

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РФ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ
«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ «МИСиС»

Кафедра цветных металлов и золота

В.К. Кулифеев

А.Н. Кропачев

Кальций

Монография

Под редакцией профессора В.П. Тарасова



Москва 2015

УДК 669.891
К90

Рецензенты :
чл.-корр. РАН, проф., д-р техн. наук
Г.С. Бурханов (ИМЕТ РАН им. А.А. Байкова);
проф. *В.И. Москвитин*

Кулифеев В.К.
К90 Кальций : моногр. / В.К. Кулифеев, А.Н. Кропачев ; под ред.
В.П. Тарасова. – М. : Изд. Дом МИСиС, 2015. – 302 с.
ISBN 978-5-87623-921-1

В монографии рассмотрено современное состояние металлургии кальция. Отмечена роль кальция и его соединений в различных отраслях промышленности, его значение в черной и цветной металлургии. Рассмотрены, проанализированы и сопоставлены как старые, так и новые научно-исследовательские работы в области металлургии и электрохимии кальция. Показана необходимость реализации новых разработок в области металлургии кальция для реализации вопросов импортозамещения и инноваций. В этом направлении научно-исследовательские работы последнего времени и опытно-промышленные испытания доведены до высокой степени готовности.

Монография будет полезна специалистам и научным работникам, а также студентам высших учебных заведений.

УДК 669.891

ISBN 978-5-87623-921-1

© В.К. Кулифеев,
А.Н. Кропачев, 2015
© НИТУ «МИСиС», 2015

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	5
Глава 1. Кальций в современном мире.....	7
Глава 2. Общая характеристика физико-химических свойств кальция и его соединений	23
2.1. Физические свойства	23
2.2. Механические свойства.....	26
2.3. Химические свойства кальция	28
2.4. Взаимодействие кальция с некоторыми металлами	47
Глава 3. Сырьевые запасы кальциевых материалов и производители	53
3.1. Характеристика природных кальциевых материалов.....	53
3.2. Классификация карбонатного сырья	57
3.3. Первичная переработка карбонатного сырья	64
3.4. Карбонатные наполнители.....	66
Глава 4. Производство обожженной извести.....	73
4.1. Обжиг известняков.....	73
4.2. Печи для производства обожженной извести.....	80
4.3. Гашение обожженной извести.....	84
Глава 5. Получение промышленных продуктов на основе кальция	89
5.1. Получение карбида кальция	89
5.2. Получение силикокальция	96
Глава 6. Электролитический способ получения кальция.....	103
6.1. Получение сухой соли хлорида кальция	104
6.2. Электролиз с получением меднокальциевого сплава	115
6.3. Дистилляция кальция из меднокальциевого сплава	126
6.4. Получение гранулированного кальция.....	134
6.5. Новые направления в электрохимии кальция	142
Глава 7. Металлотермические процессы в металлургии	153
7.1. Теоретические основы металлотермических восстановительных процессов	153
7.2. Термодинамика вакуумных восстановительных процессов ...	163
7.3. Тепловые условия восстановительных реакций	178
7.4. Теоретические температуры металлотермических реакций.....	179
7.5. Выбор металла восстановителя и исходного соединения для металлотермической реакции	184

Глава 8. Аллюминотермический способ получения кальция	187
8.1. Обзор ранних работ	187
8.2. Термодинамический анализ в системе CaO–Al	192
8.3. Низкотемпературный процесс аллюминотермического восстановления кальция	202
8.4. Высокотемпературный аллюминотермический процесс восстановления кальция	210
8.5. Качество аллюминотермического кальция	227
Глава 9. Новые направления в металлургии кальция	235
9.1. Аллюминотермическое восстановление кальция из карбоната кальция	235
9.2. Силикотермический способ получения кальция.....	248
9.2.1. Термодинамический анализ в системе CaO–Si	253
9.2.2. Термодинамический анализ в системе CaO–Fe	265
9.3. Карботермический процесс получения кальция	268
Заключение.....	287
Библиографический список	292

Введение

Кальций – один из наиболее распространенных элементов на земле, где он находится в виде различных минералов, основу которых составляет карбонат кальция – CaCO_3 . Это одно из самых распространенных на Земле соединений. Мел, мрамор, известняки, ракушечники – все это CaCO_3 с незначительными примесями, а кальцит – чистый CaCO_3 .

Человечество уже более 2000 лет использует эти минералы в качестве строительных материалов. Еще в I в. н. э. Диоскорид – врач римской армии упоминал о замечательных вяжущих свойствах негашеной извести, а Плиний Старший дал описание состава бетона.

Значительная часть кальция входит в состав фосфоритов и апатитов. Эти минералы также достаточно распространены, добываются десятками миллионов тонн и используются для производства фосфорных удобрений и некоторых других химических продуктов.

Фтористый кальций (плавиковый шпат) также давно и широко используется в качестве флюса в металлургической промышленности, а в наше время – для получения очень ценного элемента фтора.

Широко распространен в природе и минерал гипс ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Как вяжущее, гипс используют уже много веков, чуть ли не со времен египетских пирамид.

Природный кальций состоит из шести изотопов с массовыми числами 40, 42, 43, 44, 46 и 48. Основной изотоп – ^{40}Ca ; его содержание в металле около 97 %. Полученные искусственным путем изотопы с массовыми числами 39, 41, 45, 47 и 49 – радиоактивны. Промышленность выпускает следующие препараты с изотопом ^{45}Ca : кальций металлический, CaCO_3 , CaO , CaCl_2 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, CaSO_4 , CaC_2O_4 . Радиоактивный кальций широко используют в биологии и медицине в качестве изотопного индикатора при изучении процессов минерального обмена в живом организме.

Изотоп ^{48}Ca – применяется в ядерной физике как наиболее эффективный материал для производства сверхтяжелых элементов. При использовании ионов ^{48}Ca на ускорителях ядра новых элементов образуются в сотни и тысячи раз эффективней, чем при использовании других материалов.

Кальций в виде металла стал востребованным только в первой половине XX в. в связи с развитием и становлением атомной промышленности. Было создано промышленное производство ядерно-чистого металлического кальция, который использовался для получения металлического урана. В настоящее время, когда потребность атомной промышленности в металлическом уране значительно снизилась, кальций в большей части используется в черной металлургии для производства высокосортной стали и, в меньшей степени, в металлургии цветных и редких металлов.

Таким образом, в настоящее время кальций и его соединения широко востребованы и используются во многих отраслях промышленности. Ранее опубликованные монографии по кальцию [1, 2] были выпущены соответственно в 1962 и 1967 гг. и значительно устарели.

В условиях инновационного развития и принятого курса на импортозамещение и модернизацию промышленного производства в России данная монография должна закрыть существующий пробел и повысить интерес к проблеме кальция.

Авторы выражают признательность А.Я. Травянову и П.В. Петровскому за помощь в издании монографии.

Глава 1. КАЛЬЦИЙ В СОВРЕМЕННОМ МИРЕ

Кальций один из наиболее распространенных элементов в мире. Его кларк составляет 3,39 % масс. На рис. 1.1 представлена диаграмма распространенности элементов в земной коре. По распространенности элемент кальций занимает пятое место. Но по востребованности и использованию его можно смело поставить на первое место.

Как видно из диаграммы (рис. 1.1), наиболее распространенными элементами являются: O, Si, Al, Fe, Ca, Na, K, Mg, H, Ti, C и Cl. На долю остальных 80 элементов приходится всего лишь 0,80 % масс.

