

своей нефти. Американцам нужно подготовить международный рынок к новому виду топлива – водородному. К сожалению, наша страна пока ни одного законченного инновационного проекта не может предложить миру. У нас развитие реакторов на быстрых нейтронах не завершено. Нет быстрого реактора, работающего на плутонии, используется только урановое топливо. Чтобы России перейти на быстрые реакторы на плутонии, надо построить завод по изготовлению и переработке плутониевого топлива для БН. Его же не достроили, построили только наполовину. Если бы в 90-е годы пять лет продержались, у нас бы был полностью замкнутый цикл.

Это причины объективного плана, но есть субъективного. Я вам расскажу случай, больше похожий на анекдот. В начале 90-х годов в Америке я делал доклад о стратегии реализации плутония в быстрых реакторах. Эдвард Теллер, создатель американской водородной бомбы, сказал мне, что идея утилизации плутония прекрасная, но в быстрых реакторах она не работоспособна. «Как же не работоспособна? – говорю ему. – У нас же БН-600 работает». «Вы мне вашу русскую пропаганду на уши не вешайте, если бы это было работоспособно, это давно было бы сделано в Америке», – отвечает Теллер. Мы его пригласили приехать к нам в Обнинск в Физико-энергетический институт, посмотреть, как можно использовать в быстрых реакторах плутоний. К сожалению, Теллер не успел. Ему уже тогда было за 90.

Еще один пример из той же серии. Когда мы открывали проект ИНПРО в МАГАТЭ по инициативе нашего президента, американская сторона мне заявила однозначно: проекты, которые открываются в МАГАТЭ без инициативы Америки, нежизнеспособны.

– МАГАТЭ сумело доказать американцам их неправоту?

– Думаю, что да. В рамках проекта ИНПРО была создана международная лаборатория для изучения использования атомной энергии в будущем. В состав ее вошли и немецкие ученые. Обращаю внимание на этот факт потому, что немцы отказались строить в Германии новые атомные станции. Но они сказали, если будет создана такая атомная станция, которая в случае аварии не приведет к эвакуации людей, то они готовы снять запрет на строительство АЭС на территории своей страны. Первое, что мы сделали при подготовке отчета, выработали требования к будущим станциям: по ресурсам, по безопасности, по экологии, по нераспространению, по социальным аспектам и т.д. Первый отчет выпустили в 2003 году – рекомендации для стран, которые собираются развивать ядерную энергетику.

Инициатива Президента

– Но, согласитесь, на уровне страны идея президента, озвученная им на Саммите тысячелетия, не работает?

– Так ее же еще и извратили! Прикрываясь этой идеей, начали говорить о необходимости строительства конкретного реактора на свинцовом теплоносителе. Но президент ни слова не сказал о техническом решении. А вот Минатом, возглавляемый тогда Евгением Олеговичем Адамовым, проталкивал именно этот реактор. Сразу хочу оговориться. К Адамову я относился с глубоким уважением, как к профессионалу-ядерщику и ученому. Он человек дела. Ему не терпелось быстрее увидеть реализацию своего проекта. Когда Е.О. Адамов ушел, – следующая группа пришла. И снова под инициативой президента проталкивается техническая идея: строительство реактора БН-800. Но ведь замкнутый топливный цикл можно реализовать и на натриевом, свинцово-висмутовом, газовом, паровом реакторах. Единственным критерием должна быть экономика. Какой реактор будет более экономичный, тот и должен создаваться. Да, президент имел в виду быстрые реакторы, но это не значит, что БН-800. Сейчас придет другая группа и скажет: инициатива президента – это высокотемпературный газовый реактор для производства водородного топлива. Каждая группа пропихивает свой корпоративный интерес. А ведь инициатива президента политическая. Вы можете создать самый прекрасный, самый безопасный реактор. Но он никому не будет нужен, если не окупит своих затрат. Американцы готовят себе рынок под будущие реакторы с искусственным водородным топливом, поэтому они участвуют в международном проекте по созданию высокотемпературного газового реактора. У нас в России 45 процентов мировых запасов газа. Водород из метана получается элементарно, для этого не надо иметь ядерные реакторы. Но если идти по американской логике, то надо строить высокотемпературные реакторы, используя для этого русский

газ. Потом американцы под экологическим флагом будут продавать нам автомобили на жидком водородном топливе. Тем самым они готовят себе рынок под их будущие автомобили. А в России родилась плодотворная идея. ООН считает ее наиболее актуальной, отвечающей чаяниям развивающихся стран. Но мы не реализуем ее в наших интересах.

– Вы были вторым человеком в МАГАТЭ, поэтому могли бы доносить первым лицам страны свое понимание государственных проблем?

