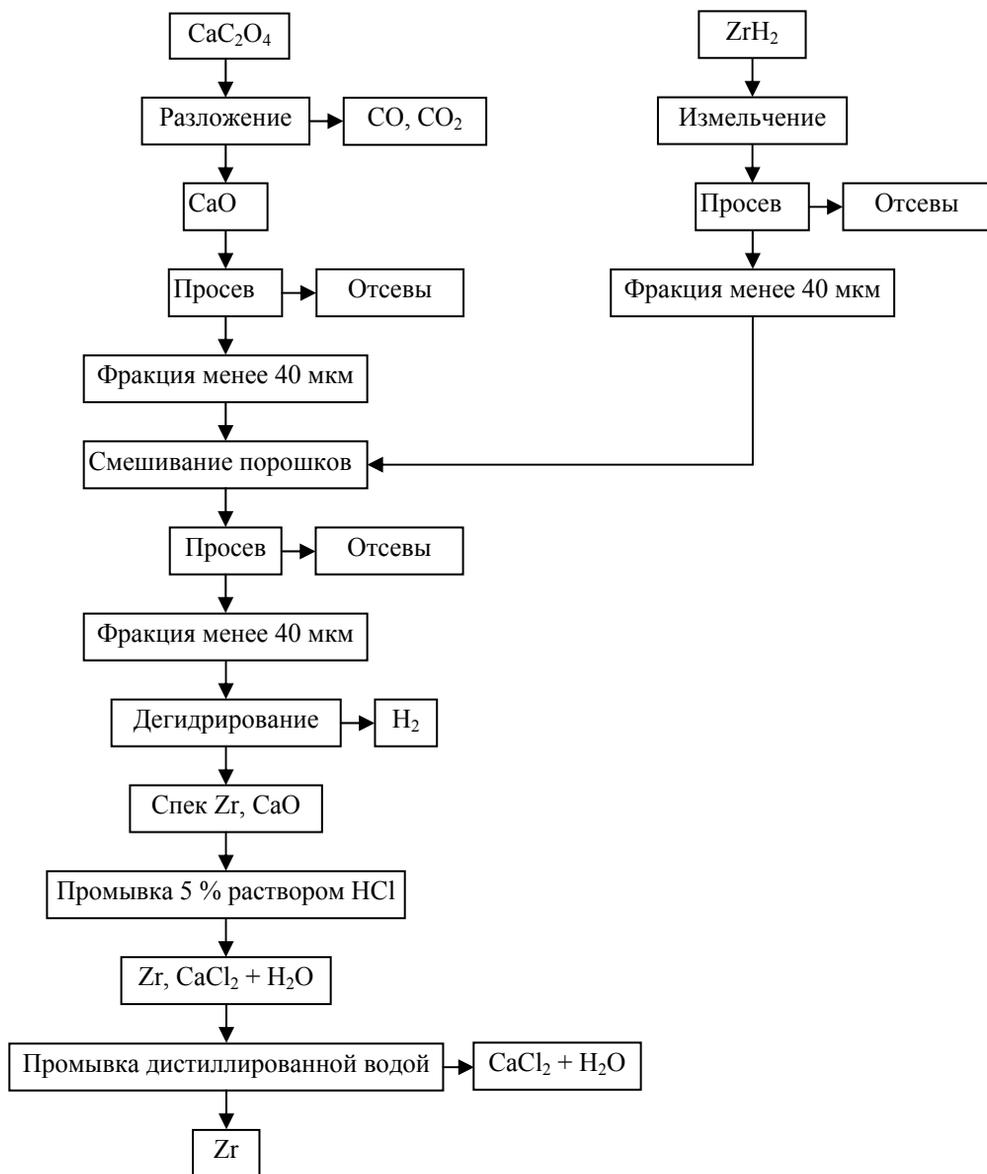


Рис. 5. Схема получения мелкодисперсного порошка циркония в присутствии оксида кальция

Перед дегидрированием в перчаточном боксе с инертной (аргон) атмосферой мелкодисперсный порошок циркония смешали с  $\text{CaO}$  (массовая доля оксида кальция в смеси 5 %) в латунной ступке и протерли полученную смесь через сито с размером ячеек 40 мкм. Процесс разложения провели в течение 7 ч на термогравиметрической установке в потоке аргона при температуре 800 °С в одну стадию. Термограмма разложения гидрида циркония в присутствии оксида кальция представлена на рис. 6.