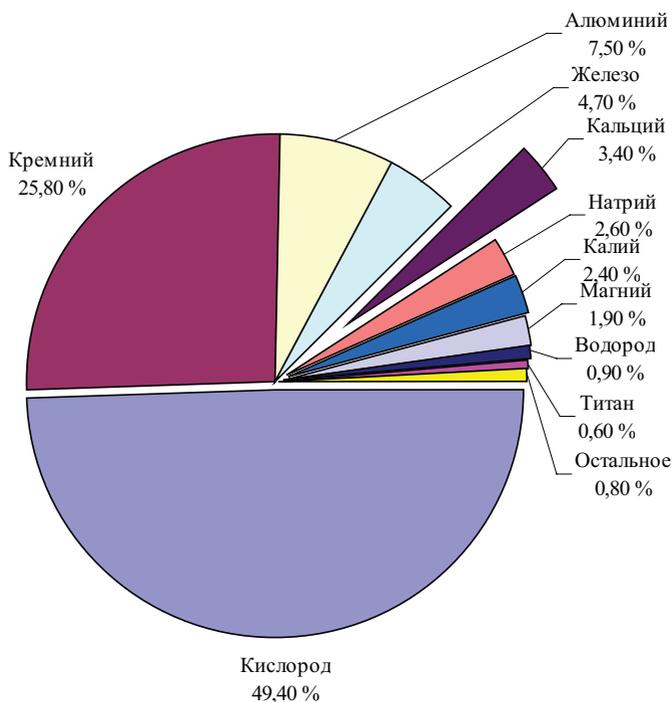


Рис. 1.1. Распространенность химических элементов в земной коре (кларковые числа) [3]

Кальций в природе встречается в основном в виде карбоната кальция. Горные породы на основе CaCO_3 с незначительными примесями покрывают примерно 40 млн km^2 поверхности Земли [4].

Диапазон использования различных форм известняков очень обширен.

Наиболее прочные и плотные мелкокристаллические разновидности известняков – различные виды мрамора используются в строительстве в виде декоративных облицовочных материалов, а известняки – щебня.

Меловые разновидности кальцита применяются в основном в цементной промышленности. Добыча мела в России с 1999 г. увеличилась на 42,4 % и в 2012 г. превышала 25,3 млн т [5]. При этом 91 % добываемого мела используется при производстве цемента, 4...5 % – при производстве извести. Объем производства товарного мела для наполнителей составляет в России около 4 % от суммарного объема его добычи. Объем выпуска товарного мела находился на уровне около 1,10 млн т в год.

Объем выпуска синтетического и химически осажденного мела, а также карбонатных наполнителей на основе мрамора составляет в РФ более 620 тыс. т. Таким образом, емкость российского рынка меловых продуктов перед кризисом оценивалась в 1,7...1,8 млн т.

Доломит – двойная соль карбонатов кальция и магния – также широко применяется при производстве огнеупорных материалов.

Переработка карбоната кальция основана на добыче в целях производства клинкера для нужд цементной промышленности, а также гашеной, негашеной и хлорной извести, строительного мела, белильных растворов, карбида кальция, цианамиды кальция и других веществ. Известняк используют как флюс в металлургии и при производстве сварочных электродов, для очистки свекловичного сока в сахарной промышленности и для снижения кислотности почв. Тонкоизмельченный или химически осажденный мел используют в косметической промышленности при производстве зубной пасты и кремов, в резиновой промышленности – в качестве наполнителя.

Строительная промышленность. Как уже отмечалось, значительная масса известняков используется для производства клинкера – основного продукта цементной промышленности. На 1 т клинкера расходуется 1,60...1,65 т карбонатных пород и 0,30 т глиноземистых компонентов. В цементах в зависимости от марки и назначения содержится от 40 до 90 % клинкера [3].

Согласно данным Геологического управления США (USGS) в 2013 г. было произведено около 4,0 млрд т цемента. Из этого коли-

чества произведено, млн т: в КНР – 2300, Индии – 280, США – 77,8, Японии – 53, РФ – 65, Южной Кореи – 94, Таиланде – 35 [6].

Для этих целей в мире каждый год добывают приблизительно более 3 млрд т известняков. Сопоставимый масштаб имеет добыча известняков и для производства извести. Мировой объем добычи известняков для строительных целей измеряется, вероятно, десятками млрд т.

Таким образом, основным потребителем карбоната кальция является производство порошковых строительных материалов, особенно цемента, извести и мела, а также сухих строительных смесей, в которые кроме цемента входит молотый мел или мрамор [5].

На рис. 1.2 приведена диаграмма мирового производства цемента за последние 100 лет [6, 7].

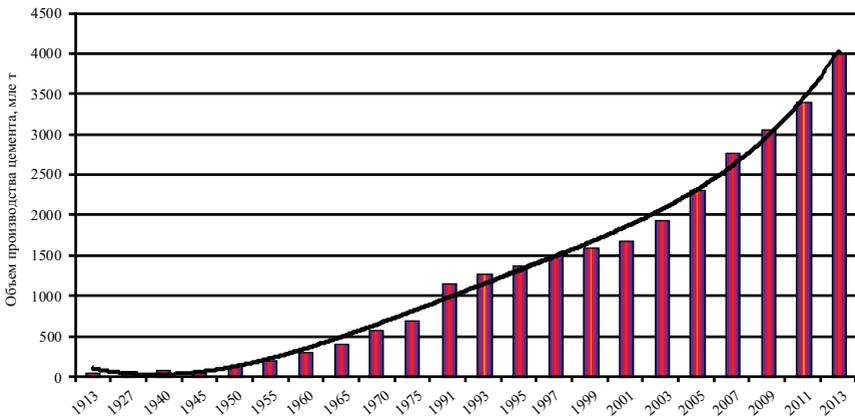


Рис. 1.2. Мировое производство цемента за последние 100 лет

Отмечается, что на долю строительной индустрии приходится около 50 % потребления вырабатываемой человечеством энергии и 60 % материальных ресурсов [8].

Карбонат кальция находит также и специальное применение в виде карбонатных наполнителей пластиков, бумаги, резины и красок. Но объемы потребления карбонатных наполнителей в десятки раз меньше, чем цементов или извести. На производство карбонатных наполнителей расходуется не менее 100 млн т мела и мрамора в год. Еще более специфическими, но менее объемными являются такие

области применения карбоната кальция, как производство фармацевтических порошковых смесей для таблетирования или производство комбикормов, а также производство химических реактивов.

В последнее время во многих странах Западной Европы растет применение молотых карбонатных пород в качестве наполнителя самоуплотняющегося бетона для сборных изделий. Количество тонкомолотых карбонатных наполнителей (мела) в цементных смесях может достигать 20 % в цементе марки М 400 и 40 % в цементе марки М 300 без потери прочности бетона.

Известно также о полезном использовании мела в пенобетоне. Введение мела в пенобетонную смесь позволяет на 20 % уменьшить необходимый для обеспечения прочности расход цемента. Но еще более важным является не экономия цемента, а повышение стабильности пенобетонной смеси. Этот эффект позволяет существенно упростить технологический регламент производства особо легкого пенобетона.

Карбонатными наполнителями могут служить химически осажденный мел или природный молотый мел, известняк и мрамор. Мировое производство карбонатных наполнителей демонстрирует устойчиво высокие темпы роста, около 5 % в год, и составляет более 33 млн т молотых продуктов и 26 млн т химически осажденных. В стоимостном выражении мировой объем их продаж лежит в пределах 1...3 млрд долл.

