

В.Н.БРИЧКИН, *д-р техн. наук, профессор, kafmetall@mail.ru*

В.М.СИЗЯКОВ, *д-р техн. наук, профессор, kafmetall@mail.ru*

В.В.ВАСИЛЬЕВ, *аспирант, kafmetall@mail.ru*

Е.Е.ГОРДЮШЕНКОВ, *студент, kafmetall@mail.ru*

Национальный минерально-сырьевой университет «Горный», Санкт-Петербург

V.N.BRICHKIN, *Dr. in eng. sc., professor, kafmetall@mail.ru*

V.M.SIZYAKOV, *Dr. in eng. sc., professor, kafmetall@mail.ru*

V.V.VASILEV, *post-graduate student, kafmetall@mail.ru*

E.E.GORDYUSHENKOV, *student, kafmetall@mail.ru*

National Mineral Resources University (Mining University), Saint Petersburg

ПРИМЕНЕНИЕ ВЫСОКОАКТИВНОГО КАРБОНАТА КАЛЬЦИЯ ДЛЯ СИНТЕЗА ПРОДУКТОВ В СИСТЕМЕ $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{CaO}-\text{CO}_2-\text{H}_2\text{O}$

Изложены результаты синтеза гидрокарбоалюминатов кальция (ГКАК) при использовании карбонатных реагентов различной природы и гранулометрического состава. Показана высокая активность известкового шлама от каустификации соды и продуктов конверсионной переработки фосфогипса, что позволяет рекомендовать их для использования в процессе получения ГКАК. Установлена лимитирующая стадия взаимодействия, связанная с внутренней диффузией реагентов.

Ключевые слова: карбоалюминат кальция, синтез, алюминатные растворы, активность, известковый шлам, фосфогипс.

APPLICATION OF HIGH-LEVEL CALCIUM CARBONATE FOR SYNTHESIS PRODUCTS IN THE SYSTEM $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{CaO}-\text{CO}_2-\text{H}_2\text{O}$

The results of synthesis hydrocarboaluminates of calcium (GKAK) using carbonate reagents of different nature and size distribution. A high activity of the lime sludge from causticising soda and food processing conversion of phosphogypsum, which allows us to recommend them for use in the process of obtaining GKAK. Installed limiting stage of interaction of internal diffusion of the reactants.

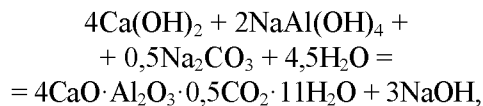
Key words: karboaluminat calcium, synthesis, aluminate solution, activity, lime sludge, phosphogypsum.

Синтез продуктов широкого хозяйственного назначения на основе гидрокарбоалюминатов кальция (ГКАК) и соединений аналогов представляет собой инновационную технологию, разработанную профессором В.М. Сизяковым и его учениками [3]. Это позволяет производить большую группу специальных вяжущих материалов и реагентов, обладающих уникальными свойствами [4]. В настоящее время такая технология внедрена на производственном комплексе в

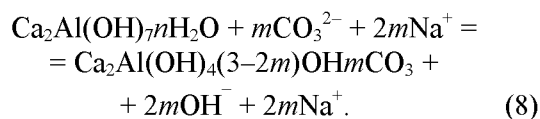
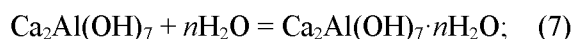
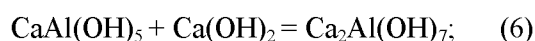
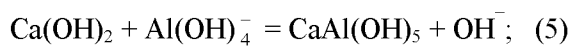
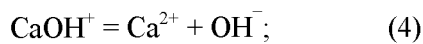
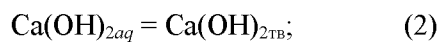
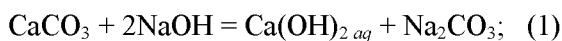
г.Пикалево, что обеспечило получение глинозема высшего качества, соответствующего марке Г-000 по действующему ГОСТу. Ведущие положения этой технологии связаны с условиями синтеза химически активных соединений – карбоалюминатов кальция, что обеспечивается применением высокодисперсного известкового реагента (известкового молока) в сочетании с температурным, временным и концентрационным режимом синтеза. Залогом активности полученного ГКАК

является его метастабильность и высокая удельная поверхность, которая отражает условия получения реагента. При этом возникает ключевой вопрос данной технологии, связанной с повышением активности ГКАК в сочетании с ресурсосберегающим режимом его получения. Выполненное научное исследование этого направления последнее десятилетие показало реалистичность синтеза ГКАК на основе прямого использования карбонатных материалов. Это исключает применение известкового молока и соответственно необходимость в обжиге известняка [4, 5]. В то же время значительный круг вопросов теоретического и прикладного характера, связанных с использованием карбонатных материалов, нуждается в дальнейшем изучении.