– Я писал Владимиру Владимировичу Путину отчет по его инициативе на Саммите тысячелетия, делал предложения по следующим шагам. Но не уверен, что мой отчет к Президенту попал. Я поинтересовался в МИДе судьбой моих документов. Мне ответили примерно так: «Если бы ваш отчет пришел из Вашингтона, он бы лег на стол к Президенту».

А на самом деле инициатива Президента оказалась самой своевременной и самой целенаправленной инициативой. Сейчас в рамках ИНПРО в МАГАТЭ подготовлены и проанализированы более 10 проектов кооперации по инновационным технологиям на основе инициативы нашего Президента. Но первая и основная, которую поддержала МАГАТЭ, – инициатива нашего Президента. К сожалению, Росатом не сделал ничего для ее реализации.

– Все ваши утверждения жидкуются на том, что будущее России неизбежно связано с развитием ядерных технологий. Для многих это не столь однозначно.

– Я говорю как специалист, а не общественный деятель. Например, для специалистов, работающих в сфере международных отношений, наиболее ясно, что Россия как субъект международных отношений становится «великой державой» при появлении прилагательного «ядерная». Мы можем обсуждать важность для будущего нашей страны десятков современных технологий, но только две из них, вобрав в себя потенциал современного научного и технологического развития, – «ядерная» и «ракетная» – обеспечивают России статус «великой» державы. Это, повторяю, не только мое личное мнение, это объективная реальность, отражаемая всей практикой современных международных отношений. Несмотря на все проблемы, «ядерная» Россия остается великой державой как с точки зрения военной мощи, так и в рамках экономического развития (ядерные технологии в экономике России). Дело в том, что ядерная энергетика, ядерная технология – не просто один из элементов энергетического рынка (наряду с углем, газом и нефтью). Ядерная наука и технология, возникшие на базе развития ядерной энергетики, пронизывают всю жизнь общества великих держав: от основы обороноспособности страны (ракетно-ядерная «триада»), до ядерной медицины, сельхозрадиологии, сохранения продуктов питания, ядерных методов в науке и промышленности, включая ядерные и изотопные методы в гидрологии, космологии и археологии. Достаточно сказать, что в развитых странах (США, Япония и др.) объем «бизнеса» в указанных энергетических областях в несколько раз превосходит объем «бизнеса» в ядерной энергетике (породившей эти технологии и во многом определяющей их дальнейшее развитие).

Для специалистов очевидно, что ядерный щит страны и ядерные технологии мирового использования – две стороны единого научно-технологического комплекса. Без экономически эффективного мирового использования ядерных технологий «ядерный щит» или обрушит экономику России, либо будет «щитом», не обеспечивающим полную безопасность страны.

P.S. Губернатор Калужской области А.Д. Артамонов поддержал инициативу проведения в 2006 году в Обнинске летней сессии Всемирного ядерного университета и дал свое согласие на участие в работе организационного комитета по подготовке к этому крупному международному мероприятию. Об этом он проинформировал в письме президента российского отделения Всемирного ядерного университета, вице-президента РНЦ «Курчатовский институт» академика Н.Н. Пономарева-Степного.

Одним из очередных шагов в подготовке к проведению Летней научной сессии в Обнинске стало создание «Российской ассоциации ядерной науки и образования» на базе РНЦ «Курчатовский институт» и ОИАТЭ. Президентом Ассоциации избран вице-президент РНЦ «Курчатовский институт» академик Н.Н. Пономарев-Степной. Регистрация Ассоциации в Обнинске, возможно, станет прологом к созданию в первом наукограде филиала Всемирного ядерного университета в форме Российского центра ядерной науки и образования.

Надежда Степанова

Из него строили Великую китайскую стену

Кальций – самый энергичный восстановитель металлов

Металлический кальций, как известно, производят из известки, которую в свою очередь получают при обжиге известняка. Известняк, или по-другому мягкий камень, из-за легкости обработки с древности применялся в строительном деле. Состоит он преимущественно из кальцита (CaCO_3) и в изобилии встречается во всех частях света. В древности египетские строители использовали его в пирамидах Гизы. Из него же получали и обезвоженный гипс, который применяли при штукатурке гробниц фараонов. А особый гидравлический гипс использовали в качестве вяжущего материала (при строительстве ирригационных сооружений). Римляне «мягкий камень» использовали для сооружения зданий, китайцы из него строили Великую китайскую стену.