Основными потребителями карбонатных наполнителей являются производители сухих строительных смесей, рынок которых быстро растет вместе с рынком цемента [7], композитов на основе пластиков, в особенности поливинилхлорида (ПВХ) [9], лакокрасочных материалов (ЛКМ), а также производители мелованной бумаги высокой белизны на целлюлозно-бумажных комбинатах (ЦБК). Ранее в СССР на ЦБК в качестве наполнителя в основном использовался каолин, как и ныне на некоторых зарубежных ЦБК, но в последние годы происходит переориентация на карбонат кальция в связи с изменением технологии варки целлюлозы. Каждая из трех последних отраслей промышленности потребляет примерно около трети ультрадисперсного карбоната кальция, т.е. около 200 тыс. т в РФ и 20 млн т в остальных странах мира.

В США существует 50, в КНР 100 заводов по сверхтонкому помолу наполнителей со средней производительностью соответственно 160 и 50 тыс. т в год.

Объем производства природного микронизированного кальцита (известняка или мрамора) и химически осажденного карбоната кальция представлен в табл. 1.1.

Таблица 1.1

Производство/потребление природного тонкоизмельченного и химически осажденного карбоната кальция в 2005 г. (фракция $d_{90} = 40$ мкм)

Страна	Производство/ потребление тонкомолотого карбоната кальция, млн т в год	Производство химически осажденного карбоната кальция, млн т в год
Весь мир	33	26
США	6,0/8,5	4,0
Китай	5,0/4,5	–
Германия	1,1/1,3	0,2
Франция	3,3/3,0	0,3
Финляндия	0,5/1,2	0,7
Великобритания	1,5/1,4	0,3
Япония	–	0,5
Россия	0,4/0,5	–

Химическая промышленность. Большое значение имеет использование известняков в химической промышленности. Здесь необходимо отметить крупнотоннажное производство кальцинированной соды и карбида кальция. Природный карбонат кальция используется также в производстве гипохлорита кальция, хлорной извести и некоторых других химических продуктов.

Производство карбидного ацетилена энергоемко. Затраты электроэнергии составляют 11,5 тыс. кВт·ч/т, также значителен расход воды. Доля сырья в приведенных затратах на производство ацетилена согласно исследованиям Института экономики и ОПП СО РАН, составляет от 5 до 11 %, а энергии и воды 45...50 %. Для производства карбида и ацетилена пригодны наиболее чистые разновидности известняков. В настоящее время применение карбидного ацетилена в органическом синтезе сдерживается более дешевым углеводородным сырьем на нефтяной и газовой основе. Но в перспективе в связи с уменьшением запасов нефти на планете, значение ацетилена может значительно возрасти. В этом случае возрастет и потребность в особо чистых природных известняках.

Значительная часть карбонатных наполнителей используется для производства ПВХ и в производстве кабельной продукции. Здесь используются наиболее мелкие фракции ($d = 5...10$, реже 15 мкм). Для повышения адгезии применяют только гидрофобизированный наполнитель, в основном используют молотый мел. Объем рынка наполнителей для производства оконных ПВХ-профилей за последние годы составил около 45 млн евро. Рост рынка ПВХ-профилей прогнозируется на уровне 27 % в год [10].

Государственными планами РФ предусмотрено к 2015 г. увеличить годовое производство полиэтилена в 1,8 раза – до 1,9 млн т, полипропилена в 2,3 раза – до 690 тыс. т, поливинилхлорида в 1,5 раза – до 0,9 млн т, полистирола в 2,7 раза – до 530 тыс. т, химических волокон и нитей в 2,2 раза – до 335 тыс. т, производство каустической соды в 1,5 раза – до 1,9 млн т, производство кальцинированной соды в 1,7 раза – до 4,3 млн т, производство шин для грузовых автомобилей в 1,6 раза – до 19 млн шт., для легковых автомобилей в 1,7 раза – до 45 млн шт., производство минеральных удобрений на 26 % до 21 млн т. Должно быть произведено более 4 млн т полимеров и более 1 млн т резиновых шин. В среднем не менее половины массы композитов на основе пластика составляют наполнители. Тогда в 2015 г. планируется потребление в РФ наполнителей в объеме 2,5 млн т против примерно 1 млн т в предкризисные годы [11].

Металлургическая промышленность. Интерес к металлическому кальцию возрос в начале становления атомной промышленности, когда высококачистый кальций стал использоваться для получения ядерно-чистого урана [12, 13].

В начале XX в. масштабы производства металлического кальция были невелики, так как он почти не находил применения. В США до Второй мировой войны потребность в кальции составляла всего 20...25 т в год, в Германии около 10 т. Затем, когда выяснилось, что кальций является хорошим восстановителем, возросли объемы его производства. С развитием атомной промышленности к началу 1960-х годов мировое производство кальция составляло уже около 100 т в год.

К 1980-м годам мировое производство достигло 2 тыс. т в год, и интерес к кальцию только возрастал. За последние годы вышло два обзора по рынку металлического кальция [13, 14]. Гистограмма (рис. 1.3) дает представление о динамике мирового производства кальция за последние годы [14].

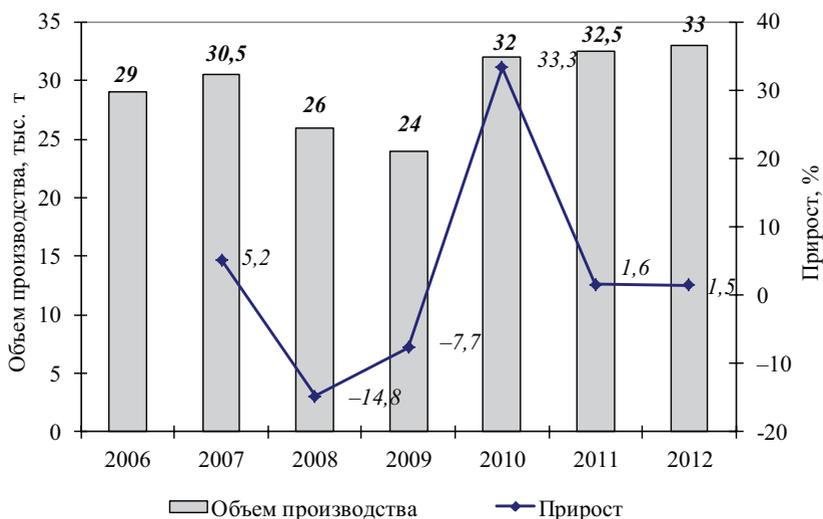


Рис. 1.3. Динамика мирового производства металлического кальция в 2006–2012 гг.

На диаграмме (рис. 1.4) показано распределение использования кальция по отраслям [13].

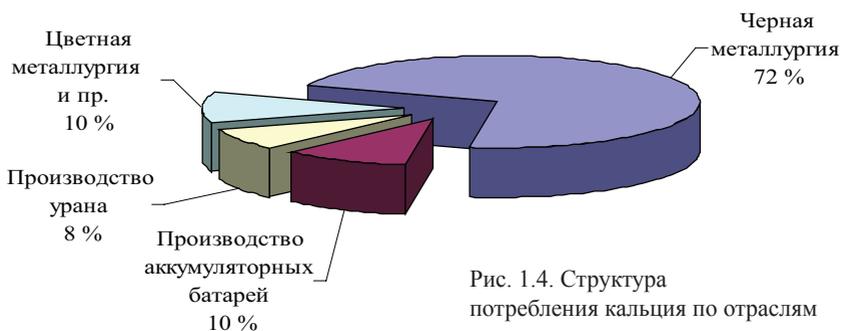


Рис. 1.4. Структура потребления кальция по отраслям

Из диаграммы видно, что основным потребителем кальция в настоящее время является черная металлургия, где его обычно применяют в виде сплавов и химических соединений. Чаще всего применяют сплавы кальция с кремнием или Ca–Si–Mn сплавы. Их используют для раскисления, десульфуризации и дегазации стали и литейного чугуна, для регулирования распределения неметаллических включений в стали, для графитизации и получения однородного серого чугуна.

