

СИНТЕЗ ФТОРИДА КАЛЬЦИЯ ПО СУХОМУ СПОСОБУ ИЗ КАРБОНАТА КАЛЬЦИЯ И ФТОРИДА АММОНИЯ

С.В. Островский, А.Г. Старостин, И.С. Потапов, В.В. Туманов, К.Г. Кузьминых

Сергей Владимирович Островский, Андрей Георгиевич Старостин *, Игорь Сергеевич Потапов, Вячеслав Вениаминович Туманов, Константин Геннадьевич Кузьминых

Кафедра химических технологий, Пермский национальный исследовательский политехнический университет, Комсомольский просп., 29, Пермь, Российская Федерация, 614990

E-mail: serostrovsky@gmail.com, starostin26@yandex.ru, asp-potapov@mail.ru, situmanova@mail.ru, kgkuz@mail.ru

Целью данной работы является обоснование термодинамических и кинетических закономерностей синтеза синтетического CaF_2 по новому «сухому» способу, основывающемуся на следующих стадиях: гидролизе кремнефтористоводородной кислоты, отходе производства фосфорной, с получением белой сажи и 12-18% раствора NH_4F и последующим получением CaF_2 из CaCO_3 при температуре 200-400 °С в печи КС или барабанной в непрерывном режиме, при этом аммиак из отходящих газов направляется на стадию гидролиза кремнефтористоводородной кислоты. В настоящей работе изучены особенности получения синтетического фторида кальция по «сухому» способу из карбоната кальция и фторида аммония, проведен синхронный термический анализ указанной смеси с анализом отходящих газов методом ИК-Фурье при скоростях нагрева образцов 1,5; 5; 10 °С/мин в атмосфере воздуха. Показано, что нагревание указанной смеси протекает со ступенчатым разложением фторида аммония, продукты которого взаимодействуют с карбонатом кальция, образуя синтетический фторид кальция. На первой стадии протекают реакции карбоната кальция с фторидом аммония и с фтористым водородом, находящиеся в кинетической области ($E_a = 94,22$ кДж/моль), а во второй - реакцию взаимодействия CaCO_3 и HF ($E_a = 30,09$ кДж/моль), лимитируемой диффузией HF к ядру CaCO_3 в интервале температур 250-300 °С. Указанные факторы определяют поведение твердой смеси карбоната кальция и фторида аммония в условиях нагревания, что позволяет оценить кинетические закономерности процесса взаимодействия реагентов и продуктов их термического превращения. Выявлены условия получения «сухим» способом синтетического фторида кальция из отходов производства фосфорной кислоты и синтетического карбоната кальция, а фторид кальция может быть признан базовым продуктом при решении проблемы утилизации отходной кремнефтористоводородной кислоты.

Ключевые слова: фторид кальция, фторид аммония, термический анализ, переработка кремнефтористоводородной кислоты

SYNTHESIS OF CALCIUM FLUORIDE BY DRY METHOD FROM CALCIUM CARBONATE AND AMMONIUM FLUORIDE

S.V. Ostrovsky, A.G. Starostin, I.S. Potapov, V.V. Tumanov, K.G. Kuzminikh

Sergey V. Ostrovsky, Andrey G. Starostin*, Igor S. Potapov, Vyacheslav V. Tumanov, Konstantin G. Kuzminykh

Department of Chemical Technologies, Perm National Research Polytechnic University, Komsomolsky ave., 29, Perm, 614990, Russia

E-mail: serostrovsky@gmail.com, starostin26@yandex.ru*, asp-potapov@mail.ru, situmanova@mail.ru, kgkuz@mail.ru

The proposed scheme for producing CaF_2 according to the "dry" method is based on the following stages: hydrolysis of hydrofluoric acid to produce white carbon black and a 12-18% NH_4F solution and subsequent production of CaF_2 from CaCO_3 at a temperature of 200-400 °C in a fluidized bed or drum furnace in a continuous mode, while ammonia from the exhaust gas is sent to the stage of hydrolysis of hydrofluoric acid. In the article the features of synthetic calcium fluoride obtaining by the "dry" method from calcium carbonate and ammonium fluoride are studied. It is shown that the heating of the mixture proceeds with a step-by-step decomposition of ammonium fluoride, and decomposition products interact with calcium carbonate forming a synthetic calcium fluoride. These factors determine the behavior of a solid mixture of calcium carbonate and ammonium fluoride under heating, which allows us to evaluate the kinetic factors of the interaction of reagents and products and of their thermal transformation. Conditions of receiving synthetic calcium fluoride from the waste products of phosphoric acid and synthetic calcium carbonate by "dry" method are determined. The calcium fluoride can be recognized as a basic product in solving the problem of the waste catalyst hydrofluoric acid utilization. In the article, the features of synthetic calcium fluoride obtaining by the "dry" method from calcium carbonate and ammonium fluoride are studied. A synchronous thermal analysis of this mixture was carried out with the analysis of exhaust gases by the IR-Fourier method at samples heating rates of 1.5 ; 5; 10 °C /min in an air atmosphere. It was shown that heating of this mixture proceeds with stepwise decomposition of ammonium fluoride, the products of which interact with calcium carbonate, form synthetic calcium fluoride. In the first stage, the reactions of calcium carbonate with ammonium fluoride and hydrogen fluoride occur in the kinetic region ($E_a = 94.22$ kJ/mol), and in the second, the reaction of interaction of CaCO_3 and HF ($E_a = 30.09$ kJ/mol) is limited diffusion of HF to the CaCO_3 core in the temperature range of 250-300 °C. These factors determine the behavior a solid mixture of calcium carbonate and ammonium fluoride under heating conditions, which allows us to evaluate the kinetic laws of the process of interaction of reagents and products of their thermal transformation. The conditions for obtaining by "dry" method of synthetic calcium fluoride from waste products of phosphoric acid and synthetic calcium carbonate have been identified, and calcium fluoride can be recognized as the base product in solving the problem of disposal of waste hydrofluoric acid.

