

# ХИМИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ

Коледаева Т. А., аспирант  
Барбаныгрэ В. Д., д-р техн. наук, проф.  
Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова

## ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В СИСТЕМЕ $\text{CaCO}_3\text{-LiF}$

xtsm@intbel.ru

Установлено, что в системе  $\text{CaCO}_3\text{-LiF}$  при нагревании в открытом пространстве происходит взаимодействие фтористого лития с карбонатом кальция, продукт реакции  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  образует с  $\text{CaCO}_3$  двухкомпонентный твёрдый раствор состава  $2\text{CaCO}_3\cdot\text{Li}_2\text{CO}_3$ , который плавится при  $650^\circ\text{C}$  и способен принять один моль  $\text{LiF}$  с формированием кальцийлитийфторкарбонатного твёрдого раствора состава  $2\text{CaCO}_3\cdot\text{Li}_2\text{CO}_3\cdot\text{LiF}$ , имеющего рентгенометрическую характеристику кальцита, пикнометрическую плотность  $3300 \text{ кг/м}^3$  и температуру плавления  $570^\circ\text{C}$ .

После разложения карбонатных фаз ( $850\text{-}950^\circ\text{C}$ ) изменяется кислотно-основное соотношение в системе и протекает реакция  $\text{Li}_2\text{O} + \text{CaF}_2 \rightarrow 2\text{LiF} + \text{CaO}$ . Вместе с этим диссоциация  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  проходит медленно, что способствует сохранению двух легкоплавких соединений (карбоната и фторида лития) в температурном интервале  $950\text{-}1100^\circ\text{C}$ .

**Ключевые слова:** твёрдый раствор, карбонат кальция, фторид лития, карбонат лития, обменная реакция, портландцементный клинкер.

Одна из проблем, которая постоянно занимает внимание исследователей и практиков – это снижение энергетических затрат при производстве цемента. Наиболее энергоёмким в производстве портландцемента является процесс обжига клинкера. Этот факт служит основой для различных исследований, в которых изучается возможность получения клинкера при температурах значительно ниже  $1400^\circ\text{C}$ . Особое место среди способов снижения температуры обжига занимает применение минерализаторов – веществ, способствующих ускорению реакций образования минералов клинкера. Применение фтористых, как наиболее распространённых минерализаторов, приводит к изменению минералогического состава клинкера, увеличению содержания трёхкальциевого силиката. Такие добавки повышают активность портландцементного клинкера и снижают температуру клинкерообразования на  $100\text{-}150^\circ\text{C}$  [1-6]. Однако, и в настоящее время представляют научный и практический интерес исследования, связанные с более значительным понижением температуры обжига клинкера.

Карбонат кальция является основным компонентом цементной сырьевой смеси, его количество в ней составляет около 70%. От того, каким образом действует фторид лития на этот компонент, во многом зависит ход процесса образования портландцементного клинкера. Поэтому особого внимания заслуживает реакция добавки с  $\text{CaCO}_3$ . Соединения лития в цементном производстве не используются, что подтверждается ограниченным числом опублико-

ванных работ, рассматривающих их влияние на свойства цемента [7-10]. При изучении влияния различного количества  $\text{LiF}$  (до 4 моль) на  $\text{CaCO}_3$  были установлены следующие закономерности: изменения в смеси в виде повышения кажущейся плотности начинаются при достаточно низкой температуре – около  $150^\circ\text{C}$  (рис. 1). С повышением температуры происходит заметный рост максимумов карбоната кальция – для  $d, \text{Å}$  3,043 на 50% (рис. 2-а). При  $570^\circ\text{C}$  образуется жидкая фаза (рис. 1-а, 1-б), к  $600^\circ\text{C}$  появляется  $\text{CaF}_2$  (рис. 2-в), что свидетельствует об обменной реакции между исходными компонентами (начало реакции  $\sim 450^\circ\text{C}$ ), причём это взаимодействие практически полностью завершается (при условии отсутствия в системе карбоната лития) при мольном соотношении  $\text{CaCO}_3\text{:LiF}=1\text{:}2$ . Разложение кальцита начинается в интервале температур ниже  $700\text{-}750^\circ\text{C}$  (рис. 2-в), а завершается выше  $900^\circ\text{C}$  (рис. 2-б).