Кальций обладает высоким сродством к сере, однако его сродство к кислороду выше, так что фактически раскисление стали завершается раньше, чем проявляется его непосредственное влияние на содержание серы в стали. Для введения кальция в жидкий металл, когда требуется значительное снижение содержания серы, необходимо использование специальных методов или приспособлений. При десульфуризации высокоуглеродистого чугуна кальций более эффективен, чем при десульфуризации стали.

При введении до 0,03 % масс. кальция в высоколегированные стали получают горячекатаный и холоднокатаный лист или бесшовные холоднодеформированные трубы для работы в среде с высоким содержанием сероводородов [15].

В начале 1990-х годов в металлургии стали начали широко использовать ее обработку непосредственно в ковше путем введения кальция в виде порошковой проволоки. Это потребовало создания производства кальция на конечном этапе в виде гранул. Такой способ обработки позволил получать прокаткой тонкие стальные листы непосредственно из жидкого состояния [16]. Это еще более повысило интерес к кальцию со стороны черной металлургии. Рисунок 1.5 дает представление о технологии такого процесса.

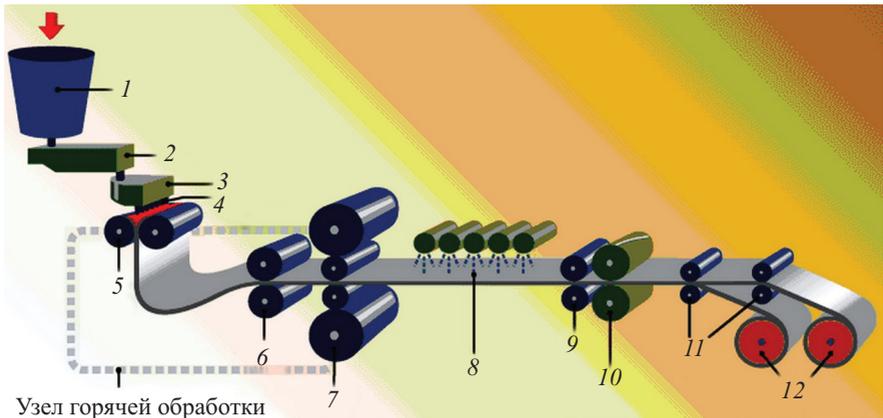


Рис. 1.5. Схема получения стального листа непосредственно из расплава – процесс Castrip (США): 1 – ковш; 2 – воронка; 3 – промежуточное устройство; 4 – выпускной канал; 5 – вытяжные валки; 6, 9 – прижимные валки; 7 – стан горячей прокатки; 8 – водяное охлаждение; 10 – ножницы; 11 – отбойные валки; 12 – намоточный барабан

В цветной металлургии доля использования кальция составляет около 11 %. Он используется для металлотермического восстановления при производстве редких, редкоземельных и радиоактивных металлов [17, 18]. Металлический кальций используется для восстановления металлов из оксидов и галогидных соединений.

Кальций широко применяют в качестве восстановителя урана, тория, ванадия, циркония, титана, бериллия и других легких, редких и редкоземельных металлов.

Наиболее активным восстановителем кальций является для галогидных соединений. Для хлоридов редкоземельных металлов восстановителями могут служить натрий и кальций, а для фторидов – только кальций. Кальциетермическим способом в промышленности могут быть получены почти все редкоземельные металлы, за исключением самария, европия и иттербия. Восстановление последних кальцием протекает только до низших галогенидов.

Восстановление галогенидов кальцием необходимо проводить при температурах выше температур плавления соответствующих лантаноидов с тем, чтобы получить их в виде слитков. При этом шлак должен находиться в расплавленном состоянии.

Кальций используется и как легирующий элемент при производстве медных, алюминиевых, марганцевых и других сплавов. Например, для сплавов системы Al–Mg–Si добавка 0,014...0,14 % масс. кальция значительно повышает способность сплава к выдавливанию и снижает склонность к трещинообразованию. Так же кальций используется для производства металлизированных стекол и коллекторов солнечного излучения; при производстве свинца (для удаления примесей висмута из свинцовых слитков). В производстве свинцовых аккумуляторов кальций уменьшает способность к саморазряду аккумуляторных батарей, придает им легкость и увеличивает срок их службы. Пластины, легированные сплавом на основе кальция, имеют улучшенные литейные и механические свойства, а также более высокую химическую стойкость в кислотном электролите. Добавление всего 0,025...0,09 % кальция улучшает механические свойства свинца.

Востребован кальций и в производстве подшипников на основе свинца, а также при изготовлении свинцовой оболочки электрических кабелей.

Более поздние исследования [14] по использованию кальция в отраслях показали, что несколько уменьшилась доля использования в атомной промышленности и увеличилась в цветной металлургии.

Крупнейшей страной, на долю которой приходится более 70 % от всего мирового производства металлического кальция, является Китай [14]. Остальное приходится на таких производителей кальция, как Россия, США, Германия, Индия и др. (рис. 1.6).

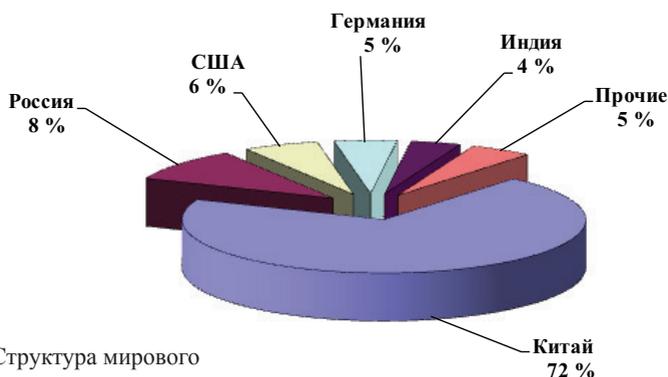


Рис. 1.6. Структура мирового производства металлического кальция по странам-производителям в 2012 г.

С начала 2000-х годов наблюдался ежегодный растущий спрос на кальций и отчетливая тенденция к росту экспорта металлического кальция. Так, объемы экспортных поставок металлического кальция выросли более чем в 3 раза.

В период экономического кризиса экспорт продукции упал ниже показателя 2005 г., что было связано с сокращением спроса на продукцию со стороны основных потребляющих отраслей.

По мере выхода из кризиса в 2010 г. было отмечено увеличение объемов экспорта металлического кальция сразу на 34 %. В 2011–2012 гг. рост объемов экспорта продолжился, достигнув в 2012 г. наибольшего показателя за весь рассматриваемый период – 42,7 тыс. т. (рис. 1.7).

Среднеэкспортная цена в этот период находилась на уровне 2,9...3,7 тыс. долл/т. За исключением 2008 г., когда среднеэкспортная цена на металлический кальций возросла до 4,2 тыс. долл/т (рис. 1.8).

После кризиса производство кальция в России так и не вернулось к прежним объемам и находилось на уровне 2,5...3,0 тыс. т.