Key words: calcium fluoride, ammonium fluoride, thermal analysis, hydrochloric acid processing

Для цитирования:

Островский С.В., Старостин А.Г., Потапов И.С., Туманов В.В., Кузьминых К.Г. Синтез фторида кальция по сухому способу из карбоната кальция и фторида аммония. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2020. Т. 63. Вып. 8. С. 81–89

For citation:

Ostrovsky S.V., Starostin A.G., Potapov I.S., Tumanov V.V., Kuzminikh K.G. Synthesis of calcium fluoride by dry method from calcium carbonate and ammonium fluoride. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* [Russ. J. Chem. & Chem. Tech.]. 2020. V. 63. N 8. P. 81–89

Фторид кальция широко используют в различных отраслях промышленности: цементной, металлургической и химической с получением неорганических фторидов и фторсодержащих органических продуктов (фторэмульгаторы, фторкаучуки, хладоны и др.). Сокращение запасов плавикового шпата и масштаб производства фтористых солей во многих странах требует проведения целенаправленного поиска альтернативных источников сырья для их производства [1-4]. Так при извлечении фтора из апатитового концентрата помимо фосфорной кислоты попутно получают 18-20% кремнефтористоводородную (КФВК), которую можно переработать на фторсоли, в том числе на синтетический фторид кальция.

В структуре российского импорта плавикового шпата, основного источника фторида кальция, по странам на первом месте стоит Монголия (92%) [6], на втором – Казахстан (6%). Переработка кремнефтористоводородной кислоты на фтористый кальций по «сухой схеме» в значительной степени позволит отказаться от импортных поставок, создать новое, востребованное и рентабельное производство фтористого кальция и оксида кремния [7-10].

Целью данной работы является обоснование термодинамических и кинетических закономерностей синтеза синтетического фторида кальция по «сухому способу» для последующего уточнения технологических параметров основных

стадий конверсии КФВК (побочного продукта при производстве фосфорной кислоты) в CaF_2 по непрерывной технологии. Это позволит повысить рентабельность производства, сократить число стадий и устранить основные недостатки предложенной ранее «мокрой» технологии, переработать побочный продукт – кремнефтористоводородную кислоту в производстве фосфорной кислоты, получить альтернативный источник сырья для производства фторосолей и фторполимеров, взамен импортному плавиковому шпату.

Новизна предлагаемых в инновационном проекте решений заключается в следующем:

- создание модуля по переработке КФВК по «сухой» схеме по сравнению с мокрой» позволит осуществить работу промышленной технологии в непрерывном режиме;
- полная переработка КФВК, отхода производства фосфорной кислоты из апатитов;
- импортозамещение плавикового шпата, закупаемого в настоящее время из Монголии и Казахстана;
- сократятся издержки на транспортировку плавикового шпата;
- предполагается значительное сокращение объемов маточных растворов.

Ежегодный рост потребления апатита приводит к увеличению объемов отходной КФВК [11]. В то же время ожидается прирост потребности в плавиковом шпате 4,0-4,6% в год, и спрос вскоре может превысить существующие объемы производства плавикового шпата.

К целевым сегментам потребителей фторида кальция относятся предприятия химической и металлургической промышленности, а также производители экстракционной фосфорной кислоты, заинтересованные в переработке побочного продукта – кремнефтористоводородной кислоты.

В литературе нами обнаружены несколько публикаций об исследовании термического поведения смесей твердых карбоната кальция и фторида аммония [12-14].

В патентной литературе имеются данные о получении фторида кальция из карбоната кальция и фторида аммония путем взаимодействия компонентов при температуре 150-400 °С в течение 0,5-2 ч в платиновых чашках при использовании 10%-ного избытка фторида аммония по сравнению со стехиометрией (патент США 3357788). Однако достичь высокой чистоты фторида кальция авторам не удалось. Стремясь усовершенствовать процесс, авторы другого патента (авт. свид-во СССР 998352) предложили способ получения фторида кальция путем взаимодействия карбоната

кальция с фторидом аммония, отличающийся тем, что, с целью снижения содержания кислородных соединений в продукте, нагревание ведут со скоростью 2,5-5,0 °С/мин до 250-350 °С с последующей прокалкой продукта при 700-800 °С. Недостатком предлагаемого способа является большой избыток фторида аммония – 100-110% от стехиометрии.

Одним из авторов настоящей работы предложен [13] способ получения фторида кальция, включающий взаимодействие карбоната кальция с фторидом аммония при повышенной температуре, заключающийся в том, что, с целью повышения удельной поверхности и сокращения числа стадий, реагенты подают в распыленном виде и процесс ведут при температуре 300-500 °С. Особенностью предложенного процесса является использование суспензии карбоната кальция в растворе фторида аммония, которая подается в распыленном состоянии в зону высокой температуры печи с кипящим слоем инертного материала [14].

