УДК 661.152

В.М.СИЗЯКОВ, *д-р техн. наук, профессор, kafmetall@mail.ru*
Е.В.СИЗЯКОВА, *канд. техн. наук, ассистент, kafmetall@mail.ru*
Е.С.КОНОНЕНКО, *аспирант, kafmetall@mail.ru*
Национальный минерально-сырьевой университет «Горный», Санкт-Петербург

V.M SIZYAKOV, *Dr. in eng. sc., professor, kafmetall@mail.ru*
E.V.SIZYAKOVA, *PhD in eng. sc., assistant, kafmetall@mail.ru*
E.S.KONONENKO, *post-graduate student, kafmetall@mail.ru*
National Mineral Resources University (University of Mines), Saint Petersburg

КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ ГИДРОКАРБОАЛЮМИНАТОВ КАЛЬЦИЯ В СИСТЕМЕ $CaCO_3 – Na_2O – Al_2O_3 – H_2O$

Изложены теоретические основы синтеза гидрокарбоалюмината кальция $4CaO·Al_2O_3·mCO_2·11H_2O$ на основе $CaCO_3$ в алюминатно-щелочной системе. Построены изотермы метастабильных равновесий в системе $CaCO_3$ – $4CaO·Al_2O_3·mCO_2·11H_2O$ – $3CaO·Al_2O_3·6H_2O$ – $NaAl(OH)_4$ – NaOH – H_2O при 50, 70 и 90°С.

***Ключевые слова*:** синтез, гидрокарбоалюминат кальция, карбонат кальция, алюминатный раствор, кинетика.

CRYSTALLIZATION OF CALCIUM IN THE HYDROCARBOALUMINATES IN THE SYSTEM $CaCO_3 – Na_2O – Al_2O_3 – H_2O$

The theoretical basis of the synthesis of calcium hydrocarboaluminates $4CaO·Al_2O_3·mCO_2·11H_2O$ based on the $CaCO_3$ in the aluminate-base system. We construct the isotherm of metastable equilibria in the system $CaCO_3$ – $4CaO·Al_2O_3·mCO_2·11H_2O$ – $3CaO·Al_2O_3·6H_2O$ – $NaAl(OH)_4$ – NaOH – H_2O at 50, 70 and 90°C.

***Key words*:** synthesis hydrocarboaluminates calcium carbonate, calcium aluminate solution kinetics.

Для теоретического обоснования безобжиговой технологии получения гидрокарбоалюмината кальция изучили метастабильные равновесия в системе $CaCO_3$ – $NaAl(OH)_4$ – $4CaO·Al_2O_3·mCO_2·11H_2O$ – $3CaO·Al_2O_3·6H_2O$ – NaOH – H_2O при температурах 50, 70 и 90 °С. В качестве карбоната кальция использовали реактив $CaCO_3$ марки «ХЧ».

Алюминатные растворы с добавками оксида кремния (кремневый модуль 400 ед.) готовили растворением алюминия марки А 999 и SiO_2 марки «Ч» в растворе щелочи «ОСЧ» или «Ч». Концентрацию Al_2O_3 определяли объемным методом с помощью трилона Б, а SiO_2 – фотокалориметрическим; содержание свободой щелочи находили методом обратного титрования фенолфталеином.

В качестве исходного использовали алюминатный раствор 150 г/л $Na_2O_к$, $\alpha_к$ = = 3,3. Необходимые для опытов растворы получали путем разбавления исходного алюминатного раствора (концентрационный шаг ~20 г/дм^3 Al_2O_3); избыток $CaCO_3$ в опытах составлял ~300 %; продолжительность термостатирования составляла 60 мин.

Опыты проводили в автоклавах V = 100 мл, установленных на вращающейся крестовине в термостате (n = 60 об./мин), для

обновления поверхности в автоклавы добавляли стальные шарики диаметром 10 мм.