Объемы импорта заметно росли, и если еще в 2007 г. составляли 1,3 тыс. т, то в 2013 г. данный показатель достиг отметки в 3,3 тыс. т. При этом 99 % поступающего на российский рынок металлического кальция импортировалось из Китая. Небольшое количество кальция

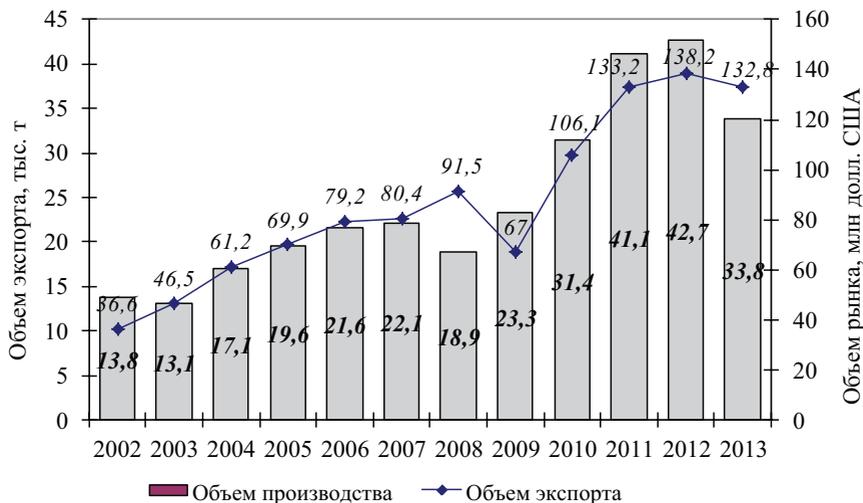


Рис. 1.7. Динамика мирового экспорта металлического кальция в 2002–2013 гг.

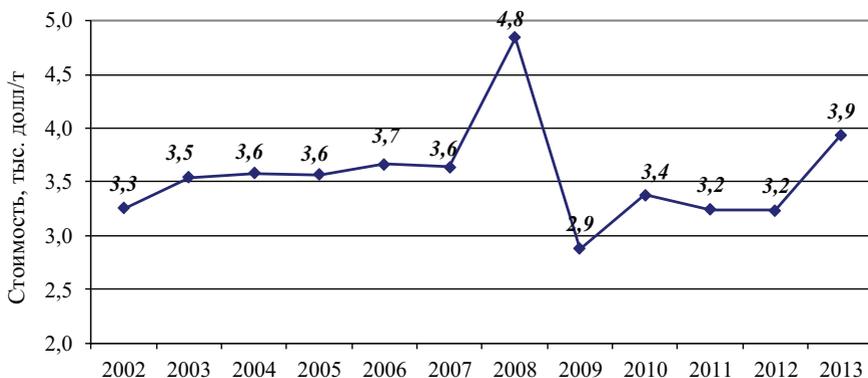


Рис. 1.8. Динамика мировых среднегодовых экспортных цен на металлический кальций в 2002–2013 гг.

в виде кальций алюминиевых сплавов для производства аккумуляторных батарей экспортирует в Россию канадская фирма Timminco Metals.

Структура потребления кальция на российском рынке приведена на рис. 1.9. Основная масса производимого кальция в России отправляется на экспорт. Более низкая цена китайского кальция

(3,4...3,5 долл/кг) препятствует использованию кальция, производимого в России. Это связано в первую очередь с устаревшей технологией производства кальция в России.

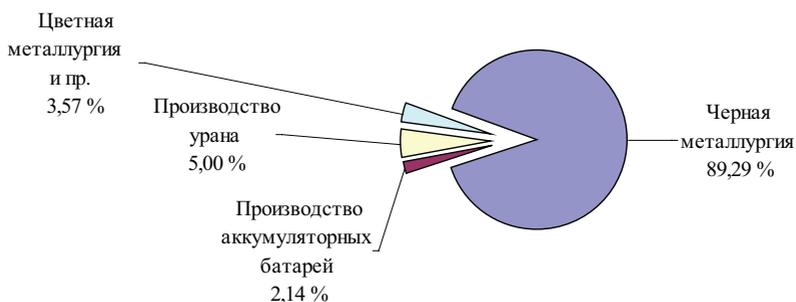


Рис. 1.9. Структура потребления кальция в России

Динамика [14] производства металлического кальция в России показана на (рис. 1.10).

В 2002–2005 гг. динамика имела ярко выраженную тенденцию к росту. За этот период выпуск продукции вырос почти на 50 % (с 4 до 5,9 тыс. т).

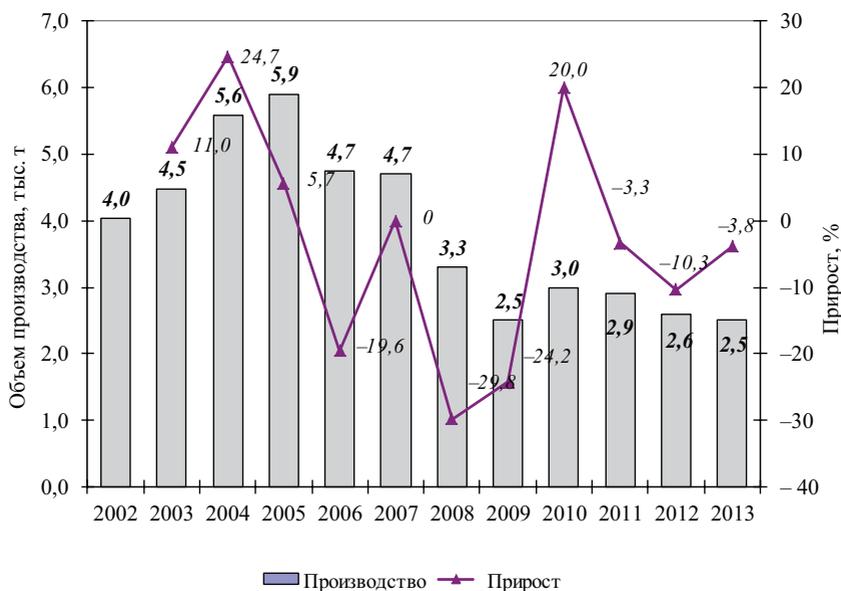


Рис. 1.10. Динамика производства товарного металлического кальция в России в 2002–2013 гг.

Начиная с 2006 г. производство металлического кальция в России стало ежегодно снижаться, и наименьшего показателя за последние 10 лет достигло в 2009 г., сократившись на 58 % по сравнению с уровнем 2005 г.

Сокращение объемов производства кальция в России ниже отметки в 3,3 тыс. т (2008–2010 гг.) было связано не только с мировым финансово-экономическим кризисом 2008 г., но и с остановкой производства металлического кальция в ОАО «Машиностроительный завод», а также растущими объемами поставок китайской продукции.

Исключение составил лишь 2010 г., когда производство кальция возросло: объем выпуска продукции составил 3,0 тыс. т, что на 20 % больше, чем объем предыдущего года. В период 2011–2013 гг. производство данной продукции находилось на уровне 2,5...2,9 тыс. т.

По состоянию на начало 2014 г. производство металлического кальция в России ведется только на одном предприятии – ОАО «Чепецкий механический завод» (Республика Удмуртия, г. Глазов). На рис. 1.11 приведена динамика производства кальция на этом заводе [14]. Данные за 2011–2013 гг. предприятие не раскрывает.