В отличие от синтеза ГКАК с использованием известкового молока по суммарной реакции

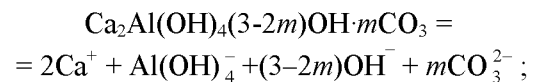


взаимодействие карбоната кальция с алюминатным раствором в условиях образования ГКАК должно включать ряд дополнительных стадий. Предполагаемая последовательность протекания такого процесса, при условии реализации элементарных стадий не выше второго порядка, может быть представлена следующей схемой:



При известных начальных значениях концентрации NaOH, NaAl(OH)₄ и Na₂CO₃ равновесие приведенных реакций определяется системой уравнений для констант равновесия, дополненной уравнениями баланса заряда и массы вещества.

Равновесие гидрокарбоалюмината кальция, образующегося в соответствии с предполагаемым механизмом по реакциям (5)-(8), может быть описано произведением растворимости (ПР), величина которого устанавливается на основе расчета по данным о термодинамических потенциалах структурных единиц соединения [1, 2]. Тогда для соответствующей схемы растворения получаем выражение произведения растворимости ГКАК в водном растворе:



$$\begin{aligned} \text{ПР}_{\text{ГКАК}} &= \gamma_{\text{Ca}^{2+}}^2 \gamma_{\text{Al}(\text{OH})_4^-} \gamma_{\text{OH}^-}^{(3-2m)} \gamma_{\text{CO}_3^{2-}}^m \times \\ &\times [\text{Ca}^{2+}]^2 [\text{Al}(\text{OH})_4^-] [\text{OH}^-]^{3-2m} [\text{CO}_3^{2-}]^m, \end{aligned} \quad (9)$$

где Ca^{2+} – эквивалентная концентрация кальция с учетом всех его форм в растворе; γ_{An} и γ_{K} – коэффициенты активности соответствующих анионов и катионов.

Знание начального и равновесного состава алюминатного раствора позволяет определить степень разложения карбоната кальция и его конверсию в ГКАК, т.е. ведущие технологические показатели процесса:

$$\begin{aligned} \eta_{\text{CaCO}_3} &= \frac{m_{\text{CaCO}_3} - m'_{\text{CaCO}_3}}{m_{\text{CaCO}_3}} = \\ &= \frac{\left(V[\text{CO}_3^{2-}] - C_{\text{CO}_3^{2-}} + m(C_{\text{Al}(\text{OH})_4^-} - [\text{Al}(\text{OH})_4^-]) \right)}{m_{\text{CaCO}_3}}; \end{aligned} \quad (10)$$

$$\eta_{\text{ГКАК}} = \frac{2V(C_{\text{Al}(\text{OH})_4^-} - [\text{Al}(\text{OH})_4^-])}{m_{\text{CaCO}_3}}, \quad (11)$$

где m_{CaCO_3} и m'_{CaCO_3} – соответственно количество молей введенного в процесс карбоната кальция и оставшегося без изменения в результате процесса; V – объем жидкой фазы; C_{An} – начальные концентрации соответствующих анионов в алюминатном растворе.

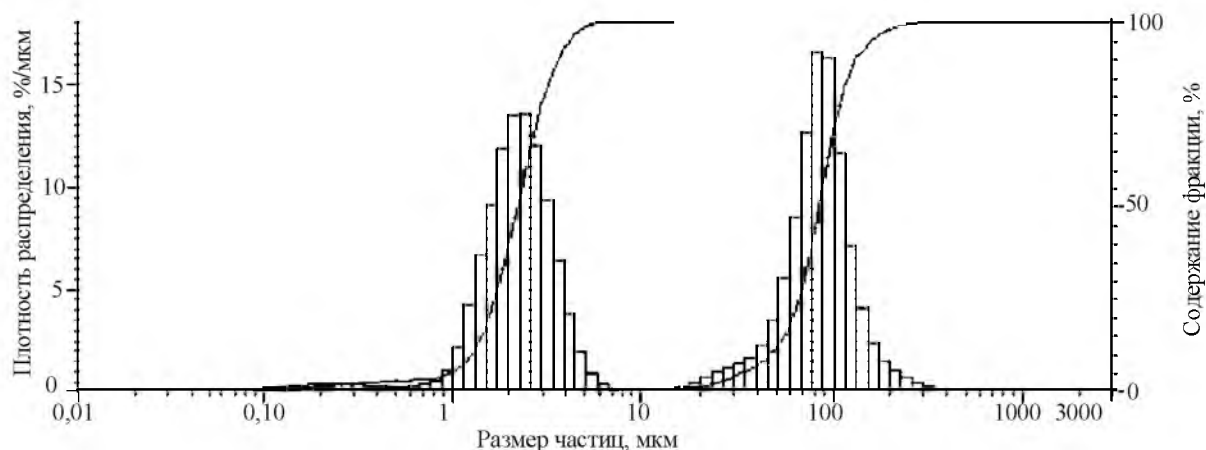


Рис.1. Результаты лазерного микроанализа химически осажденного карбоната кальция по реакции каустификации (слева) и реактивного карбоната кальция марки ЧДА (справа)