Главной задачей настоящего исследования является изучение поведения твердой смеси исходных реагентов в условиях нагревания для оценки кинетических закономерностей процесса взаимодействия реагентов и продуктов их термического превращения. Полученные кинетические уравнения предполагается использовать при разработке технологии синтеза фторида с целью уточнения технологических параметров.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В качестве исходных компонентов для получения фтористого кальция предполагается использовать карбонат кальция и фтористый аммоний. При приготовлении образцов для исследования синтеза фтористого кальция использовали смеси карбоната кальция марки «ч.д.а.» и арбитражной пробы фторида аммония, взятых в стехиометрическом соотношении. С целью определения гранулометрического состава карбоната кальция проведен анализ размеров частиц на лазерном анализаторе частиц «Malvern «Mastersizer 2000».

При исследовании термодинамических и кинетических закономерностей использовали прибор синхронного термического анализа «Netzch Jupiter STA 449C» с погрешностью измерений $\pm 1,0\%$. Анализ проводили с помощью методов термогравиметрии (ТГ) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК).

ТГ анализ позволил установить изменение массы, протекающие реакции, определить термическую стабильность, оценить кинетику реакций; а ДСК анализ – позволил выявить температуры и

энтальпии и кинетику химических реакций в анализируемых образцах. Результаты ТГ и ДСК дополняют друг друга.

Расчет кинетических параметров проводили при помощи программы «Netzsch Thermokinetics 3.0» по результатам ТГ анализа проведенного при скоростях нагрева образцов 1,5; 5; 10 °С/мин в атмосфере воздуха.

Программа анализа использовала данные по моделированию кривой ТГ при заданном наборе кинетических параметров: тип реакции, порядок реакции, энергия активации, предэкспоненциальный множитель. Далее программа сопоставляла экспериментальную и расчетную кривые ТГ – если кривые совпадали, значит, заданные параметры соответствовали реальным.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для определения температуры разложения фторида аммония [15-21], играющего роль фторизирующего агента при синтезе фторида кальция, провели синхронный термический анализ арбитражной пробы NH₄F в диапазоне температур 40-350 °С при скорости нагрева 3 °С/мин в среде воздуха и провели параллельный анализ отходящих газов на ИК-Фурье спектрометре. Полученные результаты представлены на рис. 1.

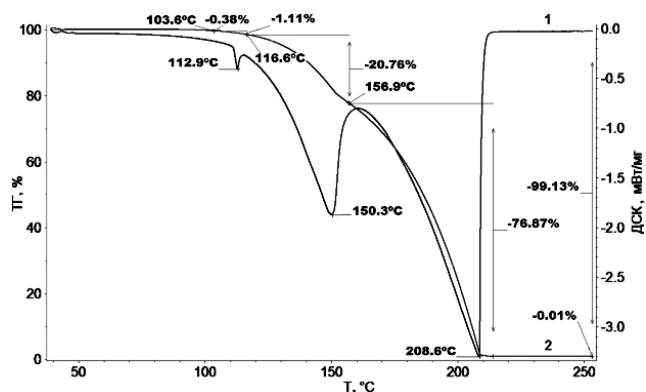


Рис. 1. Термограмма разложения фторида аммония при нагревании со скоростью 3 °С/мин: 1 – ДСК; 2 – ТГ
Fig. 1. Thermogram of decomposition of ammonium fluoride at heating with a rate of 3 °C/min: 1 - DSC; 2 - TG

Из результатов синхронного термического анализа видно, что фторид аммония при нагревании со скоростью 3 °С/мин разлагается с тремя эндоэффектами при 112,9; 150,3 и 208,6 °С. Параллельный анализ газовой фазы на ИК-Фурье спектрометре показал, что при нагревании в первую очередь в газовую фазу выделяется вода (спектры поглощения 1200-1800 см⁻¹), а затем аммиак и фтористый водород со спектрами поглощения 963 и 3963 см⁻¹ соответственно, а начало регистрации указанных спектров совпадает с ос-

нованиями пиков эндоэффектов на диаграмме ДСК. Таким образом, химизм протекающего процесса можно описать следующими реакциями:

1. NH₄F·nH₂O → NH₄F + H₂O
2. 2NH₄F → NH₄F·HF + NH₃
3. NH₄F·HF → NH₃ + HF

В дальнейшем проведен синхронный термический анализ взаимодействия карбоната кальция и фторида аммония при скорости нагрева 1,5, 3, 10 °С/мин и температурах 40-400 °С и параллельный анализ состава газовой фазы. Анализ на лазерном анализаторе частиц показал, что размеры частиц CaCO₃ находятся в диапазоне от 1,97 до 20,38 мкм при среднем объемном диаметре 10 мкм. При этом около 1% об. составляют частицы с размерами от 50 до 100 мкм. Термограммы проведенных экспериментов по взаимодействию CaCO₃ и NH₄F приведены на рис. 2-3.