Напластованный давлением слоев земной коры в монолитную каменную глыбу, известняк со временем превращался в мрамор, соединяя в себе вечность и безграничную фантазию природы. Из мрамора строили дворцы, ваяли статуи, вырезали чаши. И все-таки, по широте применения мрамор значительно отставал от известняка, который долгие тысячелетия оставался самым популярным строительным материалом. В настоящее время из известняка строят мало. Он используется, в основном, как облицовочный и декоративный камень. На смену известняку пришел кирпич, вяжущим материалом стал цемент.

В память об историческом прошлом, элемент двадцатой клетки периодической таблицы Дмитрия Менделеева получил название «мягкий камень» – *calc* (калькс). А дал металлу такое имя химик Гемфри Дэви, выделивший металлический кальций электролитическим методом в 1808 году. В ходе опыта Дэви смешивал оксид кальция с оксидом ртути на платиновой пластине, которая служила анодом. Катодом в этом процессе являлась платиновая проволока, погруженная в жидкую ртуть. В результате электролиза Дэви получил амальгаму металла, который затем выделил в чистом виде, испарив ртуть. Так был получен первый металлический кальций. Но еще за двадцать лет до открытия Гемфри Дэви, другой ученый Антуан Лоран Лавуазье отнес известковую землю – оксид кальция – к числу элементов. До него химики считали известь простым телом. Так что, с открытием кальция тесно связаны имена обоих выдающихся ученых. В 1885 году химик Маттгейзен получил металлический кальций

Эвелина Цегельник,
инженер, г. Глазов,
Удмуртия,
cegelnic@mail.ru



электролизом смеси хлоридов кальция, стронция и аммония. Полученный продукт был сильно загрязнен хлоридами. В 1904 году способ получения кальция был усовершенствован другим химиком – Ратенау, который получил металлический кальций электролизом расплавленного хлорида кальция при температуре порядка 800°C.

Применение

Металлический кальций и его соединения широко применяются в металлургии (60% всего потребляемого кальция), в металлообработке, в электронной, химической, резинотехнической, целлюлозно-бумажной, нефтехимической и нефтегазовой промышленности; в строительстве, в пищевой промышленности и сельском хозяйстве, в оптике, фармакологии и медицине.

В черной металлургии кальций востребован как раскислитель, связывающий одновременно углерод, серу, фосфор, азот. Обработка стали кальцием или силикокальцием – одно из требований, предъявляемых рядом стандартов США, Великобритании и стран Европейского содружества [1], что объясняется комплексным влиянием кальция на улучшение свойств стали. С разработкой и внедрением технологии внепечной обработки металла порошковыми проволоками были решены не только производственные проблемы, но и улучшены экологические условия труда (кальций исключает пирозэффект и разбрызгивание расплава при выпуске металла из плавильного агрегата). Да и прибыль налицо – обрабатывать ковши с чугуном и сталью стало возможно при заполнении их металлом на 95–98%, ввиду чего экономилась энергоресурса, а расход ферросплавов и раскислителей снижались в 1,5–2 раза. Использование порошковой проволоки для внепечной обработки позволило производить доводку расплава в узких пределах по химическо-



Складирование бунтов порошковой проволоки

му составу и качеству по неметаллическим включениям, при этом достигая более высокой степени усвоения элементов, снижать удельный расход раскисляющих и легирующих элементов на 10–50%.

Кальций, как известно, благоприятно действует на сталь: снижает водородное охрупчивание стали, повышает коррозионную стойкость при работе в агрессивных сероводородных средах и в морской воде, улучшает обрабатываемость резанием. Для разных металлов и сплавов порошковая проволока своя. Для обработки чугуна подходит порошковая проволока с магний-кальциевым наполнителем (обеспечивает десульфурацию и получение шарообразной формы графита). Для обработки стали – порошковая проволока с силикокальцием – изменяет морфологию включений, увеличивает степень десульфурации, улучшает разливаемость стали, а кальций в смеси с алюминием изменяет морфологию включений и повышает величину ударной вязкости стали в два раза. Усовершенствование технологии ввода кальция в расплав имеет и оборотную сторону: снижается потребление кальция в количественном выражении, для получения лучшего результата требуется меньшее количество кальция (ранее в ванну с расплавом погружали целые куски или брикеты кальция).

Соединения кальция (известь) востребованы в черной металлургии в качестве флюса. Чистый кристаллический дифторид кальция помогает отделять металлы от пустой породы.