Отсутствие достоверных термодинамических данных для проведения расчетов по уравнениям (9)-(11) приводит к необходимости экспериментального определения равновесных составов.

Синтез ГКАК осуществлялся в лабораторном масштабе с использованием искусственного алюминатного раствора и препаратов карбоната кальция, отличающихся способом получения и физико-химическими свойствами. В задачу исследования входило определение установившихся составов щелочных растворов при синтезе ГКАК и кинетических параметров этого процесса в зависимости от природы и свойств карбонатных материалов. При этом была использована проба измельченного природного известняка Пикалевского месторождения, проба реактивного карбоната кальция марки ЧДА, а также пробы карбоната кальция, синтезированные в лабораторных условиях на основе характерных химических взаимодействий по реакциям:



Особый интерес вызывают результаты лазерного микроанализа, так как позволяют выстроить все пробы в порядке изменения средневзвешенного размера частиц: он уменьшается в ряду от CaCO_3 марки ЧДА (средний диаметр частиц 89,7 мкм) до CaCO_3 , полученного по реакции каустифи-

кации соды (2,3 мкм). При этом все пробы за исключением природного известняка обладают узким фракционным составом (рис.1). При синтезе ГКАК 50 % от стехиометрии карбоната кальция вводилось на образование $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CO}_2 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ с учетом связывания всего количества алюминия, содержащегося в алюминатном растворе. Анализ проб на содержание щелочей и Al_2O_3 выполнялся по известным отраслевым методикам. На рис.2 представлена степень конверсии исходных материалов в ГКАК в зависимости от среднего диаметра частиц карбонатного материала. Расчет показателей процесса выполнялся по уравнению (10) и (11) на момент окончания процесса, т.е. для времени взаимодействия 2 ч. Это позволяет связать активность использованных карбо-

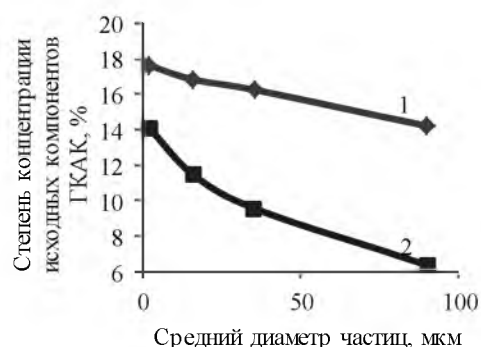


Рис.2. Зависимость степени конверсии от среднего диаметра частиц карбоната кальция
1, 2 – расчетные показатели по уравнению (10), (11) соответственно

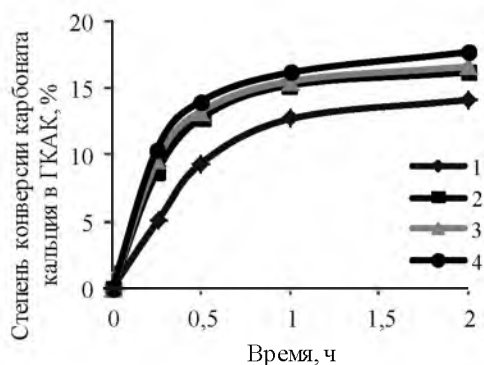


Рис. 3. Кинетика конверсии карбоната кальция в ГКАК

- 1 – синтез с использованием CaCO₃ марки ЧДА;
- 2 – синтез с природным известняком;
- 3 – синтез с CaCO₃, осажденным из раствора CaCl₂;
- 4 – синтез с CaCO₃, осажденным по реакции каустификации соды

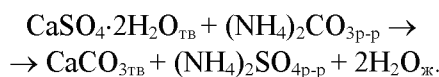
натных материалов с их происхождением и крупностью частиц твердой фазы. На рис.3 приведены кинетические кривые конверсии карбоната кальция в составе исходных материалов различной природы, для которых степень взаимодействия рассчитывалась по уравнению (11).