В результате контактирования $CaCO_3$ с алюминатным раствором при невысоких температурах (50-70 °С) образуется гидрокарбоалюминат кальция, при 90 °С при экспозиции > 1 ч начинается переход ГКАК в C_3AH_6.

После опытов ГКАК отделяли от избытка кальцита методом быстрого отмучивания в специальных цилиндрах, скорость осаждения кальцита выше скорости осаждения ГКАК примерно в три раза. Слив цилиндра фильтровали на воронке Бюхнера, промывали водой, а затем этиловым спиртом. Полученные образцы ГКАК исследовали методами химического, рентгеноструктурного анализа, петрографии, электронной микроскопии, ИКС и ДТА; дисперсионный состав продукта определяли с помощью лазерного гранулометра «Микросайзер II» и кристаллооптическим методом по специальной компьютерной программе.

По данным рентгеновского анализа (съемки проводили на дифрактометре ДРОН-3) синтезированный гидрокарбоалюминат характеризуется слоистой структурой с параметрами псевдогексагональной решетки: $a = 0{,}57$ нм; $c = 0{,}76$ нм. Список межплоскостных расстояний и соответствующих интенсивностей отражений в сравнении с данными [1] приведен в табл.1.

Сравнение рентгенограмм свидетельствует о снижении интенсивности в исследуемых образцах слабых и средних линий, что, вероятно, обусловлено их некоторой аморфизацией.

С помощью кристаллооптического анализа было установлено, что пробы ГКАК практически однородны. Они представлены скрытокристаллическими агрегатами и мелкими монозернами в форме гексагональных пластин и их обломков; в отличие от известного способа синтеза агрегаты имеют достаточно выраженную реакционную каемку; встречаются зерна гидрограната кальция с N от 1,590 до 1,603; промежуточная фаза с N от 1,570 до 1,590, немного $CaCO_3$ и $Ca(OH)_2$; показатели преломления ГКАК 1,54 и 1,556.

Таблица 1

Основные рентгеновские характеристики ГКАК

hkl	По данным [1]		Синтезированный образец	
	d, нм	*I*	*d*, нм	*I*
001	0,760	100	0,760	100
002	0,378	40	0,380	32
	0,286	30	0,287	
	0,252	18	0,256	12
	0,248	18	0,248	14
	0,202	12	0,202	6
003	0,189	4	0,188	2
	0,186	10	0,186	6
	0,182	12	0,182	6
	0,165	16	0,166	10

Электронно-микроскопические исследования образцов ГКАК проводили на микрозондовом рентгеновском анализаторе CAMEBAX в режиме растрового электронного микроскопа. Электронно-микроскопические исследования также показывают, что метод синтеза ГКАК на основе $CaCO_3$ обеспечивает более высокую реакционноспособную массу реагента, о чем свидетельствует сравнение образцов на рис.1. У препарата, полученного безобжиговым методом, выделяется реакционная разрыхленность материала, его удельная поверхность 60 $м^2/г$; ГКАК, синтезированный по способу Горного института, имеет удельную поверхность ~20 $м^2$. Наиболее характерным признаком ИК-спектра ГКАК в ИКС является полоса поглощения группы CO_3^{2-} с двумя максимумами: 1380 и 1420 $см^{-1}$ и полосы валентных колебаний ОН-групп и H_2O: 3380; 3350; 3630 и 3680 $см^{-1}$.

Метод ДТА фиксирует признаки типичной примеси в гидрокарбоалюминтах – C_3AH_6 и гидрогранатов кальция, причем эндотермические эффекты 330; 360°С, характерные для кубических гидроалюминатов – гидрогранатов кальция, проявляются слабо.