В цветной металлургии кальций используется для металлургического восстановления при производстве чистых металлов и как легирующий элемент при производстве сплавов (легирующая добав-



Кальциевая продукция в виде кусков и стружки

ка к медным, алюминиевым, марганцевым и другим сплавам). Сплавы на основе кальция применяются для получения ферросилиция высокой чистоты, для производства металлизированных стекол и коллекторов солнечного излучения, как средство точного контроля включений в расплавах, кроме того, эти сплавы востребованы в производстве свинца (для удаления примесей висмута из свинцовых слитков), в производстве свинцовых аккумуляторов (решетки свинцово-кислотных аккумуляторных батарей). 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 элек-

троем. Добавление всего 0,025–0,09% кальция (в зависимости от типа батарей) улучшает механические свойства свинца (благодаря достижению более быстрого дисперсионного твердения). Объем потребления кальциево-алюминиевого сплава для производства свинцово-кислотных аккумуляторных батарей на сегодня составляет 1500–2000 тонн в год. Еще кальций востребован в производстве подшипников на основе свинца, а также при изготовлении свинцовой оболочки кабелей. Широко применяются сплавы кальция и в самолетостроении.

В металлообработке соединения кальция востребованы в качестве составляющей смазочных материалов (например, при волочении проволоки), в качестве присадок к маслам, ингибиторов коррозии, детергентов, подавителей пены. Электронная промышленность используетGetterные свойства кальция для поглощения газов и создания глубокого вакуума в электронных приборах (кальций в качестве газопоглотителя удаляет следы газов из вакуумных трубок и электронных ламп). В химической промышленности соединения кальция участвуют в органическом синтезе (вместо каучука), они востребованы в производстве цемента, карбида кальция, соды, белильных растворов, цианамидов кальция, известковой воды и т.п. Кальций входит в состав почти всех известковых стекол (эти стекла пропускают только видимый свет и инфракрасные луча, а ультрафиолетовые задерживают). Благодаря способности нейтрализовать кислоты и кислые производственные побочные продукты, соединения кальция благоприятно влияют на экологию химических производств. Карбид

было экономически оправданным. Для эффективного ввода кальция в расплав была разработана порошковая проволока, представляющая собой непрерывную тонкостенную стальную оболочку, заполненную наполнителем – порошком или гранулами кальция (или сплавов кальция с алюминием, железом, кремнием, магнием, редкоземельными металлами). Стальная оболочка порошковой проволоки тормозила взаимодействие компонентов наполнителя с расплавленным металлом, надежно защищала наполнитель от окисления при прохождении через шлак, ограждала от воздействия атмосферы и влаги при хранении и транспортировке. Технология изготовления порошковой проволоки предусматривала непрерывное профилирование исходной ленты в роликовых калибрах с одновременным заполнением ее порошковым наполнителем. Кромка стальной оболочки формовалась в герметичный плотный замок по всей длине, что исключало ее раскрытие при вводе в расплавленный металл. После формирования герметичного замка и редуцирования проволока сматывалась в бунты. Для подачи порошковой проволоки в расплав был параллельно разработан трайб-аппарат. В металлургии необходимым условием для оптимального усвоения кальция из проволоки является минимальное время от момента ввода проволоки до начала разлива металла, поэтому в конструкции трайб-аппарата была заложена регулировка скорости ввода проволоки. Изменяя скорость подачи проволоки в расплав и толщину ее оболочки, стало возможно регулировать глубину ее погружения в расплавленный металл и тем самым – расход наполнителя в процессе обработки чугуна и стали. Размотка проволоки из бунта – внутренняя (методом выдергивания). Проволока поступает в ковш через направляющую трубу. При вводе порошковой проволоки в расплав оболочка расплавляется, и наполнитель сразу вступает в реакцию с жидким металлом.

Моделли современных трайб-аппаратов различаются по конструкции, по способам подачи и прижима проволоки, по исполнению системы управления, обеспечивая ввод проволоки в металл со скоростью 0,1–10 м/с. Порошковую проволоку с различными наполнителями для внепечной обработки чугунов и сталей в России выпускают многие предприятия. Порошковая проволока в основном выполняется трех типоразмеров: диаметром 1,13 и 1,6 мм. В качестве наполнителей (порошки фракцией до 2 мм) служат: силикокальций, металлический кальций, кальций в смеси с алюминием, редкими металлами и т.д. Готовая проволока поставляется в бунтах с внутренним диаметром 560 мм, наружным – до 1200 мм и массой 500–1000 кг. Технология производства порошковой проволоки и сами трайб-аппараты постоянно совершенствуются.