Применяемая в России технология электролитического получения кальция не отвечает требованиям оптимальной себестоимости, а образующийся хлор при электролизе хлорида кальция делает эту тех-

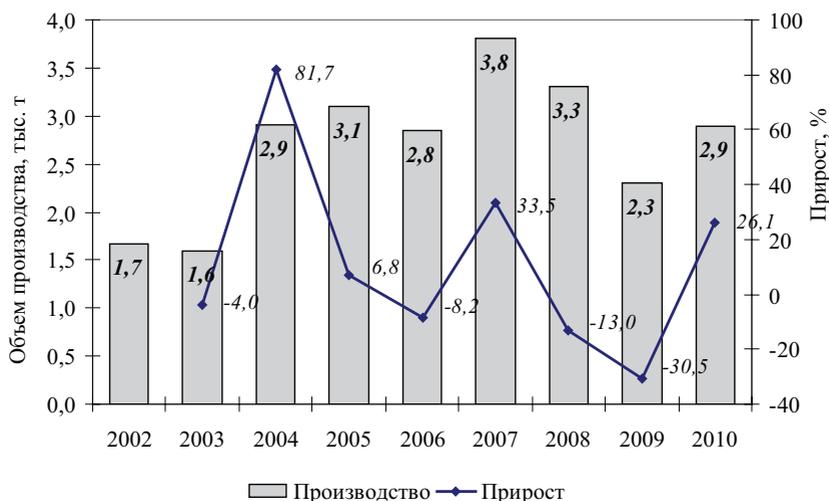


Рис. 1.11. Динамика производства товарного металлического кальция ОАО «ЧМЗ» в 2002–2010 гг.

нологию небезупречной в экологическом плане. При алюминотермическом способе восстановления, расход электроэнергии в 2,5–3 раза ниже по сравнению с электролитическим способом получения кальция. Основные преимущества алюминотермического способа приведены в работе [19]. При реализации алюминотермического процесса практически отсутствуют проблемы экологического характера.

На начальном этапе развития атомной промышленности в мировой практике стали использоваться два способа получения кальция: электролитический и металлотермический. Электролитический способ до сих пор применяется в России и до недавнего времени использовался в Китае. В связи с уменьшением потребности в высокочистом кальции [18, 19] возрос интерес к металлотермическим способам получения кальция.

Несмотря на то что способ металлотермического и, в частности, алюминотермического получения кальция восстановлением его оксида известен достаточно давно [1, 2, 20], применение этого метода в нашей стране начинается только в настоящее время.

Как уже отмечалось, внимание к алюминотермическому способу в России обусловлено снижением спроса на кальций ядерной чистоты, а также снижением в настоящее время экспорта кальция из Китая.

Значительные работы, проведенные по исследованию алюминотермического способа получения кальция последних лет [19, 21] касались, в основном, температурного интервала 1100...1200 °С. Опытнo-промышленные испытания алюминотермического способа на имеющемся оборудовании цеха дистилляции кальция из медно-кальциевого сплава показали, что извлечение кальция не может быть выше 60 % (теоретический максимум 65 %). Несмотря на относительно низкую стоимость исходного сырья (обоженная известь) этот показатель, с экономических позиций, представляется не оптимальным.

Повышение извлечения кальция при алюминотермическом восстановлении позволит снизить себестоимость металла и повысить рентабельность производства.

Во Франции, которая занимает незначительную нишу в мировом производстве кальция, проводятся работы в направлении повышения эффективности алюминотермического процесса. Используя установку с индукционным нагревом шихты, предлагается повысить температуру восстановления до 1350 °С [22]. Проведенные в России испытания показали, что при этих температурах удастся повысить извлечение кальция всего на несколько процентов.

В ООО Фирма «Вак ЭТО» [23] была разработана установка, позволяющая вести процесс алюминотермического восстановления при температурах до 1550 °С. В качестве нагревателя в этой установке был использован новый композитный углеродо-углеродистый материал (УУКМ). Было показано, что проведение процесса в такой печи при температуре (1480±20) °С и продолжительности процесса в течение 5 ч, позволяет повысить выход кальция до 71 % (теоретический максимум – 75 %).

Сравнительные данные показывают, что высокотемпературное восстановление оксида кальция выглядит экономически более привлекательным [24, 25].

Мировой кризис 2008–2009 гг. коснулся практически всех отраслей промышленности как за рубежом, так и в России. Из-за резкого в те годы падения спроса на автомобили упало производство стали, в связи с чем значительно уменьшился спрос со стороны предприятий черной металлургии – основных потребителей металлического кальция. С 2010 г. во многих отраслях промышленности наблюдалось некоторое оживление. По данным Агентства промышленной информации [13] прогнозировался некоторый рост производства кальция в мире.

Но сложная экономическая ситуация 2013–2014 гг. вероятно вновь снизит все показатели промышленного производства, что отражено на диаграмме (рис. 1.12).

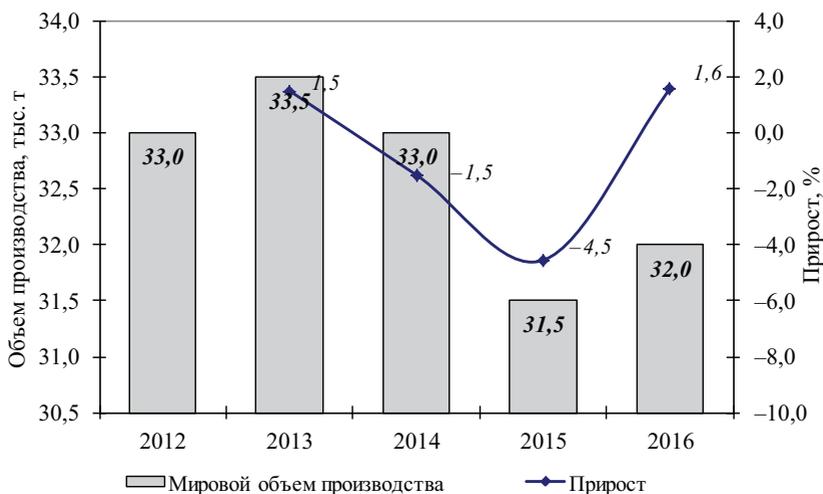


Рис. 1.12. Прогноз изменения объема мирового производства кальция и темпы прироста до 2016 г.

При намечаемой модернизации производства и инновационного развития РФ поставлена задача восстановления производство кальция, что позволит решить вопросы импортозамещения кальция из Китая и повысить конкурентную способность страны. Работы, проводимые в НИТУ «МИСиС» и ООО Фирма «Вак ЭТО», однозначно устанавливают приоритет высокотемпературного алюминотермического способа получения кальция на установках с резистивным способом нагрева.

В условиях существующих экономических и экологических реалий нашего времени разработка более дешевых материалов и экологически чистых технологических процессов представляется весьма актуальной задачей.

Глава 2. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КАЛЬЦИЯ И ЕГО СОЕДИНЕНИЙ

2.1. Физические свойства

20	Кальций
Ca	
40,078	
$4s^2$	

Кальций – элемент главной подгруппы второй группы, четвертого периода периодической системы химических элементов. Название элемента происходит от латинского *calx (calcis)* – известь, мягкий камень. Такое название было предложено английским химиком Хэмфри Дэви в 1808 г., кото-

рый электролитически выделил на платиновом катоде амальгаму кальция. Отогнав ртуть, ученый получил металл, названный кальцием (лат. *calcium*).

В Периодической системе элементов Д.И. Менделеева кальций входит в группу щелочноземельных металлов (подгруппа бериллия) и имеет среди них наиболее важное техническое значение. Атомы элементов подгруппы бериллия на внешнем электронном уровне имеют по два электрона. Отдавая электроны, щелочноземельные металлы проявляют в своих соединениях степень окисления +2. Это типичные металлы, которые имеют восстановительные свойства. С ростом порядкового номера металлические свойства закономерно возрастают. Некоторые свойства атомов этих элементов представлены в табл. 2.1 [27].