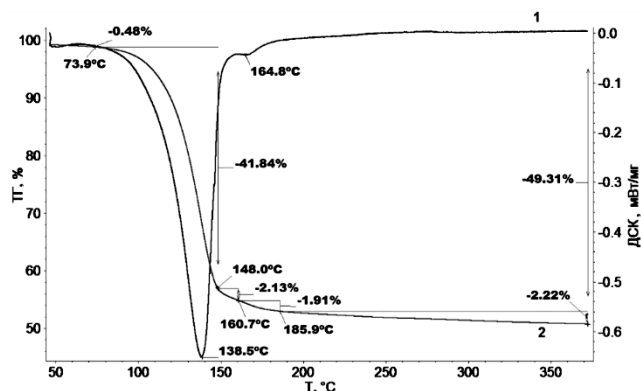


Рис. 2. Термограмма взаимодействия карбоната кальция и фторида аммония при нагревании со скоростью 1,5 °С/мин: 1 – ДСК; 2 – ТГ
Fig. 2. Thermogram of the interaction of calcium carbonate and ammonium fluoride at heating with a rate of 1.5 °C/min: 1 - DSC; 2 - TG

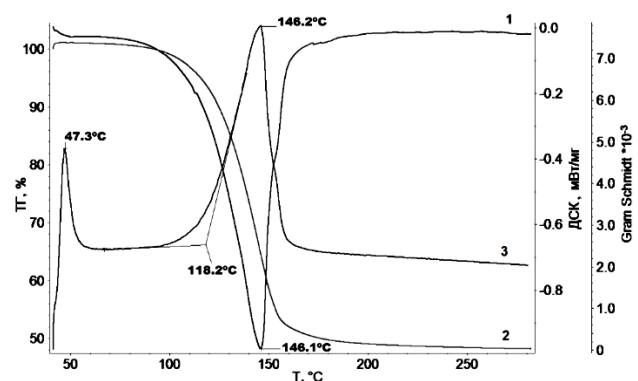


Рис.3. Термограмма взаимодействия карбоната кальция и фторида аммония при нагревании со скоростью 3 °С/мин: 1 – ДСК; 2 – ТГ; 3 – ДСК после процесса ортогонолизации Грама-Шмидта
Fig. 3. Thermogram of the interaction of calcium carbonate and ammonium fluoride at heating with a rate of 3 °C/min: 1 - DSC; 2 - TG; 3 - DSC by process Gram-Schmidt's

Термограмма взаимодействия карбоната кальция и фторида аммония в воздушной среде, изображенная на рис. 2, показала, что при нагревании образца с температуры 40 до 85,5 °С не происходит химических реакций с выделением или поглощением тепла, а потеря массы в этом интервале температур составляет лишь 0,52%. Основная химическая реакция протекает в диапазоне температура от 127 до 162,4 °С с экстремумом 149,5 °С и потерей массы 48%. Следом можно наблюдать второй эндоэффект, который примыкает к первому в диапазоне температур 162,4-195,1 °С без экстремума и потерей массы образца 3,5%.

Процесс разложения фторида аммония и его взаимодействие с карбонатом кальция протекают параллельно, о чем свидетельствует совпадение эндоэффектов при температуре 150 °С и скорости нагрева 3 °С/мин.

Проведение параллельного анализа состава отходящих газов на ИК-Фурье спектрометре показало, что в начальный момент нагрева (47,3 °С) в газовую фазу выделяется только H₂O. При дальнейшем повышении температуры, начиная с 120 °С, в атмосфере появляется NH₃ и HF.

В табл. 1 приведены численные значения температур, соответствующих термическому разложению фторида аммония и взаимодействию его с карбонатом кальция при нагревании.

Таблица 1

Температурные границы выделения продуктов в газовую фазу и результатов calorimetрии
Table 1. The temperature limits of the products evolution in the gas phase and the calorimetry results

Элемент комплексной calorimetрии	Разложение фторида аммония			Взаимодействие фторида аммония с карбонатом кальция		
	Начало	Пик	Окончание	Начало	Пик	Окончание
ИК-Фурье аммиак	120	150	210	110	145	-
ИК-Фурье диоксид углерода	-	-	-	116	149	161
ИК-Фурье вода	-	-	-	120	146	159
ДСК	-	1-й-150,3 2-й-208,6	-	122	149,5	167
ТГ	116,6	-	210	127,1		208
dДСК					157	

Анализ температурных границ выделения продуктов реакции при нагревании фторида аммония и его эквимолекулярной смеси с карбонатом кальция по данным анализа ИК-Фурье показал практически полное совпадение температуры начала выделения аммиака и фтористого водорода (110-125 °С) и экстремума газовой выделения (150 °С) в обоих случаях.

В то же время по данным анализа ДСК при температуре 208 °С можно наблюдать еще один пик с эндоэффектом, что говорит об окончании выделения продуктов разложения фторида аммония. Выделения фтористого водорода к этому моменту не наблюдается.

На рис. 4 представлена термограмма взаимодействия карбоната кальция и фторида аммония при нагревании со скоростью 10 °С/мин. На термограмме видно, что увеличение скорости нагрева увеличивает потерю массы на начальном этапе (40-120 °С) до 2,54%, а основной эндотермический пик взаимодействия фторида аммония и карбоната кальция начинается в диапазоне темпе-

ратур от 120,2 до 203,5 °С с экстремумом при 172,2 °С. Потеря массы у указанном интервале температур составляет 43,75%.

