

Перспективы использования карбонатных горных пород Пермского края для получения химически осажденного мела с заданными показателями качества

С.В. Леонтьев, М.Д. Галкина

Пермский национальный исследовательский политехнический университет

Аннотация: На территории Пермского края расположено большое количество залежей карбонатных горных пород. Их применение в различных отраслях промышленности ограничено из-за высокого количества примесей, поэтому для расширения области применения местных карбонатных горных пород предлагается использовать химические методы получения осажденного мела, которые были рассмотрены в статье. Наиболее рациональным представляется использование метода карбонизации гидроксида кальция углекислым газом. Реализация данного метода возможна на заводах по производству товарной извести, что позволит не только решить важную экологическую проблему выброса углекислого газа на подобного рода производствах, но и даст возможность расширить рынок сбыта высококачественного карбоната кальция, востребованного различными отраслями промышленности.

Ключевые слова: карбонат кальция, химически осажденный мел, известь, оксид кальция, гидроксид кальция, углекислый газ, карбонизация, товарная известь.

Территория Пермского края богата залежами полезных ископаемых. Рельеф края сформировался при образовании Уральских гор около 250 миллионов лет назад, а также в процессе накопления осадочных горных пород в результате обмеления древнего Пермского моря [1]. На территории Пермского края располагается большое количество залежей осадочных горных пород, таких как: калийные, магниевые, натриевые соли, гипс и ангидрит, карбонатные породы и другие.

Широкое применение в качестве сырья в различных отраслях народного хозяйства получили карбонатные горные породы. Наиболее распространенными карбонатными горными породами являются: известняки, доломиты, сидериты, магнезиты, содержание карбоната кальция в них может варьироваться в среднем от 33,6 до 90%. Помимо карбоната кальция в составе таких горных пород присутствует и карбонат магния, его содержание находится в диапазоне от 1,9 до 43,95% [1]. Помимо этих двух главных для карбонатных пород компонентов, в их составе также присутствуют и

примеси. К последним можно отнести различные оксиды трех- и двухвалентных металлов, содержащихся в глине, песок и др.

Природный или очищенный от примесей карбонат кальция может использоваться в таких отраслях промышленности, как [2]:

- химическая (в качестве компонента для производства соды, при изготовлении бытовой химии и пр.);
- строительная (при получении извести, как крупный заполнитель в бетонных смесях, в качестве товарного щебня и пр.);
- стекольная (карбонат кальция выступает как один из главных компонентов при изготовлении стекла и изделий на его основе);
- лакокрасочная (является важной частью красящего пигмента, а также используется в качестве наполнителя);
- металлургическая (в качестве флюса при выплавке металлов);
- пищевая (как добавка-краситель, улучшающая товарный вид; регулятор кислотности; разрыхлитель, продляющий срок хранения продукции);
- бумажная (как отбеливающий компонент при изготовлении мелованной бумаги, картона);
- резинотехническая (служит в качестве наполнителя и красителя).

Также карбонат кальция применяется в сельском хозяйстве (используется для укрепления корней и восстановления кислотно-щелочного баланса почвы) [2]; в медицине (добавляется в ряд медицинских препаратов как антацид и как минеральная добавка [3]).

Для каждого отдельно взятого производства имеются свои требования к показателям качества карбонатного сырья. Так, например, для предприятий бумажной промышленности, значительное количество которых расположено на территории Пермского края, одним из важнейших показателей качества, предъявляемым к карбонату кальция, является степень его белизны.

Показатель белизны должен быть не ниже 70% [4]. Помимо этого для механического удержания наполнителей первостепенное значение имеют степень дисперсности, размер и форма частиц. Лучшей удерживаемостью (без применения вспомогательных средств) обладают наполнители с чешуйчатой или игольчатой формой зерна. Оптимальный размер частиц наполнителя должен находиться в диапазоне от 0,3 до 0,4 мкм, т.е. равен примерно половине длины световой волны. При таком размере минеральные частицы наполнителя обладают максимальным коэффициентом рассеивания и отражения света [4].

Расширить области применения карбонатных горных пород месторождений Пермского края не позволяют высокие требования к качеству сырья: наиболее востребованным и универсальным продуктом является карбонат кальция, содержащий минимальное количество примесей и характеризующийся повышенной степенью белизны. Так, например, целлюлозно-бумажные комбинаты Пермского края вынуждены закупать карбонатное сырье, используемое в качестве наполнителя, в других регионах или за рубежом, что отражается на стоимости готового продукта. В целлюлозно-бумажной промышленности используется либо природный особо белый тонкоизмельченный карбонат кальция, либо чистый карбонат кальция, полученный в результате протекания различных химических реакций [4].