Таблица 2.1

Некоторые свойства атомов элементов подгруппы бериллия

Свойства	Be	Mg	Ca	Sr	Ba	Ra
Валентные электроны	$2s^2$	$3s^2$	$4s^2$	$5s^2$	$6s^2$	$7s^2$
Радиус атома, нм	0,113	0,160	0,197	0,215	0,221	0,235
Энергия ионизации атома $\text{Э} \rightarrow \text{Э}^{2+}$, эВ	27,53	26,68	17,98	16,72	15,21	15,43
Радиус иона Э^{2+} , нм	0,034	0,074	0,104	0,120	0,138	0,144
Относительная электроотрицательность	1,47	1,23	1,04	0,99	0,97	0,97

Атомные и молекулярные свойства кальция приведены в табл. 2.2.

Таблица 2.2

Атомные и молекулярные свойства кальция [27]

Параметр	Значение
Название (лат.), символ, атомный номер	Calcium (Ca) 20
Атомная масса, а.е.м	40,08
Атомный объем, м ³ /моль	26,20·10 ⁻⁶
Атомный радиус, нм	0,197
Ионный радиус, нм	0,104
Электроотрицательность	1,04
Кристаллическая решетка	ГЦК
Период решетки	$\alpha = 0,556$ нм
Энергия кристаллической решетки, мкДж/кмоль	194,1
Эффективное поперечное сечение захвата, м ²	0,44·10 ⁻²⁸
Работа выхода электронов, эВ	2,70...2,80
Плотность, г/см ³ , при: 20 °С	1,54
480 °С	1,52
865 °С (ж.)	1,365
Удельное электрическое сопротивление, мкОм·м при: 293 К	0,04
500 К	0,072
Нормальный электродный потенциал, В	-2,866
Потенциал ионизации в газообразном состоянии, кДж (В)	517,5 (5,36)
Ковалентный радиус, нм	0,133
Меядерное расстояние в молекуле, нм	0,268
Коэффициент вторичной электронной эмиссии	0,60

В табл. 2.3 приведены основные теплофизические свойства кальция.

Таблица 2.3

Основные теплофизические свойства кальция [28]

Свойство	Значение
Температура плавления, °С	852
Удельная теплота плавления, кДж/кг	216,39
Удельная теплота испарения при температуре кипения, кДж/кг	3830...4169
Температура нормального кипения (при $P = 0,1013$ МПа), °С	1484
Удельная теплота сублимации, кДж/кг	4405
Удельная теплоемкость, Дж/(кг·К)	624
Удельная теплоемкость жидкого кальция, Дж/(кг·К)	795,5
Теплопроводность, Вт/(мК) при: 273 К	98
273...373 К	125
Молярная энтропия при 298 К, Дж/(моль·К)	41,66

Свойство	Значение
Модуль упругости, ГПа	21...28
Поверхностное натяжение жидкого кальция при 850 °С, мН/м	420
Удельная электропроводность, м/(Ом·мм ²)	9,5
Удельное электросопротивление (тв.), Ом·мм ² /м	0,105
Удельное электросопротивление (ж.), Ом·мм ² /м	3,9·10 ⁻⁵
Коэффициент линейного расширения кальция (0...300 °С)	2,2·10 ⁻⁵
Электрохимический эквивалент кальция, г/(а·ч)	0,74745

Удельная теплоемкость кальция в зависимости от температуры приведена в табл. 2.4.

Таблица 2.4

Удельная теплоемкость кальция в зависимости от температуры

Температура, °С	-200	-100	0	100	200	400	500
Теплоемкость, Дж/(г·°С)	0,5051	0,5923	0,6271	0,6689	0,6994	0,8462	1,003

Изменение энергии Гиббса при $P = 1$ атм для различных процессов равно:

– для процесса отгонки $\text{Ca}_{(\text{ж})} \rightarrow \text{Ca}_{(\text{газ})}$ в интервале температур от 1233 до 1380 К

$$\Delta G^0 = 40\,600 + 1,2T \ln T + 0,76 \cdot 10^{-3} T^2 - 32,67T; \quad (2.1)$$

– для процесса модификации $\text{Ca}(\alpha) \rightarrow \text{Ca}(\beta)$

$$\Delta G^0 = -140 - 1,26 T \ln T + 0,134 \cdot 10^{-2} T^2 + 7,511T. \quad (2.2)$$

Определены изотопы: Ca^{40} , Ca^{42} , Ca^{43} , Ca^{44} , Ca^{46} , Ca^{48} . Имеются три аллотропические модификации кальция: α -модификация кубической структуры при температуре 300 °С переходит в β -модификацию (центрированный куб), которая при 450 °С переходит в γ -модификацию.

Так как все технологии получения элементарного кальция основываются на значительном давлении его паров, известно большое количество работ по их определению.

Критический анализ экспериментальных данных по определению давления паров кальция был выполнен в работах [1, 2, 28–31]. Отмечается расхождение в экспериментальных и расчетных данных по опре-

делению давления паров кальция. Это объясняется различной чистотой образцов кальция, имеющихся в распоряжении исследователей.

В работе [31] давление паров кальция исследовалось эффузионным методом. Для опытов был использован очищенный, дважды дистиллированный кальций. Измерения проводились при температурах 498...657 °С. На основе экспериментальных данных получено следующее уравнение:

$$\lg P = -\frac{8934 \pm 21}{T} + 8,421 \pm 0,019, \text{ мм рт. ст.} \quad (2.3)$$

Значения давления паров кальция при температурах выше температуры плавления приведены в табл. 2.5.

Таблица 2.5

Давление паров кальция в зависимости от температуры [28]

$T, \text{ К}$	$P, \text{ Па}$	$T, \text{ К}$	$P, \text{ Па}$	$T, \text{ К}$	$P, \text{ Па}$
500	$1,82 \cdot 10^{-8}$	1200	$6,06 \cdot 10^2$	2000	$3,39 \cdot 10^5$
750	$1,91 \cdot 10^{-2}$	1400	$5,95 \cdot 10^3$	2250	$9,49 \cdot 10^5$
1000	$2,26 \cdot 10$	1600	$13,25 \cdot 10^4$	2500	$21,61 \cdot 10^5$
1123	$2,05 \cdot 10^2$	1800	$1,204 \cdot 10^5$	–	–

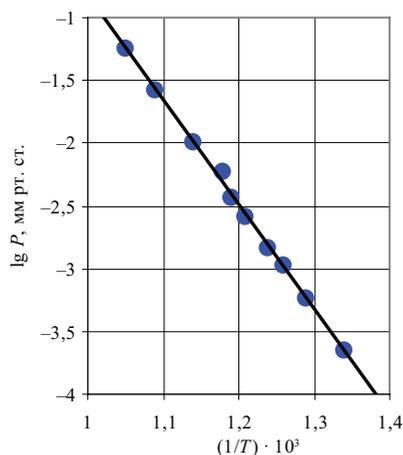


Рис. 2.1. Зависимость давления паров кальция от температуры в области ниже точки плавления

Зависимость давления паров кальция от температуры по данным [1] показана на рис. 2.1. В координатах $\frac{1}{T} - \lg P$ прямая соответствует уравнению

$$\lg P_{\text{ca}} = 7,790 - \frac{8524}{T}. \quad (2.4)$$

2.2. Механические свойства

Кальций – высокопластичный металл, поэтому его можно подвергать обработке давлением всех видов [28]. В интервале температур 200...460 °С он хорошо прессуется, прокатывается

ся в листы, куется. Из него можно легко получить проволоку и другие полуфабрикаты. Кальций хорошо обрабатывается резанием. На практике литой кальций на токарном станке легко превращается в стружку с последующим получением гранулированного товарного продукта.