В то же время второй эндоэффект, который примыкает к первому, при скорости нагрева 3 °С/мин практически полностью сливается с первым. А третий пик, который на скорости нагрева 3 °С/мин был слабо виден в диапазоне 220-250 °С, отчетливо разделяется на два эндоэффекта с экстремумами при температурах 244,4 °С и 263,3 °С. Это свидетельствует о том, что при большей скорости нагрева полнее протекает эндотермическая реакция между карбонатом кальция и фторидом аммония, основное взаимодействие которых идет при 172,2 °С. Вероятнее всего, появление эндоэффектов при 244,4 и 263,3 °С при скорости нагрева 10 °С/мин вызвано полидисперсным составом карбоната кальция и диффузией фторида аммония и фторида водорода к ядру CaCO₃.

Суммарная потеря массы при нагревании со скоростью 3 °С/мин, соответствующая основному эндоэффекту с температурой 149 °С, состав-

ляет 48%, а при скорости нагрева 10 °С/мин сумма основного эндозффекта с температурой 172,2 °С и вторичных с температурами 244,4 и 263,3 °С составляет близкое значение к первому случаю – 46,11%.

Обобщенные результаты синхронного термического анализа, проведенного при скоростях нагрева 1,5; 3; 10 °С/мин, приведены в табл. 2.

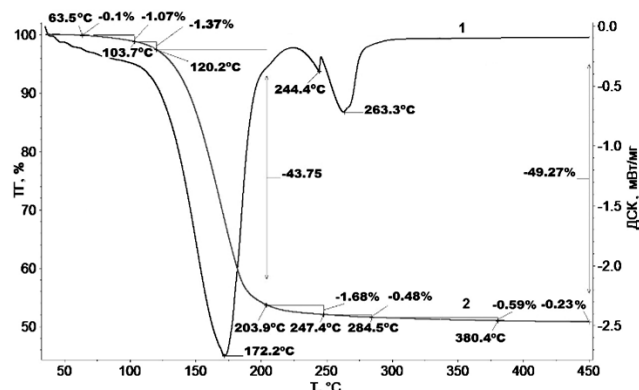


Рис. 4. Термограмма взаимодействия карбоната кальция и фторида аммония при нагревании со скоростью 10 °С/мин: 1 – ДСК; 2 – ТГ
Fig. 4. Thermogram of the interaction of calcium carbonate and ammonium fluoride at heating with a rate of 10 °C/min: 1 - DSC; 2 - TG

Таблица 2

Влияние скорости нагревания смеси фторида аммония и карбоната кальция на процессы выделения тепла и потери массы

Table 2. The heating rate influence on the processes of heat generation and weight loss during interaction between ammonium fluoride and calcium carbonate

Показатели процессов	Скорость нагревания °С/мин		
	1,5	3	10
Температура начала процесса по ДСК	73,9	86,5	103,7
Температура начала процесса по ТГ	73,9	86,5	103,7
Потеря массы на начало процесса, %	0,48	0,52	1,07
Температура перехода процесса от плавной потери массы к интенсивной	119	127,1	124
Температура окончания активной фазы процесса по ДСК	138,5	149,5	172,2
Температура окончания активной фазы процесса по ТГ	148	162,4	180
Потеря массы на окончание активной фазы процесса по ДСК, %	29	32,5	30
Потеря массы на окончание активной фазы процесса по ТГ, %	42,3	48,5	46,3
Общая потеря массы, %	51,53	52,04	49,27

Результаты анализа взаимодействия фторида аммония и карбоната кальция по методу ДСК и ТГ на начальной фазе совпадают для каж-

дой скорости нагрева (см. табл. 2. пп. 1-2). Однако, на стадии окончания активной фазы результаты ДСК и ТГ различаются по температуре на ~10 °С, а по потере массы на 13-16% соответственно для каждой скорости нагрева. В целом можно сделать вывод, что при выбранных скоростях нагрева основная фаза взаимодействия протекает при температурах от 73,9 до 172,2 °С и потерей массы более 50%.

По результатам синхронного термического анализа можно предположить различные механизмы взаимодействия карбоната кальция, и фторида аммония. По одному из них процесс взаимодействия карбоната кальция протекает с расплавом фторида аммония и лежит в кинетической области:

1. Разложение фторида аммония
 $2\text{NH}_4\text{F} \rightarrow \text{NH}_4\text{F}\cdot\text{HF} + \text{NH}_3$
2. Образование фторида кальция
 $\text{CaCO}_3 + \text{NH}_4\text{F} \rightarrow \text{CaF}_2 + \text{NH}_3 + \text{CO}_2$
 $\text{CaCO}_3 + \text{NH}_4\text{F}\cdot\text{HF} \rightarrow \text{CaF}_2 + \text{NH}_3 + \text{CO}_2$

По-другому газообразный фтористый водород диффундирует к ядру карбоната кальция и тогда процесс протекает в диффузионной области. Газообразный фтористый водород может образоваться в результате разложения расплава бифторида аммония:

1. Разложением фторида аммония
 $2\text{NH}_4\text{F} \rightarrow \text{NH}_4\text{F}\cdot\text{HF} + \text{NH}_3$
 $\text{NH}_4\text{F}\cdot\text{HF} \rightarrow \text{NH}_3 + 2\text{HF}$
2. Образование фторида кальция
 $\text{CaCO}_3 + 2\text{HF} \rightarrow \text{CaF}_2 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$

В пользу вероятности протекания обоих вариантов механизма свидетельствуют результаты синхронного термического анализа – основной эндозффект в диапазоне температур от 110 до 203 °С имеет широкий интервал, что говорит о протекании нескольких процессов. При скорости нагрева 10 °С/мин вторичный эндозффект с интервалом температур от 203 до 248 °С разделяется на два подпика, чего не происходит при скорости нагрева 3 °С/мин, а значит проявляется влияние диффузии образующегося фтористого водорода при взаимодействии его с карбонатом кальция разного гранулометрического состава.