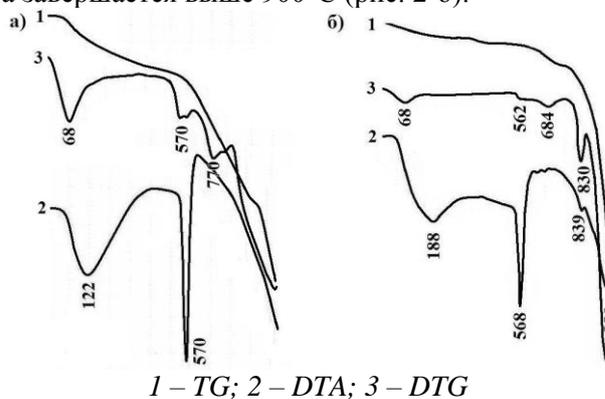


Рис. 1. Результаты термического анализа:  
а) смеси  $\text{CaCO}_3+2\text{LiF}$  (1:2 моль)  
б) смеси  $\text{CaCO}_3+4\text{LiF}$  (1:4 моль)

На протяжении всех экспериментов не обнаружено пиков  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ , образование которого должно было произойти в результате обменной реакции, поэтому проводили специальные исследования по его взаимодействию с карбона-

том кальция при мольных соотношениях  $\text{CaCO}_3:\text{Li}_2\text{CO}_3$  1:2; 1:1; 2:1. Наибольший интерес вызвали данные, полученные при обжиге состава с соотношением  $\text{CaCO}_3:\text{Li}_2\text{CO}_3=2:1$  моль (рис. 3-а).