Молярные составы синтезированных ГКАК находятся в узком интервале:

$$(4{,}1\text{-}3{,}9)CaO\cdot Al_2O_3 \times$$

$$\times (0{,}48\text{-}0{,}53)CO_2\,(10{,}6\text{-}11{,}5)H_2O.$$

Примеси SiO_2 из $CaCO_3$ практически полностью остаются в первичном мате-

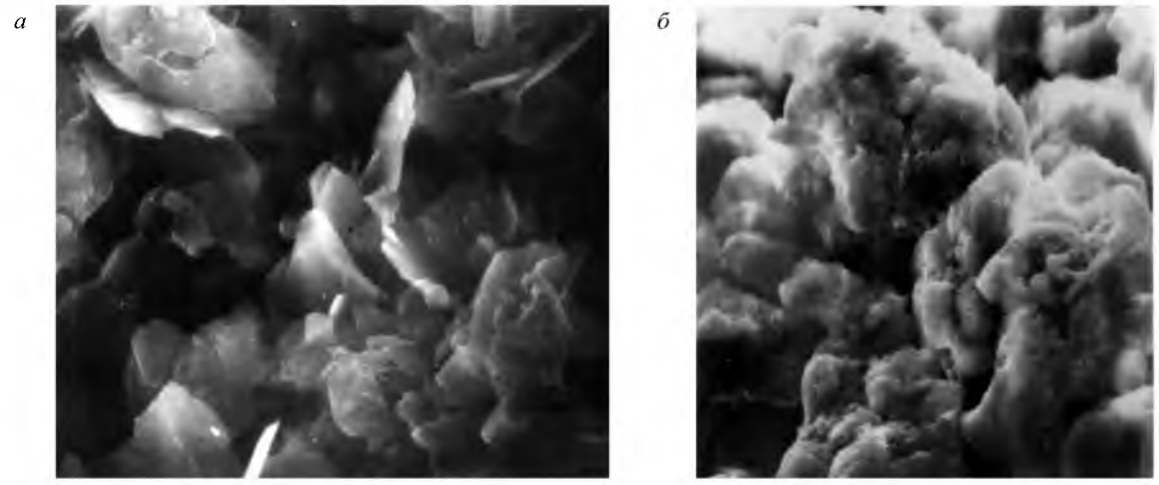


Рис.1. Синтезированные образцы ГКАК: *а* – обжиговый метод; *б* – безобжиговый метод

риале; кремнезем, вероятно, просто адсорбируется активными центрами на поверхности $CaCO_3$.

Таким образом, фазы ГКАК, синтезированные в алюминатном растворе на основе $CaCO_3$, характеризуются достаточно высокой степенью мономинеральности и в то же время обладают признаками повышенной активности по сравнению с ГКАК, полученным по обжиговому способу [1].

Сущность нового метода синтеза ГКАК заключается в следующем. При невысоких температурах (50-70 °С) кальцит $CaCO_3$ взаимодействует с алюминатным раствором по схеме:

$$NaAl(OH)_4 \rightarrow Al(OH)_3 + NaOH; \quad (1)$$

$$CaCO_3 + 2NaOH \rightarrow Ca(OH)_2 + Na_2CO_3; \quad (2)$$

$$4Ca(OH)_2 + 2NaAl(OH)_4 + 0{,}5Na_2CO_3 + 4{,}5H_2O \rightarrow 4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 0{,}5CO_2 \cdot 11H_2O + 3NaOH. \quad (3)$$

Движущей силой процесса синтеза ГКАК на основе $CaCO_3$ является концентрация свободной щелочи в алюминатном растворе. Поэтому для увеличения выхода ГКАК исходный алюминатный раствор должен иметь повышенный каустический модуль. В условиях глиноземной технологии при комплексной переработке нефелинов такие растворы можно легко получить методом байеровской декомпозиции. Для этого необходимая часть раствора после глубокого обескремнивания ответвляется от общего потока (7-8 %) и перерабатывается на исходный алюминатный реагент для обработки $CaCO_3$, модуль исходного реагента 3,0-3,3 ед., затравочное отношение 2, время экспозиции 8 ч.