В настоящее время крупнейшей российской и мировой производителем кальциевого кальция и продуктов на его основе – концерн «ТВЭЛ». Он производит: кальций металлический дистиллированный в виде слитков, стержней, фольги, стружки, крупки, гранул, порошковой проволоки с различными наполнителями; а также выпускает широкую номенклатуру сплавов на основе кальция (+ хлористый кальций). Слиток кальция металлического монолитного достигает в высоту порядка 800 мм, а в диаметре составляет до 300 мм. Масса такого слитка доходит до 90 кг. Слиток кальция металлического дистиллированного примерно такого же размера (диаметр 300–365 мм, высота 750 мм), а масса порядка 80 кг. Кальций металлический в стружке в России получают путем фрезерования слитка, крупку получают посредством дробления стружки и последующего отсева по фракциям через сито. Гранулы получают способом цен-

троем. Добавление всего 0,025–0,09% кальция (в зависимости от типа батарей) улучшает механические свойства свинца (благодаря достижению более быстрого дисперсионного твердения). Объем потребления кальциево-алюминиевого сплава для производства свинцово-кислотных аккумуляторных батарей на сегодня составляет 1500–2000 тонн в год. Еще кальций востребован в производстве подшипников на основе свинца, а также при изготовлении свинцовой оболочки кабелей. Широко применяются сплавы кальция и в самолетостроении. В металлообработке соединения кальция востребованы в качестве составляющей смазочных материалов (например, при волочении проволоки), в качестве присадок к маслам, ингибиторов коррозии, детергентов, подавителей пены. Электронная промышленность использует Getterные свойства кальция для поглощения газов и создания глубокого вакуума в электронных приборах (кальций в качестве газопоглотителя удаляет следы газов из вакуумных трубок и электронных ламп). В химической промышленности соединения кальция участвуют в органическом синтезе (вместо каучука), они востребованы в производстве цемента, карбида кальция, соды, белильных растворов, цианамидов кальция, известковой воды и т.п. Кальций входит в состав почти всех известковых стекол (эти стекла пропускают только видимый свет и инфракрасные луча, а ультрафиолетовые задерживают). Благодаря способности нейтрализовать кислоты и кислые производственные побочные продукты, соединения кальция благоприятно влияют на экологию химических производств. Карбид

было экономически оправданным. Для эффективного ввода кальция в расплав была разработана порошковая проволока, представляющая собой непрерывную тонкостенную стальную оболочку, заполненную наполнителем – порошком или гранулами кальция (или сплавов кальция с алюминием, железом, кремнием, магнием, редкоземельными металлами). Стальная оболочка порошковой проволоки тормозила взаимодействие компонентов наполнителя с расплавленным металлом, надежно защищала наполнитель от окисления при прохождении через шлак, ограждала от воздействия атмосферы и влаги при хранении и транспортировке. Технология изготовления порошковой проволоки предусматривала непрерывное профилирование исходной ленты в роликовых калибрах с одновременным заполнением ее порошковым наполнителем. Кромка стальной оболочки формовалась в герметичный плотный замок по всей длине, что исключало ее раскрытие при вводе в расплавленный металл. После формирования герметичного замка и редуцирования проволока сматывалась в бунты. Для подачи порошковой проволоки в расплав был параллельно разработан трайб-аппарат. В металлургии необходимым условием для оптимального усвоения кальция из проволоки является минимальное время от момента ввода проволоки до начала разлива металла, поэтому в конструкции трайб-аппарата была заложена регулировка скорости ввода проволоки. Изменяя скорость подачи проволоки в расплав и толщину ее оболочки, стало возможно регулировать глубину ее погружения в расплавленный металл и тем самым – расход наполнителя в процессе обработки чугуна и стали. Размотка проволоки из бунта – внутренняя (методом выдергивания). Проволока поступает в ковш через направляющую трубу. При вводе порошковой проволоки в расплав оболочка расплавляется, и наполнитель сразу вступает в реакцию с жидким металлом.

Моделли современных трайб-аппаратов различаются по конструкции, по способам подачи и прижима проволоки, по исполнению системы управления, обеспечивая ввод проволоки в металл со скоростью 0,1–10 м/с. Порошковую проволоку с различными наполнителями для внепечной обработки чугунов и сталей в России выпускают многие предприятия. Порошковая проволока в основном выполняется трех типоразмеров: диаметром 1,13 и 1,6 мм. В качестве наполнителей (порошки фракцией до 2 мм) служат: силикокальций, металлический кальций, кальций в смеси с алюминием, редкими металлами и т.д. Готовая проволока поставляется в бунтах с внутренним диаметром 560 мм, наружным – до 1200 мм и массой 500–1000 кг. Технология производства порошковой проволоки и сами трайб-аппараты постоянно совершенствуются.