Применение местной сырьевой базы карбонатов кальция в целлюлозно-бумажной промышленности возможно только после многостадийной переработки исходного сырья. Так использование химических способов позволяет получать особо чистый карбонат кальция с заданными размером и формой частиц [5].

В настоящее время существуют следующие химические способы получения осажденного мела из карбонатных горных пород:

1) Карбонизационный способ [6, 7]. Осуществляется обжиг карбонатного сырья до оксида кальция CaO с последующей гидратацией в воде Ca(OH)_2 и карбонизацией углекислым газом CO_2 . Основные реакции описаны ниже:



$\text{Ca(OH)}_2 + \text{CO}_2 = \text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ – карбонизация гидроксида кальция углекислым газом, отделение осадка от раствора и сушка готового продукта.

2) Способ с использованием нитрата аммония [8-10]. Выполняется обжиг карбонатных пород с получением оксида кальция CaO и углекислого газа CO_2 . Последующая гидратация происходит в присутствии нитрата аммония NH_4NO_3 , в результате чего получают растворы нитрата кальция $\text{Ca(NO}_3)_2$ и гидроксида аммония NH_4OH . Растворы очищают, фильтруют от примесей нерастворимых веществ. Для последующего использования гидроксид аммония разлагают на воду и аммиак посредством нагревания. Аммиак NH_3 и углекислый газ CO_2 , полученный со стадии обжига известняка, улавливают водой для получения карбоната аммония $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$. Этим раствором обрабатывают очищенный нитрат кальция $\text{Ca(NO}_3)_2$, в результате чего осаждается чистый карбонат кальция CaCO_3 , который отделяют от раствора и сушат. Основные химические реакции, характерные для данного способа, описаны ниже:



$\text{Ca(OH)}_2 + \text{NH}_4\text{NO}_3 = \text{Ca(NO}_3)_2 + \text{NH}_4\text{OH}$ – получение нитрата кальция $\text{Ca(NO}_3)_2$ и гидроксида аммония NH_4OH , их последующая очистка и фильтрация от примесей;

$\text{NH}_4\text{OH} = \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$ – отгонка аммиака NH_3 посредством термического разложения гидроксида аммония NH_4OH ;

$H_2O + NH_3 + CO_2 = (NH_4)_2CO_3$ – улавливание аммиака NH_3 и диоксида углерода CO_2 водой;

$Ca(NO_3)_2 + (NH_4)_2CO_3 = CaCO_3 + NH_4NO_3$ – получение карбоната кальция, отделение осадка от раствора и сушка готового продукта.

К достоинствам первого метода можно отнести недорогое сырье в виде природных карбонатов кальция, а также возможность карбонизации гидроксида кальция отходящими печными газами, полученными в процессе обжига исходных карбонатных горных пород.

Используя данный способ, возможно получить качественный продукт с содержанием карбоната кальция в пределах 95-98,5%, имеющий заданные форму и размер частиц. К недостаткам первого метода можно отнести большое количество примесей и высокие энергозатраты на обжиг карбоната кальция. Однако такой метод наиболее целесообразно внедрять на заводах, специализирующихся на производстве товарной извести.

По второму методу можно получить сырье с высоким содержанием карбоната кальция. Данную технологию целесообразнее использовать на предприятиях, чей производственный цикл включает получение и переработку нитрата аммония.

Анализ технологических особенностей получения химически осажденного карбоната кальция из горных пород по вышеперечисленным способам позволяет сделать вывод о том, что используя местную сырьевую базу можно получать высококачественный продукт с заданными показателями качества, а именно:

- размеры частиц (от 0,01 мкм до 300 мкм);
 - форму частиц (цепочечная, сферическая, кубическая, веретенообразная, ромбовидная, призматическая, пластинчатая);
 - кристаллическую структуру (кальцит, арагонит, ватерит);
 - величину удельной поверхности (от 1 до 120 м²/г);
-

- белизну (от 93% и выше);
- содержание CaCO_3 (от 95% и выше).

Управлять получением карбоната кальция с заданными свойствами возможно за счёт регулирования температуры, давления; способом подачи и концентрацией реагентов химической реакции; скоростью создания пересыщения; введением различных модифицирующих добавок [5].

В зависимости от области применения готового продукта определяется перечень необходимых (требуемых) показателей качества, обеспечить которые возможно за счёт создания определенных условий карбонизации.