Следует отметить одно важное обстоятельство. Несмотря на высокое молярное соотношение компонентов $CaO:CO_2$ в исходной системе, равное $1(CaCO_3)$, притом $CaCO_3$ взят с большим избытком, в структуре синтезированного ГКАК степень насыщения m по CO_2 равна 0,5. Образование ГКАК в этом случае идет при избытке карбонат-ионов. В соответствии с традиционной теорией ионообмена $mCO_3^{2-} \leftrightarrow 2mOH^-$ можно было ожидать получение гидрокарбоалюминатов кальция с насыщением m по CO_2, равным 1, т.е. как в классической формуле (из химии цемента) монокарбоалюмината кальция $4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot CO_2 \cdot 11H_2O$, кристаллизующегося в водной среде. Однако на практике оказалось, что, несмотря на большой избыток анионов CO_3^{2-} в растворе при диссоциации $CaCO_3$ в алюминатно-щелочной среде, в состав ГКАК переходит только часть, соответствующая насыщению $m = 0{,}5$. Возникает препятствие пространственного характера на макрокатионных слоях карбоалюмината $[Ca_2Al(OH)_6]^+$. Адсорбированные ионы CO_3^{2-} «закрывают» процесс диффузии ионам CO_3^{2-} из раствора. Тем не

менее, структура ГКАК не меняется, о чем свидетельствует величина базального рефлекса 0,76 нм (по рентгеноструктурным исследованиям).

Таким образом, и в процессе синтеза ГКАК по безобжиговому способу получаются ненасыщенные по карбонат-иону препараты, представляющие собой твердый раствор ангидрида CO_2 в кристаллической решетке гидроалюмината C_4AH_x, что подтверждает механизм ионообмена

$$[Ca_2Al(OH)_6][OH,aq] + 0{,}5mCO_3^{2-} \leftrightarrow$$
$$\leftrightarrow [Ca_2Al(OH)_6][0{,}5mCO_3^{2-}(1\text{-}m)OH,aq] +$$
$$+ mOH^-, \qquad (4)$$

установленный в работах В.М.Сизякова [2-5].

На основании результатов исследований на рис.2 приведены изотермы метастабильных равновесий в системе $CaCO_3$ – $4CaO{\cdot}Al_2O_3{\cdot}mCO_2{\cdot}11H_2O$ – $3CaO{\cdot}Al_2O_3{\cdot}6H_2O$ – $NaAl(OH)_4$ – $NaOH$ – H_2O при 50, 70 и 90 °С.

Результаты исследований могут быть использованы в технологии комплексной переработки фосфогипса конверсионным методом для синтеза карбоалюминатов кальция на основе фосфомела [5].

Выводы

1. Разработаны теоретические основы и технология синтеза ГКАК эффективным безобжиговым способом в системе $CaCO_3$ – высокомодульный алюминатный раствор; построены изотермы метастабильного равновесия в системе $CaCO_3 - 4CaO{\cdot}Al_2O_3 \times \times 0{,}5\ CO_2{\cdot}11H_2O - NaAl(OH)_4 - 3CaO{\cdot}Al_2O_3 \times \times 6H_2O$ при 50, 70 и 90 °С.

2. Установлено, что в процессе синтеза ГКАК по безобжиговому способу получаются ненасыщенные по карбонат-иону препараты, представляющие собой твердый раствор ангидрида CO_2 в кристаллической решетке гидроалюмината C_4AH_x с мольной долей $CO_2 = 0{,}5$.

3. С позиций технологических требований показано, что оптимальная температура синтеза ГКАК по безобжиговому методу отвечает 70 °С, при этом устойчивость