Свойства кальция

Кальций (calcium) – Ca – химический элемент II группы периодической системы Менделеева (относится к группе щелочноземельных металлов). Он один из самых распространенных элементов на Земле. Это легкий металл серебристо-белого цвета. Атомный номер его – 20, атомная масса – 40,08. Он имеет шесть стабильных изотопов, из которых наиболее распространены ⁴⁰Ca. Кристаллическая решетка кальция гранецентрированная кубическая, атомный радиус 1,97, ионный радиус Ca²⁺ 1,04. Плотность кальция 1,55 г/см³ (при температуре 20°C), температура плавления сравнительно низкая и составляет 851°C, температура кипения 1487°C; температурный коэффициент линейного расширения 22×10⁻⁶ (в интервале температур от 0°C до 300°C); теплопроводность при 20°C составляет порядка 125,6 Вт/(м·К). Конфигурация внешней электронной оболочки атома кальция 4s² (кальций в соединениях двухвалентен). Как уже упоминалось выше, химически кальций очень активен. При обычной температуре он легко взаимодействует с кислородом и влагой воздуха, при этом выделяется водород и большое количество тепла, и образуется взрывоопасная смесь. Поэтому кальций хранят в герметично закрытых сосудах или под минеральным маслом. На воздухе кальций быстро окисляется, тускнеет, а при небольшом нагреве сгорает ярко-красным пламенем. Среда окислов углерода (СО и СО₂) для него также агрессивна. Как только кальций вступает в контакт с водой, он сразу образует гидроксид, которая, в свою очередь, на воздухе превращается в карбонат. Из горячей воды кальций бурно вытесняет водород, образуя гидроксид. С кислотами, как и с горячей водой, кальций взаимодействует энергично, выделяя H₂ (кроме концентрированной HNO₃). С холодной водой кальций взаимодействует сначала быстро, затем реакция замедляется вследствие образования пленки Са(ОН)₂. С водой активно взаимодействует и оксид кальция (процесс взаимодействия оксида кальция с водой называется гашением). Кальций также реагирует с фтором (на холоде) с образованием СаF₂, а с хлором и бромом взаимодействует при температуре выше 400°C, с образованием соответственно СаCl₂ и СаBr₂. При нагревании кальция с серой получается сульфид кальция СаS, который, присоединяя серу, образует полисульфиды (СаS₂, СаS₃ и др.). С сухим водородом при 300–400°C кальций образует гидрид СаН₂ – ионное соединение, в котором водород является анионом. С азотом кальций взаимодействует при температуре 500°C с образованием нитрида Са₃N₂. С аммиаком образует комплексный аммиакат Са[NH₂]₂. При нагревании кальция без доступа воздуха с графитом, кремнием или фосфором образуются соответственно: карбид кальция СаC, силицид СаSi, и фосфид Са₃P₂. Кальций также образует интерметаллические соединения с Al, Ag, Au, Cu, Li, Mg, Pb, Sn и др. Кальций – металл вязкий. Твердость кальция возрастает после глубокой очистки (дистилляция). При этом он становится пластичным, хорошо кутется, прессуется, прокатывается и поддается обработке резанием (твердость металлического кальция по Бриггелю порядка 13,7 кг/мм²).

Получение кальция

Исторически так сложилось, что производство кальция в нашей стране тесно связано с производством урана: металлический кальций высокой чистоты является компонентом металлургического восстановления урана из тетрафторида урана (в США для восстановления урана используется магний). Качество металлического урана, извлекаемого из его тетрафорида на операции кальциетермического восстановления, напрямую зависит от химической чистоты восстановителя – металлического кальция. До 50-х годов в процессах восстановления урана в СССР использовался привозной кальций из Германии. Этот кальций был некондиционным, так как был получен методом «катода касания» и содержал примеси хлора. Такую металлу требовалась дополнительная очистка (дистилляция). Для этой цели на машиностроительном заводе в г.Электросталь (ныне ОАО «Элемаш») был создан опытный участок по дистилляционной очистке кальция. Учитывая всевозрастающие объемы производства урана, а также трудности по «доводке» привозного кальция до требуемой чистоты, Министерство среднего машиностроения приняло решение об организации крупномасштабного производства металлического кальция на Чепецком механическом заводе (ОАО ЧМЗ), г.Глазов, Удмуртия, где в те годы было сосредоточено производство металлического урана. С августа 1956 года кальциевое производство заработало на полную мощность. Завод стабильно выдавал по 2000 тонн кальция в год. Основная схема получения металлического кальция в те годы включала следующие операции: приготвление известкового молока и его хлорирование; электролиз полученного хлористого кальция и его выделение в сплав с медью, дистилляцию металлического кальция из этого сплава и приготвление стружки из полученных слитков дистиллята [4]. По-