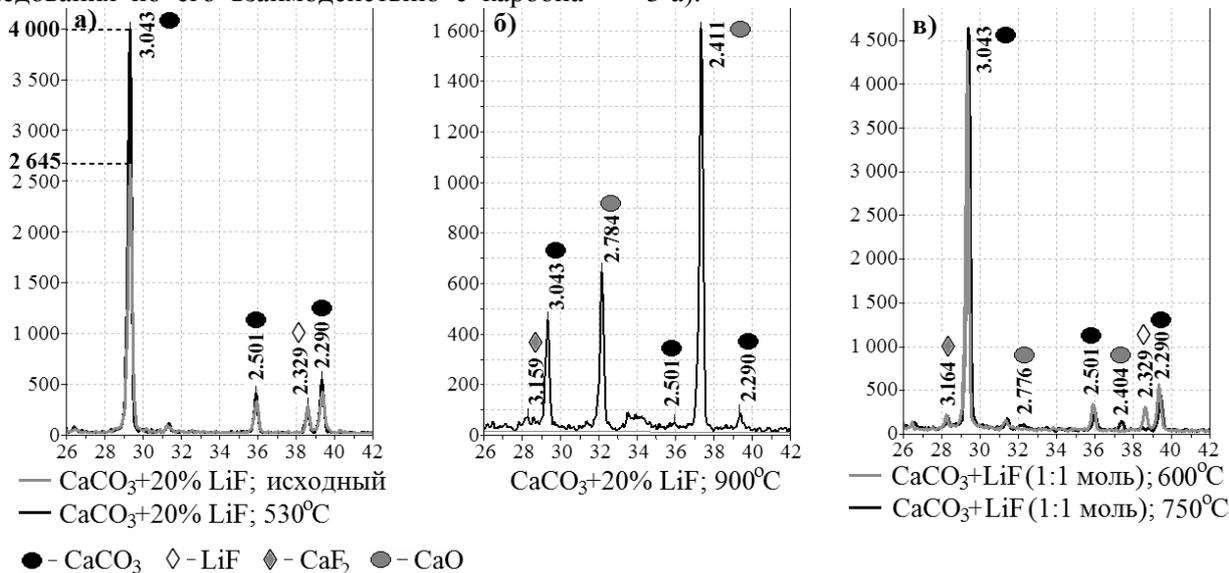


Рис. 2. Взаимодействие  $\text{CaCO}_3$  с  $\text{LiF}$

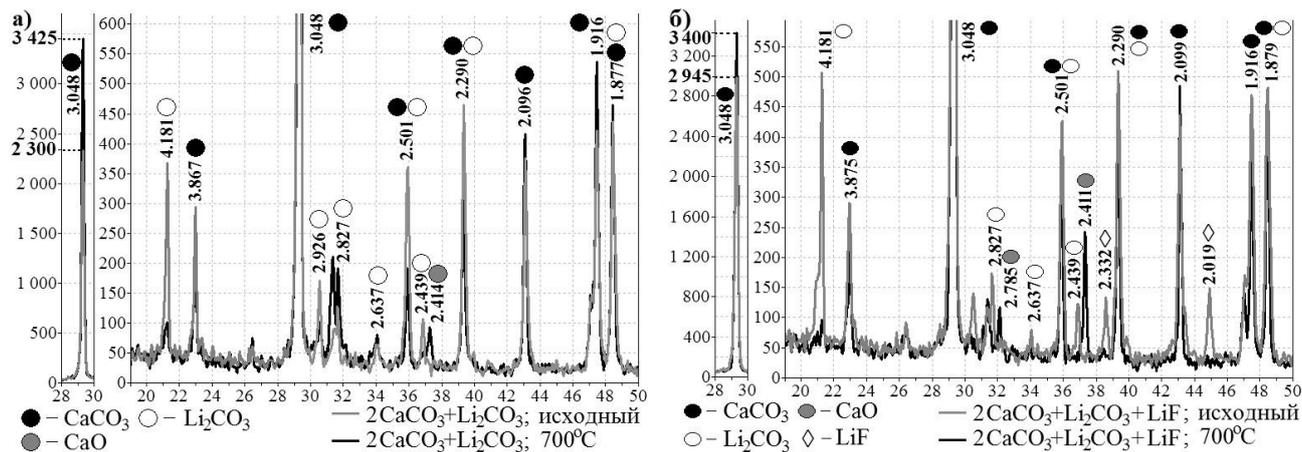


Рис. 3. Образование твёрдого раствора в смеси:  
а)  $2\text{CaCO}_3+\text{Li}_2\text{CO}_3$  (2:1 моль); б)  $2\text{CaCO}_3+\text{Li}_2\text{CO}_3+\text{LiF}$  (2:1:1 моль)

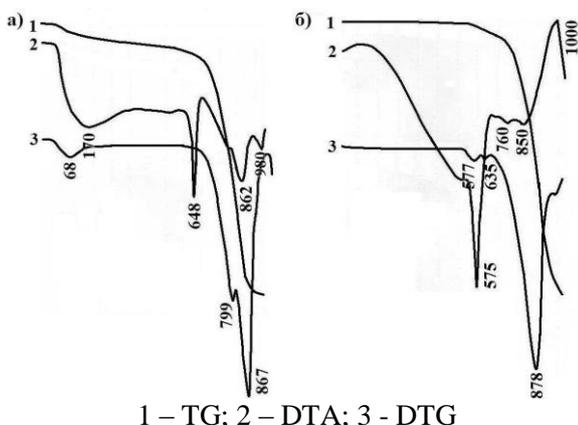


Рис. 4. Результаты термического анализа:  
а) смеси  $2\text{CaCO}_3+\text{Li}_2\text{CO}_3$ ;  
б) смеси  $2\text{CaCO}_3+\text{Li}_2\text{CO}_3+\text{LiF}$

После термической обработки при  $700^\circ\text{C}$  наблюдается снижение высоты линий карбоната лития и значительное увеличение интенсивности пиков карбоната кальция, что особенно заметно для  $d, \text{Å}$ : 3,048 (с 2300 имп/сек до 3425 имп/сек). Новых максимумов не обнаружено. Дифференциальный термический анализ показал (рис. 4-а), что в данном температурном интервале потеря массы незначительна, что, в совокупности с результатами РФА, позволяет сделать вывод об образовании твёрдого раствора  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  в  $\text{CaCO}_3$ , что объясняет отсутствие линий карбоната лития при обжиге карбоната кальция с фторидом лития.

Дополнительно в продукт обжига  $2\text{CaCO}_3+\text{Li}_2\text{CO}_3$  ( $t_{\text{обжига}}=700^\circ\text{C}$ ) был добавлен 1 моль фторида лития. Смесь подвергалась по-

вторному обжигу при 700°C. Установлено, что максимальные линии по-прежнему принадлежат карбонату кальция, а остальные пики свидетельствуют о наличии незначительного количества свободного CaO и карбоната лития. Линии фторида лития имеют крайне невысокую интенсивность, что может свидетельствовать о том, что и это соединение вошло в решётку карбоната кальция.

Для уточнения полученных результатов опыт был воспроизведен ещё раз с той лишь разницей, что карбонат и фторид лития вводились в необожжённый CaCO<sub>3</sub>. Полученная шихта обжигалась постепенным нагревом до 700°C с изотермической выдержкой 20 минут (рис. 3-б).