Механизм взаимодействия указанных компонентов сложнее химических превращений, ведь взаимодействие карбоната кальция и фторида аммония начинается уже при механическом перемешивании. В связи с этим целесообразно проведение кинетического анализа.

Для определения кинетических параметров протекания процесса взаимодействия карбоната кальция с фторидом аммония провели кинетический анализ по модели Авраами-Ерофеева в программном обеспечении прибора «Netzch Jupiter STA 449C». Результаты кинетического анализа представлены в табл. 3.

Представленные в табл. 3 результаты указывают численные значения энергии активации первой и второй стадии взаимодействия карбоната кальция и фторида аммония. К первой стадии можно отнести реакции карбоната кальция с фторидом аммония и с фтористым водородом, находящуюся в кинетической области ($E_a = 94,22$ кДж/моль), а ко второй – реакцию взаимодействия карбоната кальция и фтористого водорода ($E_a = 30,09$ кДж/моль), лимитируемой диффузией HF к ядру CaCO_3 .

На основании математического моделирования процесса взаимодействия CaCO_3 и NH_4F удалось установить, что степень превращения при 150°C стремится к 100% при продолжительности контактирования 1,5 ч, а при температуре 240°C – 15 мин. Указанные температуры соответствуют экстремумам пиков ДСК, при которых происходит образование фторида кальция соответственно.

Для подтверждения протекания процесса при температурах 150 и 240°C проведен рентгенофазовый анализ образцов смеси карбоната кальция и фторида аммония. РФА образца взаимодействия карбоната кальция и фторида аммония при 150°C показал содержание флюорита (фторида кальция) 53,5%, а кальцита (карбоната кальция) 46,5%. В то же время образец, полученный при 240°C , содержал флюорита 82,1%, а кальцита 17,9%.

Таблица 3

Результаты кинетического анализа взаимодействия карбоната кальция и фторида аммония при нагревании со скоростями: 1,5; 3; $10^\circ\text{C}/\text{мин}$ по методу Авраами-Ерофеева

Table 3. Kinetic analysis results of the calcium carbonate and ammonium fluoride interaction at heating with a rates: 1.5; 3; $10^\circ\text{C}/\text{min}$ according to the Avrami-Erofeev method

№ пп.	Измеряемый параметр	Начальное значение	Усредненное значение	Стандартное отклонение
1	$\log A_1/\text{с}^{-1}$	9,2070	9,2046	0,2868
2	E_1 кДж/моль	94,2351	94,2240	2,2302
3	n_1	1,4724	1,4697	$6,1384 \cdot 10^{-2}$
4	$\log A_2/\text{с}^{-1}$	0,4110	0,3195	1,3328
5	E_2 кДж/моль	30,7894	30,0991	9,5197
6	Измерение 2	16,0676	15,8433	8,2667
7	Комп. реакции 1	0,9863	0,9863	$1,7372 \cdot 10^{-3}$
8	Комп. реакции 2	0,9593	0,9595	$6,3613 \cdot 10^{-3}$
9	Потеря массы по р. 1, масс. %	-49,3100	-49,3100	константа
10	Потеря массы по р. 2, масс. %	-49,2700	-49,2700	константа

Результаты рентгенофазового анализа показывают, что проведение процесса синтеза фторида кальция в статических условиях (без перемешивания) при температурах 150°C за 1,5 ч и 240°C за 15 мин не позволяют провести синтез в полном объеме – в первом случае содержание фторида кальция 53,5%, во втором – 82,1%, что свидетельствует о необходимости проведения процесса в динамическом режиме (с применением барабанной печи или печи КС).

ВЫВОДЫ

Проведенные данные исследования по кинетике взаимодействия карбоната кальция и фторида аммония показывают перспективное направление по синтезу фтористого кальция по сухому