Кальций представляет собой серебристо-белый металл. На рис. 2.2 представлены образцы металлического кальция в виде дистиллированного металла и слитка.

По своим свойствам металлический кальций не является конструкционным материалом, но его механические свойства хорошо изучены. В табл. 2.6 приведены свойства кальция после прокатки и отжига.



Рис. 2.2. Кальций металлический (дистиллированный – справа; слиток – слева)

Таблица 2.6

Свойства кальция после прокатки и отжига

Обработка	σ_B , МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	δ , %	ψ , %	НВ, МПа	HRB
Прокатка	115	86...90	7	36	170	42
Отжиг	48...50	37	51	58	130	36

Механические свойства дистиллированного кальция в зависимости от температуры приведены в табл. 2.7.

Таблица 2.7

Свойства дистиллированного кальция

t , °С	σ_B , МПа	δ , %	ψ , %	НВ, МПа
20	53,0	7,6	3	125
100	68,7	9,8	13	117
300	44,1	27	27	92
500	4,8	37	90	17
800	1,47	52	100	2,0

Модуль нормальной упругости в зависимости от чистоты определяется в диапазоне $E = 21...28$ ГПа. Зависимость нормальной упругости кальция от температуры после отжига представлена в табл. 2.8.

Модуль нормальной упругости в зависимости от температуры

$t, ^\circ\text{C}$	-180	0	200	400	600
$E, \text{ГПа}$	20,6	19,8	17,7	15,7	12,3

Сжимаемость кальция составляет величину $\chi = 5,92 \cdot 10^{-11} \text{ Па}^{-1}$. Поверхностное натяжение кальция при 850°C составляет $\sigma = 420 \text{ МН/м}$.

2.3. Химические свойства кальция

Кальций – типичный щелочноземельный металл. Химическая активность кальция ниже, чем всех других щелочноземельных металлов.

Активность любого металла определяется его положением в ряду стандартных электродных потенциалов. Чем выше в ряду напряжений находится металл, тем он химически более активен и тем больше его восстановительная способность. Кальций расположен слева от водорода (табл. 2.9) и является типичным электроотрицательным элементом.

Согласно обычной терминологии, кальций электроотрицателен по отношению к элементам, которые он замещает в растворе, и электроположителен к элементам, которые вытесняют его из раствора. В простых растворах кальций электроотрицателен по отношению ко всем основным и благородным металлам и электроположителен к щелочным металлам. Стандартный электродный потенциал пары $\text{Ca}^{2+}/\text{Ca}0$ $-2,866 \text{ В}$, поэтому он востребован в промышленности как восстановитель, раскислитель и десульфатизатор.

Кальций активно без воспламенения реагирует с водой, кислородом, хлором и другими активными элементами уже при обычных условиях.

При нагревании на воздухе или в кислороде кальций воспламеняется. С менее активными неметаллами (водородом, бором, углеродом, кремнием, азотом, фосфором и др.) кальций вступает во взаимодействие только при нагревании. Как правило, все реакции кальция протекают с большим выделением тепла, т.е. эти реакции – экзотермические. Во всех соединениях с неметаллами степень окисления кальция +2. Большинство из соединений кальция с неметаллами легко реагируют с водой. Ион Ca^{2+} бесцветен. При внесении в пламя растворимых солей кальция пламя окрашивается в кирпично-красный цвет.

Таблица 2.9

Электрохимический ряд напряжений металлов

Восстановленная форма	Окисленная форма	Стандартный электродный потенциал φ^0 , В (25 °С)
Li	Li ⁺	-3,045
K	K ⁺	-2,925
Rb	Rb ⁺	-2,924
Cs	Cs ⁺	-2,923
Ba	Ba ²⁺	-2,910
Sr	Sr ²⁺	-2,891
Ca	Ca ²⁺	-2,866
Na	Na ⁺	-2,714
Mg	Mg ²⁺	-2,363
Al	Al ³⁺	-1,663
Mn	Mn ²⁺	-1,179
Zn	Zn ²⁺	-0,763
Cr	Cr ³⁺	-0,744
Fe	Fe ²⁺	-0,440
Cd	Cd ²⁺	-0,403
Co	Co ²⁺	-0,277
Ni	Ni ²⁺	-0,250
Sn	Sn ²⁺	-0,136
Pb	Pb ²⁺	-0,126
Fe	Fe ³⁺	-0,037
H ₂	2H ⁺	0
Cu	Cu ²⁺	0,337
Cu	Cu ⁺	0,520
2Hg	Hg ₂ ²⁺	0,789
Ag	Ag ⁺	0,799
Hg	Hg ²⁺	0,850
Pt	Pt ²⁺	1,188

Так как кальций легко взаимодействует с кислородом, углекислым газом и влагой воздуха, его обычно хранят и транспортируют в закрытых контейнерах под защитой инертных газов.

На воздухе кальций при обычной температуре покрывается желтоватой пленкой, в которой наряду с нормальным оксидом (CaO) частично содержится также пероксид (CaO₂). Кальций разлагает воду с выделением водорода и образованием Ca(OH)₂; добавление соединений, растворяющих Ca(OH)₂, ускоряет разложение. В крепкой (65...66 %) серной кислоте кальций покрывается защитной пленкой CaSO₄, которая останавливает дальнейшее действие кислоты. Дымящая азотная кислота так же слабо действует на чистый кальций. Водные растворы минеральных кислот действуют различно: H₂SO₄ – слабо, HNO₃ – сильно, HCl – наиболее активно. В растворах соды ($d = 1,33 \text{ г/см}^3$) и крепких растворах NaOH коррозия кальция невелика.

В виду высокой активности кальций образует большое количество химических соединений. Многие из этих соединений востребованы и, в той или иной мере, используются в промышленности. Далее приводятся свойства основных соединений кальция, а в табл. 2.10 приведены их термодинамические данные при нормальных условиях.

Таблица 2.10

Термодинамические данные основных соединений кальция

Соединение	$-\Delta H$, кДж/моль	$-\Delta G$, кДж/моль	ΔS , Дж/моль
CaH ₂	188,7	149,8	42,0
CaO	635,1	603,5	38,1
Ca ₃ N ₂	458,2	368,6	105,0
Ca(OH) ₂	985,1	897,1	83,4
CaF ₂	1220,9	1168,5	68,5
CaCl ₂	795,9	749,4	108,4
CaS	476,98	471,93	56,61
CaSO ₄	1436,3	1323,9	106,7
Ca(NO ₃) ₂	938,8	743,5	193,3
Ca ₃ (PO ₄) ₂	4120,8	3885,0	236,0
CaC ₂	60,0	65,0	70,0
CaCO ₃	1206,8	1128,4	91,7

Гидрид кальция CaH₂. Белый кристаллический порошок с плотностью 1,9 г/см³ [1], 1,7 г/см³ [2]. Гидрид кальция кристаллизуется в орторомбической системе; параметры решетки: $a = 5,930$; $b = 6,838$; $c = 3,600$.

На рис. 2.3 приведена диаграмма состояния Ca–H [32].

Диаграмма состояния Ca–H [32, 33] построена по результатам исследований сплавов, изготовленных из кальция чистотой