Подтверждается, что линии LiF и Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> практически исчезли, вместе с этим интенсивность пиков карбоната кальция увеличилась. Также присутствует незначительное количество свободного оксида кальция. Новых соединений нет. Потеря массы до начала декарбонизации (до 700°C) незначительна (рис. 4-б), т.е. происходит образование твёрдого раствора 2CaCO<sub>3</sub>·Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>·LiF. Установлено, что при разложении трёхкомпонентного твёрдого раствора происходит выделение фаз, которые входили в решётку кальцита.

Была определена плотность продукта обжига, полученного из смеси 2CaCO<sub>3</sub>+Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>+LiF после термической обработки при 400°C и 700°C. В первом случае найдена кажущаяся плотность по диаметру, высоте и массе таблетки – 1680 кг/м<sup>3</sup> (до обжига

1550 кг/м<sup>3</sup>), т.е. заметное взаимодействие между исходными компонентами происходит при невысоких температурах. Плотность материала, полученного при температуре 700°C, определялась пикнометрическим методом и составила 3300 кг/м<sup>3</sup>, для сравнения плотность кальцита равна 2710 кг/м<sup>3</sup>. Таким образом, происходит существенное уплотнение решётки карбоната кальция, вследствие внедрения в неё дополнительных ионов лития и фтора, что подтверждает образование твёрдого раствора.

Для описания структуры полученного твёрдого раствора в системе CaCO<sub>3</sub>-Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-LiF за основу была взята структура кальцита CaCO<sub>3</sub> (рис. 5-а). Кальцитовая структура – это гексагональная упаковка с элементарной ячейкой, состоящей из восемнадцати молекул CaCO<sub>3</sub> и имеющей форму шестигранной призмы. Внутри элементарной ячейки находятся группы CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>. Атомы кислорода располагаются в вершинах треугольника, плоскость которого перпендикулярна тройной оси. Каждая группа CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> окружена шестью атомами кальция.

Если бы литий создавал свою плоскость и располагался как магний в доломите CaMg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (рис. 5-б), решётку которого можно получить из структуры кальцита, если атомы Ca в четырёх горизонтальных слоях заменить на атомы Mg, то на рентгенограммах были бы видны дополнительные отражения. Поскольку их нет, можно полагать, что литий находится в плоскости кальция, замещая его либо внедряясь между атомами (рис. 5-в).

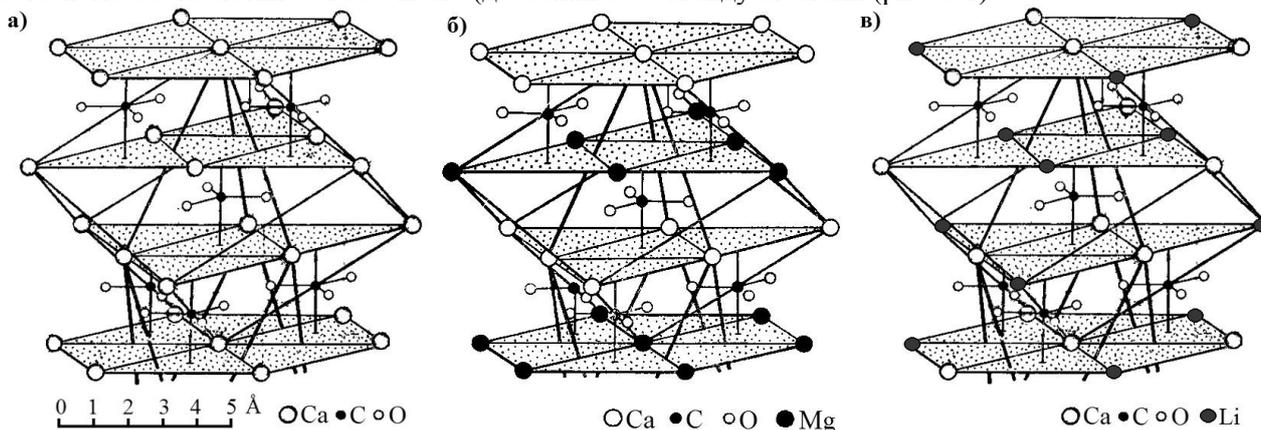


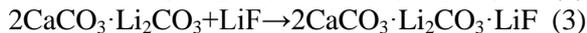
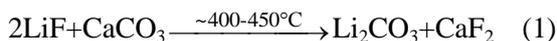
Рис. 5. Структура:

а) кальцита CaCO<sub>3</sub>; б) доломита CaMg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>; в) твёрдого раствора 2CaCO<sub>3</sub>·Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>·LiF

Были исследованы взаимодействия в системе 2CaCO<sub>3</sub>-Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-0,5CaF<sub>2</sub> (2:1:0,5 моль) в температурном интервале 950-1100°C и установлено, что после удаления CO<sub>2</sub> при разложении карбонатов изменяются кислотно-основные соотношения и протекает реакция Li<sub>2</sub>O+CaF<sub>2</sub>→2LiF+CaO. Вместе с этим из литературных данных известно и экспериментально

(ДТА и РФА) подтверждено, что диссоциация Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> проходит медленно, что способствует сохранению двух легкоплавких соединений (карбоната и фторида лития) в этом температурном интервале.

Таким образом, установлены ранее неизвестные взаимодействия в системе CaCO<sub>3</sub>-LiF при нагревании:



При температуре около 400°C начинается обменная реакция (1) между исходными компонентами. Результатом реакции (2) является литийкальцийкарбонатный твёрдый раствор, который может принять в свой состав 1 моль LiF, согласно реакции (3) и образовать сложный литийкальцийфторкарбонатный твёрдый раствор, имеющий рентгенометрическую характеристику кальцита, пикнометрическую плотность 3300 кг/м<sup>3</sup> и температуру плавления 570°C. При удалении из системы CO<sub>2</sub> (>950°C) в результате изменения кислотно-основного соотношения протекает реакция (4) и сохраняется расплав на основе легкоплавких LiF и Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.

Применительно к цементному производству описанные взаимодействия активизируют синтез клинкера. Это выражается в формировании двухкальциевого и трёхкальциевого силикатов на основе расплава кальцийлитийфторкарбонатной фазы и её последующих превращений, таким образом, что к 1100°C клинкерообразование завершается. Значительное снижение температуры обжига ( $\Delta t = 350^\circ\text{C}$ ), осуществлённое на обычных природных сырьевых материалах, при обычной степени их измельчения, обусловлено исключительно влиянием добавки LiF.

## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Никифоров, Ю.В. Интенсификация процессов спекания клинкера / Ю.В. Никифоров, М.Б. Сватовская, М.С. Цинципер, Ю.А. Милованов // Цемент. – 1983. – №8. – С. 5-6.
2. Волконский, Б.В. Влияние фторсодержащих минерализаторов на процесс клинкерообразования / Б.В. Волконский, М.В. Коугия, М.С. Жмодикова // Цемент. – 1971. – №9. – С. 13-15.
3. Лугинина, И.Г. Механизм действия минерализаторов и клинкерообразование цементной сырьевой смеси: Курс лекций / И.Г. Лугинина // – М., 1978. – 74с.
4. Власова, М.Т. Галогенсодержащие сверхбыстротвердеющие портландцементы / М.Т. Власова // Цемент. – 1977. – № 4 – С. 13-15.
5. Нэруй, Г. Клинкерообразование в присутствии фтор-сульфатных минерализаторов / Г. Нэруй, А.П. Осокин, Е.Н. Потапова // Наука и технология силикатных материалов – настоящее и будущее: тр. международной научно-практической конференции. – М.: Изд-во «Информатизация образования», 2003. – Т. IV. – С. 182-186.
6. Торопов, Н.А. Химия силикатов и окислов. Избранные труды / Н.А. Торопов // – Л.: Изд-во «Наука», 1974. – 440 с.
7. Влияние добавки LiCl на процессы гидратации глинозёмистого цемента // Техническая информация: цементная промышленность. – М.: ВНИИЭСМ, 1965. – С. 33-37.
8. Diamond, S. Unique response of LiNO<sub>3</sub> as an alkali-silica reaction-prevention admixture / S. Diamond // Cement and Concrete Research. – Vol. 29. – 1999. – P. 1271-1275.
9. Ping, Gu. Lithium salt-based additives for early strength-enhancement of ordinary Portland cement–high alumina cement paste / Gu Ping, J.J. Beaudoin // Journal of Materials Science Letters. – Vol. 16. – 1997. – P. 696-698.
10. Wang, H. Effective use of lithium-based admixtures for set control of cementitious systems / H. Wang, K. Eubanks, B. Fitch, C. Manisero, F. Marin // International conference on superplasticizers and other chemical admixtures in concrete. – Vol. 173. – 1997. – P. 893-908.