В свою очередь, реализовать технологический процесс производства химически осажденного мела наиболее рационально на предприятии, специализирующемся на выпуске товарной извести, что объясняется наличием необходимых компонентов для получения химически осажденного карбоната кальция: очищенный углекислый газ, полученный при разложении природных известняков, а также гидроксид кальция.

Также реализация технологии получения химически осажденного карбоната кальция на заводе, специализирующемся на производстве товарной извести, позволит не только решить важную экологическую проблему выброса углекислого газа, за счёт его включения в новый производственный цикл, но также позволит расширить рынок сбыта высококачественного карбоната кальция, востребованного различными отраслями промышленности во многих регионах страны.

При этом внедрение предлагаемой технологии не потребует больших капитальных вложений и переоснащения существующего производства. Реализация технологии химического осаждения карбоната кальция предполагает дополнительную очистку отходящих от печных установок газов, а также гашение оксида кальция в специальных аппаратах – гидрататорах периодического или непрерывного действия. В гидрататорах при

соприкосновении извести с водой с одновременным интенсивным перемешиванием всей массы начинается быстрая гидратация, происходящая сначала с поверхности зерен [11]. В результате гидратации полученная суспензия известкового молока $\text{Ca}(\text{OH})_2$ отправляется на очистку и фильтрацию на виброситах.

Далее производится пропускание углекислого газа CO_2 через слой известкового молока $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Для этих целей используют барботажные установки колонны, в которых осуществляется принцип противотока газа и жидкости на тарелке [12]. Классическая колонна представляет собой вертикальный цилиндр, внутри которого располагаются контактные устройства – насадки или тарелки. В них в верхнюю часть заливается раствор $\text{Ca}(\text{OH})_2$, который под действием силы тяжести просачивается через отверстия в тарелке. Снизу подается диоксид углерода, который был получен на этапе очистки газов, поступающих из печи обжига извести. Гидроксид кальция, реагируя с углекислым газом, карбонизируется и впоследствии сливается с нижней части колонны. Газ удаляется с ее верхней части.

После этого этапа полученная суспензия карбоната кальция отправляется на очистку на виброситах и фильтрацию на вакуум-фильтрах до меловой пасты. Далее происходит сушка меловой пасты на сетчатой ленте. После сушки следует этап измельчения до требуемого размера частиц, фракционирование и фасовка готовой продукции. Полученный готовый продукт классифицируют в зависимости от сорта.

Исходя из всего вышесказанного, можно сделать вывод, что на территории Пермского края имеется значительное количество месторождений карбонатных горных пород, применение которых в различных отраслях промышленности сдерживает их значительная загрязненность примесями (магнезит, глина, кремнеземистые компоненты и пр.). Существенно расширить область применения местной сырьевой базы

возможно за счет реализации технологии по производству химически осажденного высококачественного мела с заданными показателями качества. Наиболее целесообразным является внедрение технологии карбонизации гидроксида кальция на предприятиях, специализирующихся на выпуске товарной извести, что не только решит важную экологическую проблему выброса углекислого газа на подобного рода производствах, но и позволит расширить рынок сбыта высококачественного карбоната кальция, востребованного различными отраслями промышленности во многих регионах страны.

Литература

1. Ибламинов Р.Г., Алванян А.К. Региональная минерагения общераспространенных полезных ископаемых (на примере Пермского края). Пермь: Перм. гос. нац. исслед. ун-т., 2008. 120 с.
2. Где используют карбонат кальция? // Система оптиум. URL: systopt.com.ua/ru/article-gde-yspolzuyut-karbonat-kalcyua (дата обращения: 12.12.2020).
3. Кальция карбонат (углекислый кальций) // Гастроскан. URL: [gastroscan.ru/handbook/144/6190#:~:text=calcium%20carbonate\)%2C%20CaCO3%20%E2%80%94,%D0%A1%D0%BE%D0%B4%D0%B5%D1%80%D0%B6%D0%B8%D1%82%2040%20%25%20%D0%BA%D0%B0%D0%BB%D1%8C%D1%86%D0%B8%D1%8F](http://gastroscan.ru/handbook/144/6190#:~:text=calcium%20carbonate)%2C%20CaCO3%20%E2%80%94,%D0%A1%D0%BE%D0%B4%D0%B5%D1%80%D0%B6%D0%B8%D1%82%2040%20%25%20%D0%BA%D0%B0%D0%BB%D1%8C%D1%86%D0%B8%D1%8F). (Дата обращения: 25.12.2020).
4. Иванов С.Н. Технология бумаги. 3 изд. М.: Школа бумаги, 2006. 696 с.
5. Кобелева А.Р. Технология получения карбоната кальция с заданными свойствами: дис. канд. тех. наук: 05.17.01. Пермь, 2006. 130 с.
6. Патент 2019107243. Российская Федерация, МПК C01F 11/18. Получение химически осажденного мела: № 2019107243: заявл. 14.03.2019: опубл. 23.12.2019 / Олискевич В.В., Князев М.Ю., Талаловская Н.М., Царюнов А.В., Никоноров П.Г., Севостьянов В.П.