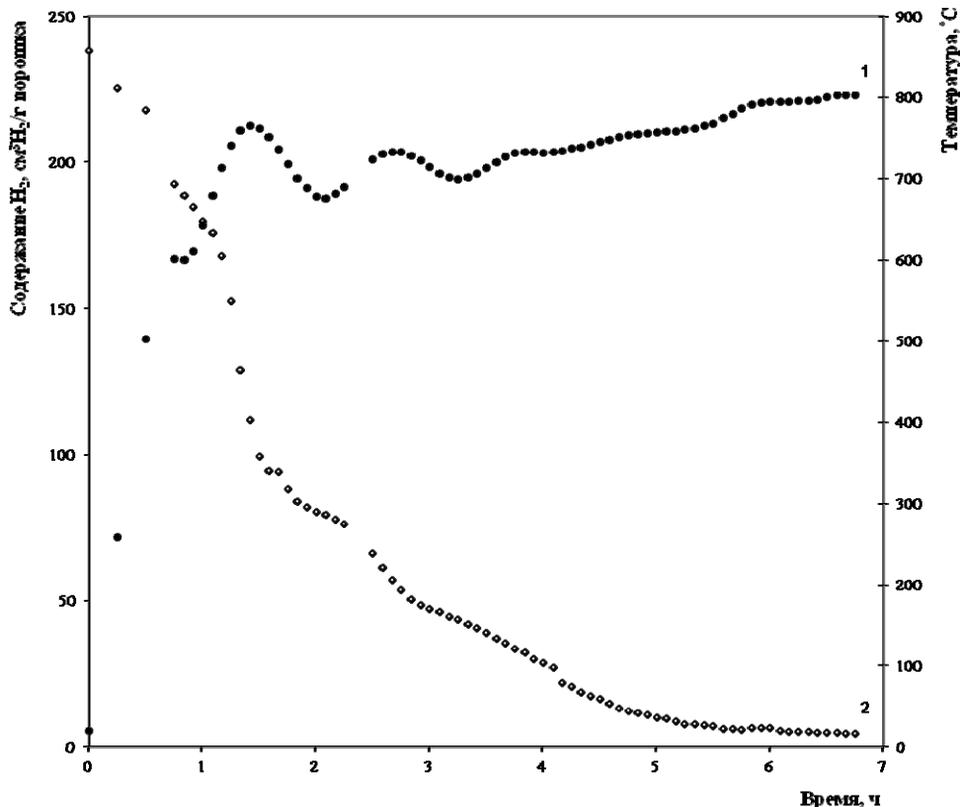


Рис. 6. Термограмма разложения гидрида циркония в присутствии оксида кальция: 1 – Температура в реакторе, °С; 2 – Содержание водорода в цирконии, см<sup>3</sup> H<sub>2</sub>/г порошка

Спек порошка циркония, выгруженный из реактора, был измельчен и промыт 5 % раствором соляной кислоты и дистиллированной водой. Несмотря на более высокую температуру процесса дегидрирования, с использованием вещества разъединителя спек порошка циркония получился более рыхлым, легко поддающимся измельчению и легко разрушающимся в растворе соляной кислоты.

Промывку порошка проводили в емкости из нержавеющей стали: порошок заливали водой, суспензию перемешивали в течение 30 мин с помощью перемешивающего устройства ПЭ-8100, и после отстаивания отделяли декантацией. Выполнили 3 промывки в растворе кислоты и 7 промывок в дистиллированной воде.

По окончании промывки порошок отфильтровали, высушили, просеяли в инертной (аргон) атмосфере перчаточного бокса через сито с размером ячеек 40 мкм и проанализировали на остаточное содержание водорода. Значение массовой доли водорода в порошке циркония составило 0,02 %.

Использование вещества-разъединителя позволило получить мелкодисперсный порошок циркония с требуемым содержанием водорода за приемлемое время дегидрирования.

### Выводы

1. Предложена методика исследования кинетики разложения мелкодисперсных порошков гидридов переходных металлов.
2. Исследована кинетика разложения порошка гидрида циркония в потоке инертного газа-носителя.
3. Показано, что применение веществ-разъединителей позволяет получать мелкодисперсные порошки циркония с массовой долей водорода 0,02 %.

### Список литературы

1. Цирконий. Порошок электролитический. ТУ 95 259-99.
2. Галактионова Н. А. Водород в металлах. М.: Metallurgizdat, 1959.
3. Антипин Л. Н., Дрозденко В. А., Олесов Ю. Г., Устинов В. С. Порошковая металлургия титана. М.: Металлургия, 1981.
4. Перельман Л. И. Краткий справочник химика. Л.: Госхимиздат, 1951.
5. Лурье Ю. Ю. Справочник по аналитической химии. М.: Химия, 1965.
6. Шидловский А. А. Основы пиротехники. М.: Государственное изд-во оборонной промышленности, 1954.