

碳热还原条件下二氧化铈与碳的反应过程^①

任存治 涂赣峰 李春材 张成祥 金美慧

(东北大学有色冶金系, 沈阳 110006)

摘 要 将二氧化铈和石墨粉以 1:9 的摩尔比配料, 均匀混合并制团, 在 1 500~ 2 000 °C 的温度范围内及氩气保护下, 于碳管炉内在不同温度下恒温反应 1~ 4 h。利用 XRD 和化学分析法确定反应产物的物相组成和二氧化铈的还原率, 以探讨碳热还原过程中二氧化铈与碳的反应过程。结果表明: 在本实验研究条件下, 在 1 500~ 1 700 °C 温度范围内, CeO_2 被碳还原的产物为 Ce_2O_3 ; 1 750~ 1 800 °C 温度范围内, CeO_2 被碳还原的产物为 $\text{Ce}_2\text{C}_2\text{O}_2$; 1 850 °C 时, CeC_2 即可迅速生成。 CeO_2 与碳的作用要经历 $\text{CeO}_2 \rightarrow \text{Ce}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Ce}_2\text{C}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{CeC}_2$ 的反应过程。

关键词 稀土 二氧化铈 碳还原

中图法分类号 TF111.13

碳热法制取稀土硅铁合金已付诸工业生产^[1]。研究稀土氧化物与碳的相互作用对于认清碳热还原过程的机理具有重要的作用。对于碳热还原的机理, 国内外出现了不同的观点。

以制备稀土碳化物进而真空离解制取稀土金属为目的的研究表明, 在真空条件下铈组稀土氧化物与碳的作用分为两步, 首先是稀土氧化物与碳作用生成稀土碳氧化物($\text{RE}_2\text{C}_2\text{O}_2$), 进而生成二碳化稀土(RE_2C_2)^[2~4]。

工业生产中碳热还原稀土化合物制取稀土硅铁合金一般是以铈组稀土化合物为原料。Staggers^[5]在研究碳热还原法制取含碱土金属的稀土硅化物合金的过程中, 认为从稀土化合物中提取稀土金属遵从下列反应: $\text{MeO} + \text{C} = \text{Me} + \text{CO}$, 但它不能反映过程中化学反应的实际过程。文献[6]的研究表明, 在碳热还原条件下, 氧化铈和氧化钇与碳作用的产物应该是这些金属的碳化物, 是依靠固相反应进行的。文献[7]的研究也证实在 $\text{La}_2\text{O}_3\text{-C}$ 体系中反应是分阶段进行的, 其最终产物是 LaC_2 。

对于 $\text{CeO}_2\text{-C}$ 体系中的反应历程, 文献[6]通过对 Ce(Y)-O-C 体系的研究认为, CeO_2 在

1 600~ 1 700 °C 温度下用碳还原只能还原到 Ce_2O_3 这一程度; 在 1 800 °C, CeC_2 开始生成; 温度提高到 1 900 °C, 反应速度急剧增长。文献[8]对这一结果进行了总结, 并推测会有碳氧化物中间产物出现。文献[9]认为在碳热还原过程中, 二氧化铈可与碳反应生成 CeC_3 。本文的目的在于通过实验研究进一步验证在 $\text{CeO}_2\text{-C}$ 体系中, 不同还原阶段的反应过程。

1 实验方法

实验用原料为: CeO_2 , 纯度 99.9%, 粒度为 $< 74 \mu\text{m}$ (− 200 目); 石墨粉, 分析纯, 粒度为 $< 74 \mu\text{m}$ (− 200 目)。

将 CeO_2 粉与石墨粉以 1:9 的摩尔比(过理论碳量 1.25 倍)均匀混合, 用甘油和无水乙醇作粘结剂, 在 14 MPa 下压制成 $d 20 \text{ mm} \times 15 \text{ mm}$ 试样, 在 105 °C 干燥至恒重。将试样置于石墨坩埚中, 放入 ET-20 碳管炉中升温并在一定温度下恒温进行反应。实验过程中用氩气进行保护, 氩气流量为 1.5~ 2.0 L/min。用 $\text{WRe}_3\text{-WRe}_{25}$ 热电偶测量温度, 热电势用