7. Патент 2000105468/12. Российская Федерация, МПК C01F 11/18. Получение химически осажденного мела: № 2000105468/12: заявл. 07.03.2000: опубл. 27.09.2000 / Дружбин Г.А., Карапира Н.И., Кузнецов И.О., Чудновцев В.И.
8. Evropatent 0 812 300 B1, C01F11/18. The method of deposition of calcium carbonate /James Ian Ramsay, 02.12.1998
9. Patent GB 96/00488, C01F11/18. The method of deposition of calcium carbonate /James Ian Ramsay, 19.08.1998
10. Patent GB 441.223, C01F11/18. Improving the production of precipitated calcium carbonate/Joseph Guillissen; UNION CHIMIQUE BELGE, 15.01.1936
11. Бутт Ю.М. Химическая технология вяжущих материалов/: Учеб.- М.: Высш. шк., 1980. 472 с.
12. Лаптева Е.А., Лаптев А.Г. Гидродинамика барботажных аппаратов. Казань: Центр инновационных технологий, 2007. 190 с.

References

1. Iblaminov R.G., Alvanjan A.K. Regional'naja mineragenija obshherasprostranennyh poleznyh iskopaemyh (na primere Permskogo kraja) [Regional mineralogy of widespread minerals (on the example of the Perm Region)]. Perm': PNRPU, 2008. 120 p.
2. Gde ispol'zujut karbonat kal'cija? [Where is calcium carbonate used?] Sistema optium URL: systopt.com.ua/ru/article-gde-yspolzuyut-karbonat-kalcyua. (Accessed 12 December 2020).
3. Kal'cija karbonat (uglekislyj kal'cij) [Calcium carbonate]. Gastroscan URL: [gastroscan.ru/handbook/144/6190#:~:text=calcium%20carbonate\)%2C%20CaCO3%20%E2%80%94,%D0%A1%D0%BE%D0%B4%D0%B5%D1%80%D0%B6%D0%B8%D1%82%2040%20%25%20%D0%BA%D0%B0%D0%BB%D1%8C%D1%86%D0%B8%D1%8F](http://gastroscan.ru/handbook/144/6190#:~:text=calcium%20carbonate)%2C%20CaCO3%20%E2%80%94,%D0%A1%D0%BE%D0%B4%D0%B5%D1%80%D0%B6%D0%B8%D1%82%2040%20%25%20%D0%BA%D0%B0%D0%BB%D1%8C%D1%86%D0%B8%D1%8F). (Accessed 25 December 2020).

4. Ivanov S.N. Tehnologija bumagi [Paper technology]. M.: Paper School, 2006. 696 p.
5. Kobeleva A.R. Tehnologija poluchenija karbonata kal'cija s zadannymi svojstvami. PhD. Diss. [Technology for production of calcium carbonate with prescribed properties. PhD. Diss.]. Perm', 2006. 130 p.
6. Olishevich V.V., Knjazev M.Ju., Talalovskaja N.M., Carjunov A.V., Nikonorov P.G., Sevost'janov V.P. Poluchenie himicheski osazhdennogo mela [Method of production of chemically precipitated chalk]. Patent RF, № 2019107243, 2019.
7. Druzbin G.A., Karapira N.I., Kuznecov I.O., Chudnovcev V.I. Poluchenie himicheski osazhdennogo mela [Method of production of chemically precipitated chalk]. Patent RF, no. 2000105468/12, 2000.
8. Evropatent 0 812 300 B1, C01F11/18. The method of deposition of calcium carbonate /James Ian Ramsay, 02.12.1998
9. Patent GB 96/00488, C01F11/18. The method of deposition of calcium carbonate /James Ian Ramsay, 19.08.1998
10. Patent GB 441.223, C01F11/18. Improving the production of precipitated calcium carbonate/Joseph Guillissen; UNION CHIMIQUE BELGE, 15.01.1936
11. Butt Ju. M. Himicheskaja tehnologija vjazhushhijh materialov [Chemical technology of binders]. M.: Higher school, 1980, 472 p.
12. Lapteva E.A., Laptev A.G. Gidrodinamika barbotazhnyh apparatov [Hydrodynamics of barbotage apparatuses]. Kazan': Center for innovative technology, 2007. 190 p.