Кристаллизация ГКАК на поверхности исходной твердой фазы создает дополнительное сопротивление массопереносу и ограничение скорости процесса стадией внутренней диффузии. Показателем этого является линейный вид функции $\eta_{\text{ГКАК}} = f(1/\tau^{0,5})$, вытекающий из теории гетерогенных процессов, что позволяет с достаточной уверенностью говорить о кинетике синтеза ГКАК, лимитируемой диффузионным подводом реагента. Еще один интересный вывод можно сделать по материалам оценки результатов, представленных на рис.2. Приведенная здесь зависимость отражает заметное влияние среднего размера частиц на выход ГКАК, который пропорционален степени конверсии карбонатного материала. Это влияние размера частиц вполне объяснимо кинетикой гетерогенного процесса, зависящей от поверхности раздела фаз.

Таким образом, при выборе карбонатного материала для синтеза ГКАК необходимо учитывать его фракционный состав, обеспечивающий возможность достижения

высоких показателей процесса. Более сложно объяснить заметное расхождение в показателях конверсии, рассчитанных различными способами. С нашей точки зрения, это может быть связано со сложностью и многостадийностью механизма гетерогенного взаимодействия, включающего образование соединений, отличающихся по стехиометрии от состава конечного продукта, например метастабильной фазы CaAl(OH)₅, образующейся по уравнению (5). В этом случае уравнение (10) будет давать заниженное значение по сравнению с уравнением (11), что и наблюдается по материалам расчетов. В то же время эти результаты позволяют говорить о кинетической природе данного явления и сближении показателей по мере подхода к состоянию равновесия.

Дополнительным источником карбоната кальция высокой активности в недалеком будущем может стать технология конверсионной переработки фосфогипса. Химической основой этого технологического процесса служит реакция:



Она обеспечивает достижение степени конверсии фосфогипса более 90 % и получение химически осажденного мела с содержанием основного компонента не менее 80 % в зависимости от содержания примесей в исходном фосфогипсе, степени разложения сырья и эффективности промывки осадка от примесей сульфата и карбоната аммония. По материалам укрупненно-лабораторной отработки процесса жидкостной конверсии фосфогипса были определены его оптимальные режимные параметры. При этом получена партия химически осажденного карбоната кальция, что позволило разработать проект технических условий на его производство из отходов химической промышленности. Характерной особенностью конверсионного мела оказалась стабильная крупность продукта с размером частиц от 6 до 15 мкм. Таким образом, в соответствии с ранее полученными результатами можно говорить о перспективности его

использования как материала высокой активности для получения продуктов и реагентов в рамках процессов глиноземного производства.

Работа проведена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (Государственный контракт № 16.525.11.5004 от 20.05.2011 г.).

ЛИТЕРАТУРА

1. *Алексеев А.И.* Гидроалюминаты и гидрогранаты кальция. Л., 1985. 184 с.
2. *Румянцев П.Ф.* Гидратация алюминатов кальция / П.Ф.Румянцев, В.С.Хотимченко, В.М.Никущенко. Л., 1974. 80 с.
3. *Сизяков В.М.* Повышение качества глинозема и попутной продукции при комплексной переработке нефелинов / В.М.Сизяков, В.И.Корнеев, В.В.Андреев. М., 1986. С.117-118.
4. *Сизяков В.М.* Модернизация технологии комплексной переработки кольских нефелиновых концентратов на Пикалевском глиноземном комбинате // Цветные металлы – 2010. Красноярск, 2010. С.367-378.

5. *Сизякова Е.В.* Применение сульф- и карбоалюминатов щелочно-земельных металлов в металлургии химической технологии / Е.В.Сизякова, В.Н.Бричкин, В.М.Сизяков // Научные основы химии и технологии комплексного сырья и синтеза на его основе функциональных материалов. Апатиты, 2008. Ч.1. С.164-167.

REFERENCES

1. *Alekseev A.I.* Hydroalluminates and hydrogranets calcium. Leningrad, 1985. 184 p.
2. *Rumyantsev P.F.* Hydration of calcium aluminate / P.F.Rumyantsev, V.S.Khotimchenko, V.M.Nikuschenko. Leningrad, 1974. 80 p.
3. *Sizyakov V.M.* Improving the quality of alumina and by-products in the complex processing of nepheline / V.M.Sizyakov, V.I.Korneev, V.V.Andreev, 1986. P.117-118.
4. *Sizyakov V.M.* Upgrading technology of complex processing of nepheline concentrates on the Pikalevo alumina refinery // Nonferrous Metals – 2010. Krasnoyarsk, 2010. P.367-378.
5. *Sizyakova E.V.* The use of sulfo- and alkaline-earth metals carboaluminate in metallurgy and chemical engineering / E.V.Sizyakova, V.N.Brichkin, V.M.Sizyakov // Scientific fundamentals of chemistry and technology of complex materials and synthesis based on this functional materials. Apatity, 2008. Part 1. P.164-167.