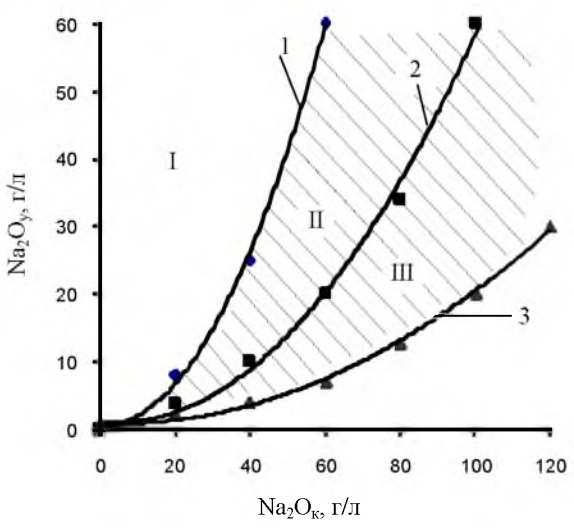


Рис.2. Часть диаграммы метастабильных равновесий
Температура, °С: 50 (1), 70 (2) и 90 (3);
поля устойчивости I – $CaCO_3$;
II – $4CaO{\cdot}Al_2O_3{\cdot}0{,}5CO_2{\cdot}11H_2O$; III – C_3AH_6

ГКАК сохраняется в течение 4 ч, что вполне отвечает условиям его промышленного использования без риска распада синтезированных образцов.

4. Экспериментально доказано, что для синтеза ГКАК по безобжиговому методу могут применяться рядовые известняки промышленных месторождений, используемые в производстве глинозема, без жестких ограничений по содержанию в них SiO_2 ($SiO_2 \le 2$ %).

Работа проводилась при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (Государственный контракт № 16.525.11.5004 от 20 мая 2011 г.).

ЛИТЕРАТУРА

1. *Сизяков В.М.* Синтез и физико-химические свойства гидрокарбоалюмината кальция / В.М.Сизяков, Г.М.Высоцкая, Д.И.Цеховольская // Цветные металлы. 1974. № 9. С.28-30.

2. *Сизяков В.М.* О механизме образования гидрокарбоалюмината кальция и его переходе в трехкальциевый гидроалюминат // ЖПХ. 1998. Т.71. Вып.6. С.1390-1392.

3. *Сизяков В.М.* О некоторых закономерностях совместной кристаллизации гидрокарбо- и сульфоалюминатных фаз кальция и магния в системе MgO –CaO – Al_2O_3 – Na_2O – CO_2 – SO_2 – H_2O // Цветные металлы. 2000. № 1. С.28-29.

4. *Сизяков В.М.* Об устойчивости гидрокарбоалюминатных соединений в системе Na_2O – Al_2O_3 – CaO – CO_2 – H_2O / В.М.Сизяков, Л.А.Мюнд // ЖПХ. 1998. Т.71. Вып.8. С.1388-1390.

5. *Сизяков В.М.* Разработка технологии комплексной переработки крупномасштабных отходов производства минеральных удобрений с получением товарных продуктов многофункционального назначения // Каталог инновационных разработок по приоритетному направлению «Рациональное природопользование». 2011. Вып.5. С.56-60.

REFERENCES

1. *Sizyakov V.M.* Synthesis and physico-chemical properties of calcium hydrocarboaluminates / V.M.Sizyakov, G.M.Vysotskaya, D.I.Tsehovolskaya // Non-ferrous metals. 1974. N 9. P.28-30.

2. *Sizyakov V.M.* On the mechanism of formation of calcium hydrocarboaluminates and its transition in tricalcium hydroalluminates // Journal of Applied Chemistry. 1998. Vol.71. Issue 6. P.1390-1392.

3. *Sizyakov V.M.* Some regularities of co-crystallization of hydro-carbonate, and sulfoalyuminatnyh phases of calcium and magnesium in the system MgO – CaO – Al_2O_3 – Na_2O – CO_2 – SO_2 – H_2O / Non-ferrous metals. 2000. N 1. P.28-29.

4. *Sizyakov V.M.* The stability of hydrocarboaluminates compounds in the system Na_2O-Al_2O_3-CaO-CO_2-H_2O / V.M.Sizyakov, L.A.Myund. // Journal of Applied Chemistry. 1998. Vol.71. Issue 8. P.1388-1390.

5. *Sizyakov V.M.* Development of technology of complex processing of large-scale waste fertilizer to produce commodity products of multi-purpose // The catalog of innovative developments in the primacy of the direction of «Environmental management». 2011. Issue 5. P.56-60.