① 收稿日期: 1997-03-17; 修回日期: 1997-05-20 任存治, 男, 56 岁, 副教授, 本科

XWT-264 台式平衡记录仪记录。

根据试验安排, 试样在 1 500~ 2 000 ℃温度区间内恒温反应后, 冷却, 取出并迅速放入有氩气保护的密封操作箱内处理, 而后进行 XRD 分析测定物相组成、进行化学分析测定还原率。由于稀土碳氧化物和碳化物极易水解, 在空气中即可迅速发生水解反应, 因此, 在分析检测前的所有操作过程都是在高纯氩气保护或密封状态下进行的。

XRD 分析是在 Rigaka D/Maxr-B 衍射仪上进行的。采用 CuK α 辐射, 由计算机联机检索并再由人工检索确认物相组成。还原率的确定是采用稀土质量分析法, 利用 Ce $_2$ O $_3$, Ce $_2$ C $_2$ O $_2$ 和 CeC $_2$ 在稀盐酸中的可溶性及 CeO $_2$ 的不溶性, 通过确定单位质量试样中的可溶性稀土量及稀土总量来完成的。

2 结果与分析

表 1 为试样在不同温度、不同恒温时间下反应产物的 XRD 分析的物相组成及化学分析的 CeO $_2$ 还原率。图 1 为 CeO $_2$ 在不同温度下恒温 2 h 后反应产物的 XRD 图谱。

表 1 CeO $_2$ 还原率及还原产物物相组成

Table 1 Reduction ratio of CeO $_2$ and phase composition of product

No.	Const. temp. / ℃	Const. time/h	Phase by XRD	Reduc. ratio/%
1	1 500	1	C, CeO $_2$, Ce $_2$ O $_3$	13
2	1 500	2	C, CeO $_2$, Ce $_2$ O $_3$	21
3	1 500	4	C, CeO $_2$, Ce $_2$ O $_3$	26
4	1 600	1	C, CeO $_2$, Ce $_2$ O $_3$	37
5	1 600	2	C, CeO $_2$, Ce $_2$ O $_3$	40
6	1 650	2	C, CeO $_2$, Ce $_2$ O $_3$	47
7	1 700	2	C, CeO $_2$, Ce $_2$ O $_3$	53
8	1 750	2	C, CeO $_2$, Ce $_2$ O $_3$, Ce $_2$ C $_2$ O $_2$	52
9	1 800	1	C, CeO $_2$, Ce $_2$ C $_2$ O $_2$	93
10	1 800	2	C, CeO $_2$, Ce $_2$ C $_2$ O $_2$	95
11	1 850	2	C, CeO $_2$, CeC $_2$	95
12	1 900	1	C, CeO $_2$, CeC $_2$	94
13	1 900	2	C, CeO $_2$, CeC $_2$	97
14	2 000	1	C, CeO $_2$, CeC $_2$	96