требования струи расплава кальция в среде гелия. Как уже упоминалось, кальций – активный металл, поэтому слитки, стружка, крупка и гранулы упаковываются в герметичные барабаны или бочки с полиэтиленовым вкладышем и с заполнением аргоном, которые хранятся в упакованном виде в закрытых помещениях. Слитки магниево-кальциевых сплавов упаковывают в полиэтиленовую пленку и помещают в деревянные ящики, а слитки кальциево-алюминиевых сплавов упаковывают в металлические барабаны. Особые требования по упаковке, транспортировке и хранению предъявляются также и к соединениям кальция. Например, карбид кальция упаковывается в герметичные стальные барабаны (вес допускается от 50 до 130 кг), боковая поверхность барабана должна быть гофрированной. Снаружи барабаны покрывают олифой, черным лаком или масляной краской и хранят в сухих закрытых помещениях.

Химический состав слитка дистиллированного кальция

Химический состав магнезио-кальциевого сплава

Химический состав кальциево-алюминиевого сплава

Новые технологии изготовления кальция позволяют сегодня получать продукцию высочайшего качества и чистоты. Так, в частности, на предприятиях концерна ОАО «ТВЭЛ» запущены в эксплуатацию французские линии дробления кальция с получением механических гранул кальция крупностью до 2 мм, что позволяет значительно расширить рынки сбыта гранулированного кальция. МИСиС проводит совместные с предприятиями-производителями работы по переходу на алюмотермический способ получения кальция высокой чистоты, в связи с мировой тенденцией перевода производств на более экологически безопасные и безотходные схемы (шлаки алюмотермического процесса далее можно использовать в строительном деле, в производстве глинозема, в технологии очистки воды и т.п.).

Химический состав кальция

Химический состав магнезио-кальциевого сплава

Химический состав кальциево-алюминиевого сплава

Химический состав кальция

Химический состав магнезио-кальциевого сплава

Химический состав кальциево-алюминиевого сплава

Химический состав кальция

Химический состав магнезио-кальциевого сплава

Химический состав кальциево-алюминиевого сплава

Химический состав кальция

Химический состав магнезио-кальциевого сплава

Химический состав кальциево-алюминиевого сплава

Химический состав кальция

Химический состав магнезио-кальциевого сплава

Химический состав кальциево-алюминиевого сплава

Химический состав кальция

Химический состав магнезио-кальциевого сплава

Элемент	Содержание
Железо	не более 0,01%
Медь	не более 0,01%
Кремний	не более 0,01%
Магний	не более 0,03%
Кальций+натрий	не более 0,03%
Кальций	не менее 99,5%

Химический состав кальция

Массовая доля, %	Массовая доля примесей, % не более				
Mg	Ca	Fe	Al	Si	Cu
70	30	0,04	0,02	0,01	0,02

Химический состав магнезио-кальциевого сплава

Массовая доля, %	Массовая доля примесей, % не более						
Al	Ca	Cr	Fe	Mg	Si	Cu	Ni
5–6	остальное	не более 0,03	не более 0,004	не более 0,03	не более 0,006	не более 0,003	не более 0,04

Химический состав кальция

Химический состав магнезио-кальциевого сплава

Химический состав кальциево-алюминиевого сплава

Химический состав кальция

Химический состав магнезио-кальциевого сплава

Химический состав кальциево-алюминиевого сплава

Химический состав кальция

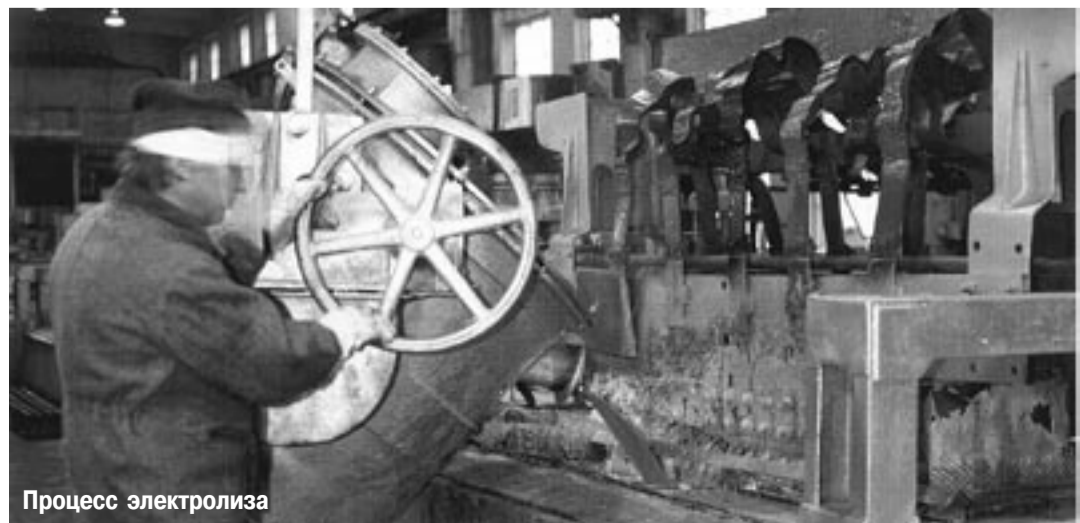
Химический состав магнезио-кальциевого сплава