способу. Результаты синхронного термического анализа, проведенного при разных скоростях нагрева, позволили установить, что процесс взаимодействия CaCO_3 и NH_4F протекает ступенчато. К первой стадии можно отнести реакции карбоната кальция с фторидом аммония и с фтористым водородом, находящиеся в кинетической области ($E_a = 94,22$ кДж/моль), а ко второй – реакцию взаимодействия CaCO_3 и HF ($E_a = 30,09$ кДж/моль), лимитируемой диффузией HF к ядру CaCO_3 . Таким образом, проведение взаимодействия CaCO_3 с фторидами аммония лежит в диффузионной области в интервале температур $250\text{--}300^\circ\text{C}$. Применение высокотемпературного метода получения CaF_2 из отходной КФВК и фторидов аммония по «сухому» способу позволяет перевести технологию в непрерывный режим работы.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Miller M.M.** Fluorspar. *Min. eng.* 2011. V. 63. N 6. P. 61-62. DOI: 10.1007/s00058-011-1122-x.
2. **Reilly II J.** Mineral commodity summaries 2019: U.S. Geological Survey. 2019. P. 200.
3. **Simandl G.J.** World Fluorspar Resources, Market and deposit examples from British Columbia, Canada. British Columbia Geological Survey, Information Circular. 2009. V. 4. P. 16.
4. **Jiang K., Zhou K.G., Yang Y.C., Du H.** Growth kinetics of calcium fluoride at high supersaturation in a fluidized bed reactor. *Environ Technol.* 2014. V. 35. N 1. P. 82-88. DOI: 10.1080/09593330.2013.811542.
5. **Tai C.Y., Chen P.C., Tsao T.M.** Growth kinetics of CaF₂ in a pH-stat fluidized-bed crystallizer. *J. Cryst. Growth.* 2006. V. 290. P. 576-584. DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2006.02.036.
6. **Pandurangappa C., Lakshminarasappa B.N., Nagabhushana B.M.** Synthesis and characterization of CaF₂ nanocrystals. *J. Alloys Comp.* 2010. V. 489. N 2. P. 592-595. DOI: 10.1016/j.jallcom.2009.09.118.
7. **Drevetton A.** Manufacture of aluminium fluoride of high density and anhydrous hydrofluoric acid from fluosilicic acid. *Proc. Eng.* 2012. V. 46. P. 255-265. DOI: 10.1016/j.proeng.2012.09.471.
8. **Alvin M., Dunphy J., Groves D.** Nature and genesis of a carbonatite-associated fluorite deposit at Speewah, East Kimberley region, Western Australia. *Mineral. Petrol.* 2004. V. 80. P. 127-153. DOI: 10.1007/s00710-003-0015-3.
9. **Бахарев М.В., Москаленко А.Н.** Искусственный плавленый шпат и его применение в цементной промышленности. *Цемент и его применение.* 2016. № 2. С. 50-53.
10. **Baatar C.-E., Grayson R.** Mongolia's fluorspar rush on Google Earth. *World Placer J.* 2009. V. 9. P. 1-23.
11. **Jonas L., John T., Putnis A.** Influence of temperature and Cl on the hydrothermal re-placement of calcite by apatite and the development of porous microstructures. *Amer. Mineral.* 2013. V. 98. P. 1516-1525. DOI: 10.2138/am.2013.4288.
12. **Markovic M., Takagi S., Chow L., Frukhtbeyn S.** Calcium fluoride precipitation and deposition from 12 mmol/L fluoride solutions with different calcium addition rates. *J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol.* 2009. V. 114. P. 293-301. DOI: 10.6028/jres.114.021.
13. **Khunur M., Risdianto A., Mutrofin S., Prananto Y.** Synthesis of fluorite (CaF₂) crystal from gypsum waste of phosphoric acid factory in silica gel. *Bul. Chem. React. Engin. Catal.* 2012. V. 7. N 1. P. 71-77. DOI: 10.9767/bcrec.7.1.3171.71-77.
14. **Петров И.М., Троицкий В.В., Быстрова А.Ю.** Основные тенденции использования флюоритового концентрата разных марок в России. *Горно-информационный бюллетень.* 2008. № 11. С. 322-325.
15. **Туманов В.В., Белова Л.П., Алексеева Г.Н.** Получение синтетического фтористого кальция сухим способом. *Хим. пром-ть.* 1983. № 9. С. 39.
16. **Pedrosa E.T., Boeck L., Putnis C., Putnis A.** The replacement of a carbonate rock by fluorite: kinetics and microstructure. *Am. Mineralogist, Mineralog. Soc. Am.* 2017. V. 102. N 1. P. 126-134. DOI: 10.2138/am-2017-5725.
17. **Altree-Williams A., Pring A., Ngothai Y., Brugger J.** Textural and compositional complexities resulting from coupled dissolution-reprecipitation reactions in geomaterials. *Earth-Sci. Rev.* 2015. V. 150. P. 628-651. DOI: 10.1016/j.earscirev.2015.08.013.