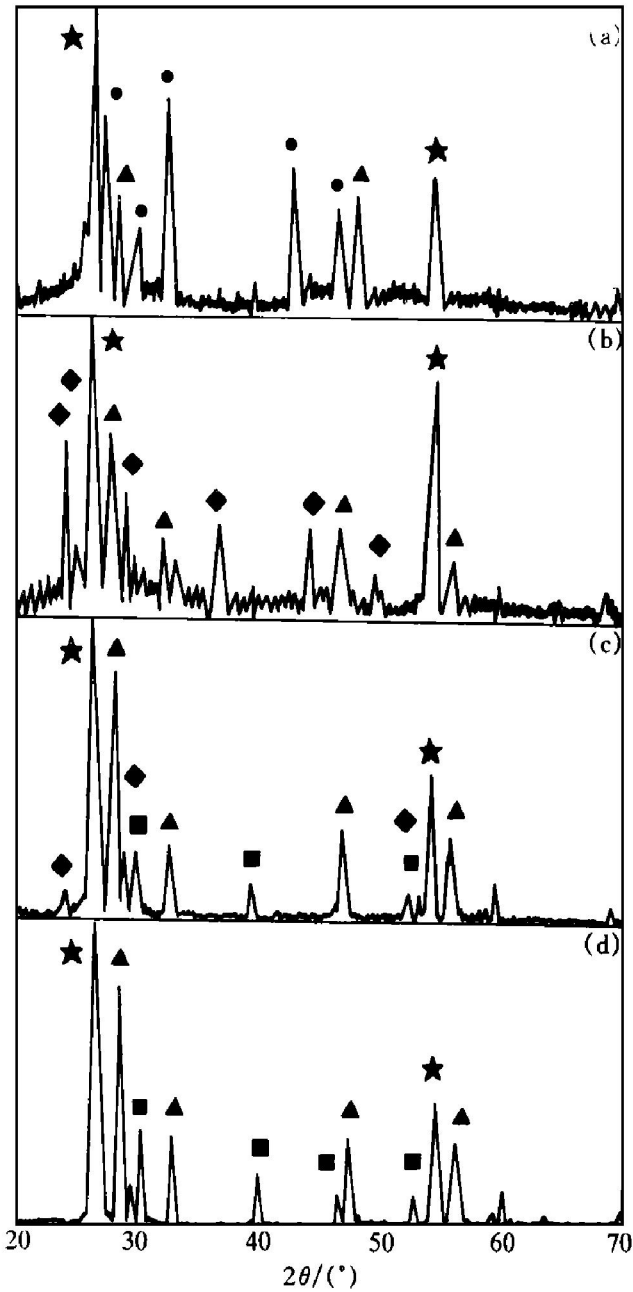


图 1 不同温度下 CeO $_2$ 加碳恒温 2 h 后反应产物的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of CeO $_2$ reacted with C at different temperatures for 2 h

(a) -1 850 ℃; (b) -1 800 ℃;
(c) -1 750 ℃; (d) -1 600 ℃;
▲ —CeO $_2$; ■ —Ce $_2$ O $_3$; ★ —C;
◆ —Ce $_2$ C $_2$ O $_2$; ● —CeC $_2$

由表 1 和图 1 可以看出, 在本实验条件下, CeO $_2$ 与 C 在高温下反应其最终产物为 CeC $_2$ 。在 1 500~ 1 700 ℃温度范围内, CeO $_2$ 加碳还原, 在 2 h 内只能将其还原为 Ce $_2$ O $_3$; 随还原时间的延长和还原温度的提高, 还原率增

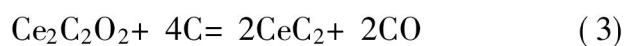
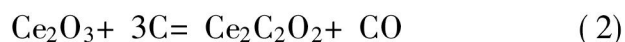
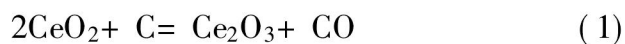
加, 这与文献[6]的结论是一致的。

当还原温度升高到 1750 °C 时, 开始出现铈的碳氧化物 $\text{Ce}_2\text{C}_2\text{O}_2$; 在 1750~1800 °C, 反应产物的主要成分为 Ce_2O_3 和 $\text{Ce}_2\text{C}_2\text{O}_2$, 且随温度升高, $\text{Ce}_2\text{C}_2\text{O}_2$ 量迅速增加。在 1800 °C 恒温 1 h, 产物中 93% 为 $\text{Ce}_2\text{C}_2\text{O}_2$, 恒温 2 h 也没有出现 CeC_2 。

当温度高于 1800 °C 时, $\text{Ce}_2\text{C}_2\text{O}_2$ 进一步碳化, 生成 CeC_2 ; 在 1850 °C 下恒温 2 h, 反应产物中 CeC_2 的含量高达 95%。继续提高反应温度到 2000 °C, 即使在碳过量的情况下, 也只能得到 CeC_2 , 没有观察到 CeC_3 。

在 $\text{Nd}_2\text{O}_3\text{-C}$ 体系^[10] 及 $\text{La}_2\text{O}_3\text{-C}$ 体系^[2, 11] 的研究中, 氧化钕和氧化镧与碳在高温下最终的反应产物 NdC_2 和 LaC_2 , 也是由 $\text{Nd}_2\text{C}_2\text{O}_2$ 和 $\text{La}_2\text{C}_2\text{O}_2$ 进一步碳化生成的。在这一点上, CeC_2 的生成具有相似性。这是由于镧系元素 4f 电子层结构的特殊性、镧系元素化学性质的相似性决定的, 因此, 氧化铈碳化最终产物 CeC_2 的形成同样经历 $\text{Ce}_2\text{C}_2\text{O}_2$ 这个过渡产物阶段, 所不同的是, 由于铈化合价的特殊性, 在还原过程的初期阶段, 先形成 Ce_2O_3 。

图 1 和表 1 的结果表明, 在本实验研究条件下, CeO_2 与 C 的反应过程是分阶段进行的: $\text{CeO}_2 \rightarrow \text{Ce}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Ce}_2\text{C}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{CeC}_2$, 其反应过程按温度由低到高的顺序可用下列反应式表达:



3 结论

在本实验研究条件下, 对于 $\text{CeO}_2\text{-C}$ 体系:

(1) 在 1500~1700 °C 温度范围内, CeO_2 碳还原产物为 Ce_2O_3 。

(2) 在 1750~1800 °C 温度范围内, CeO_2 碳还原产物为 $\text{Ce}_2\text{C}_2\text{O}_2$ 。

(3) 1850 °C, CeC_2 即可迅速生成。

(4) 在碳过量的情况下, 也没有观察到 CeC_3 的生成。

REFERENCES

- 1 Zhang Chengxiang(张成祥), Ren Cunzhi(任存治), Li Chuncai(李春材) *et al.* CN 1071205A. 1993.
- 2 Male G. Rev Int Hautes Temp Refract, (in French), 1977, 14: 179.
- 3 Pan Yejin(潘叶金). Youse Jinshu Tiqu Shouce: Xitu Jinshu(有色金属提取手册: 稀土金属). Beijing: Metallurgical Industry Press, 1993: 237–239.
- 4 Vickery K C, Sedlacek R *et al.* J Chem Soc, 1959, 2: 498.
- 5 Staggers J O. US 4018597. 1977.
- 6 Qinghua Daxue Xitu Zhutie Ketizu transl. (清华大学稀土铸铁课题组译). Xitu Tehejin He Jiantu Tiehejin(稀土铁合金和碱土铁合金). Beijing: Metallurgical Industry Press, 1991: 91–98.
- 7 Tu Ganfeng(涂赣峰), Zhang Shirong(张世荣), Ren Cunzhi(任存治) *et al.* In: Dalian Ligong Daxue eds. Liaoningsheng Di' erjie Qingnian Xueshu Nianhui Lunwenji(Gongke Fence)[辽宁省第二届青年学术年会论文集(工科分册)]. Dalian: Dalian Ligong Daxue Press, 1995: 93.
- 8 Xu Guangxian(徐光宪). Rare Earth, Part 2(稀土, 中册). Beijing: Metallurgical Industry Press, 1995: 297.
- 9 Xitu Bianxie Zu(稀土编写组). Rare Earth, Part 2(稀土, 下册). Beijing: Metallurgical Industry Press, 1978: 331.
- 10 Butherus A D, Leonard R *et al.* J Inorg Chem. 1966, 5: 1569.
- 11 Butherus A D and Erick H A. J Inorg Chem, 1973, 35: 1925.

REACTION PROCEDURE BETWEEN CeO_2 AND CARBON UNDER CONDITION OF CARBON THERMAL REDUCTION

Ren Cunzhi, Tu Ganfeng, Li Chuncai, Zhang Chengxiang and Jin Meihui

*Department of Nonferrous Metallurgy,
Northeastern University, Shenyang 110006, P. R. China*

ABSTRACT In order to investigate the reaction procedure between CeO_2 and C in the process of carbon thermal reduction, the CeO_2 and C (1: 9 mole ratio) were mixed homogeneously and pelletized, the pellets were reacted at the temperature rang of 1 500 to 2 000 °C for 1 to 4 hours in a carbon tube furnace at an atmosphere of argon. The phase composition and the reduction ratio of CeO_2 were determined by XRD and chemical anlaysis methods. The results confirmed that the products of CeO_2 reduced by C are Ce_2O_3 and $\text{Ce}_2\text{C}_2\text{O}_2$ at the temperature range of 1 500 to 1 700 °C and 1 750 to 1 800 °C respectively, CeC_2 can be created rapidly at the temperature of 1 850 °C. The procedure of CeO_2 reacted with C is $\text{CeO}_2 \rightarrow \text{Ce}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Ce}_2\text{C}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{CeC}_2$ under the presented reseach conditions.

Key words rare earth CeO_2 carbon thermal reduction

(编辑 袁赛前)