REFERENCES

1. **Miller M.M.** Fluorspar. *Min. eng.* 2011. V. 63. N 6. P. 61-62. DOI: 10.1007/s00058-011-1122-x.
2. **Reilly II J.** Mineral commodity summaries 2019: U.S. Geological Survey. 2019. P. 200.
3. **Simandl G.J.** World Fluorspar Resources, Market and deposit examples from British Columbia, Canada. British Columbia Geological Survey, Information Circular. 2009. V. 4. P. 16.
4. **Jiang K., Zhou K.G., Yang Y.C., Du H.** Growth kinetics of calcium fluoride at high supersaturation in a fluidized bed reactor. *Environ Technol.* 2014. V. 35. N 1. P. 82-88. DOI: 10.1080/09593330.2013.811542.
5. **Tai C.Y., Chen P.C., Tsao T.M.** Growth kinetics of CaF₂ in a pH-stat fluidized-bed crystallizer. *J. Cryst. Growth.* 2006. V. 290. P. 576-584. DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2006.02.036.
6. **Pandurangappa C., Lakshminarasappa B.N., Nagabhushana B.M.** Synthesis and characterization of CaF₂ nanocrystals. *J. Alloys Comp.* 2010. V. 489. N 2. P. 592-595. DOI: 10.1016/j.jallcom.2009.09.118.
7. **Drevetton A.** Manufacture of aluminium fluoride of high density and anhydrous hydrofluoric acid from fluosilicic acid. *Proc. Eng.* 2012. V. 46. P. 255-265. DOI: 10.1016/j.proeng.2012.09.471.
8. **Alvin M., Dunphy J., Groves D.** Nature and genesis of a carbonatite-associated fluorite deposit at Speewah, East Kimberley region, Western Australia. *Mineral. Petrol.* 2004. V. 80. P. 127-153. DOI: 10.1007/s00710-003-0015-3.
9. **Bakharev M.V., Moskalenko A.N.** Artificial fluorspar and its application in the cement industry. *Cement Primen.* 2016. N 2. P. 50-53 (in Russian).
10. **Baatar C.-E., Grayson R.** Mongolia's fluorspar rush on Google Earth. *World Placer J.* 2009. V. 9. P. 1-23.
11. **Jonas L., John T., Putnis A.** Influence of temperature and Cl on the hydrothermal re-placement of calcite by apatite and the development of porous microstructures. *Amer. Mineral.* 2013. V. 98. P. 1516-1525. DOI: 10.2138/am.2013.4288.
12. **Markovic M., Takagi S., Chow L., Frukhtbeyn S.** Calcium fluoride precipitation and deposition from 12 mmol/L fluoride solutions with different calcium addition rates. *J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol.* 2009. V. 114. P. 293-301. DOI: 10.6028/jres.114.021.
13. **Khunur M., Risdianto A., Mutrofin S., Prananto Y.** Synthesis of fluorite (CaF₂) crystal from gypsum waste of phosphoric acid factory in silica gel. *Bul. Chem. React. Engin. Catal.* 2012. V. 7. N 1. P. 71-77. DOI: 10.9767/bcrec.7.1.3171.71-77.
14. **Petrov I.M., Troitsky V.V., Bystrova A.Y.** The main trends in the use of fluorite concentrate of various brands in Russia. *Gorno-inform. Analit. Byull.* 2008. N 11. P. 322-325 (in Russian).
15. **Tumanov V.V., Belova L.P., Alekseeva G.N.** Obtaining synthetic calcium fluoride in a dry way. *Khim. Prom.* 1983. N 9. P. 39 (in Russian).
16. **Pedrosa E.T., Boeck L., Putnis C., Putnis A.** The replacement of a carbonate rock by fluorite: kinetics and microstructure. *Am. Mineralogist, Mineralog. Soc. Am.* 2017. V. 102. N 1. P. 126-134. DOI: 10.2138/am-2017-5725.
17. **Altree-Williams A., Pring A., Ngothai Y., Brugger J.** Textural and compositional complexities resulting from coupled dissolution-reprecipitation reactions in geomaterials. *Earth-Sci. Rev.* 2015. V. 150. P. 628-651. DOI: 10.1016/j.earscirev.2015.08.013.

18. **Brindha K., Elango L.** Fluoride in groundwater: causes, implications and mitigation measures. In: Monroy S.D. Fluoride Properties, Applications and Environmental Management. 2011. P. 111-136.
19. **Медянкина И.С., Пасечник Л.А., Скачков, С.П., Яценко В.М., Бамбуров В.Г.** Взаимодействие кальция и алюминий содержащих фаз красных шламов с гидрофторидом аммония. Сб. тр. Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. Тверь. 2017. Вып. 9. С. 307-316. DOI: 10.26456/pcascnn/2017.9.307.
20. **Aldaco R., Garea A., Irabien A.** Calcium fluoride recovery from fluoride wastewater in a fluidized bed reactor. *Water Res.* 2007. V. 41. P. 810-818. DOI: 10.1016/j.watres.2006.11.040.
21. **Усольцева И.О., Кантаев А.С.** Определение зависимости температуры плавления смеси фторида и гидродифторида аммония от их соотношения. Сб. тр. XVI Международная научно-практическая конференция студентов и молодых ученых, посвященной 115-летию со дня рождения профессора Л.П. Кулева «Химия и химическая технология в XXI веке». Т.1. Томск. 2015. С. 94-96.
18. **Brindha K., Elango L.** Fluoride in groundwater: causes, implications and mitigation measures. In: Monroy S.D. Fluoride Properties, Applications and Environmental Management. 2011. P. 111-136.
19. **Medyankina I.S., Pasechnik L.A., Skachkov, S.P., Yatsenko V.M., Bamburov V.G.** Interaction of calcium and aluminum containing phases of red mud with ammonium hydrofluoride. Coll. of presentations of Fiziko-khimicheskie aspekty izuchenija klasterov, nanostruktur i nanomaterialov. Tver. 2017. V. 9. P. 307-316. DOI: 10.26456/pcascnn/2017.9.307.
20. **Aldaco R., Garea A., Irabien A.** Calcium fluoride recovery from fluoride wastewater in a fluidized bed reactor. *Water Res.* 2007. V. 41. P. 810-818. DOI: 10.1016/j.watres.2006.11.040.
21. **Usoltseva I.O., Kantaev A.S.** Determination of the dependence of the melting temperature of a mixture of ammonium fluoride and hydrodifluoride on their ratio. Coll. of presentations of XVI International Scientific and Practical Conference of Students and Young Scientists dedicated to the 115th birthday of Professor L.P. Kuleva "Chemistry and chemical technology in the XXI century". Tomsk. 2015. V.1. P. 94-96.

*Поступила в редакцию 29.10.2019
Принята к опубликованию 10.04.2020*

*Received 29.10.2019
Accepted 10.04.2020*