Химический состав кальциево-алюминиевого сплава

Химический состав кальция

Химический состав магнезио-кальциевого сплава

Химический состав кальциево-алюминиевого сплава



Процесс электролиза

Наполнители	Диаметр 11 мм					
	Масса бухты, кг	Масса наполнит. в бухте, кг	Диаметр бухты внутр., мм	Диаметр бухты наруж., мм	Длина проволоки в бухте, м	Масса наполнит., в 1 п. м, грамм
Ca (гранулы)	500–700	200–250	545–560	до 1200	2000–3000	90–100
Ca – Al – Fe (40%–30%–30%)	500–800	250–350	545–560	до 1200	1500–3000	100–125
Si–Ca (порошок)	450–800	200–350	545–560	до 1200	1500–3000	100–115
Si–Ca + Ca (до 80% по Ca)	450–800	200–350	545–560	до 1200	1500–3000	100–110

Таблица 1. Технические характеристики порошковой проволоки диаметром 11 мм [4]. Высота бухты 720–760 мм

Наполнители	Диаметр 16 мм					
	Масса бухты, кг	Масса наполнит. в бухте, кг	Диаметр бухты внутр., мм	Диаметр бухты наруж., мм	Длина проволоки в бухте, м	Масса наполнит., в 1 п. м, грамм
Ca (гранулы)	600–750	300–340	680–695	до 1500	1500–2000	150–170
Ca – Al – Fe (40%–30%–30%)	650–800	350–400	680–695	до 1500	1500–2000	200–240
Si–Ca (порошок)	500–800	250–380	680–695	до 1500	1000–2000	200–240
Si–Ca + Ca (до 80% по Ca)	500–800	250–360	680–695	до 1500	1000–2000	200–230

Таблица 2. Технические характеристики порошковой проволоки диаметром 16 мм [4]. По согласованию с потребителем порошковая проволока может изготавливаться с другими наполнителями

Наполнитель	Количественный состав наполнителя
Силикокальций	Ca 20%; Si 57%
	Ca 30%; Si 50%
	Ca 40%; Si 43%
	Ca 60%; Si 29%
Силикокальций–Барий	Ca 24%; Si 55%; Ba 7%
Кальций	Ca 99%
Кальций–Алюминий	Ca 60%; Al 40%
Кальций–Карбид кальция	Ca 30%; CaC ₂ 70%
Феррокальций	Ca 20%; Fe 80%
	Ca 30%; Fe 70%
	Ca 40%; Fe 60%
	Ca 50%; Fe 50%
Феррокальций–Алюминий	FeCaAl – более десяти видов

Таблица 3. Виды наполнителей порошковой проволоки на основе кальция

мый востребованный материал для малоэтажного строительства. Такой материал не горит, не гниет, легко пилится пилой, обрабатывается на станке. Мрамор в строительстве используется для облицовки зданий. Из низкосортного мрамора делают разделительные щиты и панели в электротехнике. Доломит – прекрасный огнеупорный материал, его используют также в качестве сырья для производства цемента. Мел применяют для побелки.

Карбонат кальция добавляют в шихту при изготовлении стекла для понижения температуры плавления шихты и экономии электроэнергии, а также для придания стеклу прозрачности и термостойчивости. Раствором хлорида кальция пропитывают древесину для придания огнестойкости. При добавлении хлорида кальция в бетонные смеси – ускоряется процесс схватывания и повышается конечная прочность бетона.

В фармакологии и медицине соединения кальция используются для изготовления витаминов, таблеток, пилюль, инъекций, антибиотиков, а также для изготовления ампул, медицинской посуды. Кальций в организме взрослого человека 1,3–1,5 кг. Как известно, он один из биогенных элементов, необходимых для нормального протекания жизненных процессов, присутствует во всех тканях и жидкостях, составляет основу костной ткани, хрящей и зубов. Усваивается и доставляется кальций в костную ткань с помощью магния. Кальций в плазме крови влияет на ее свертываемость, управляет очищением кровотока, регулирует поток крови в сосудах. Он же передает команду мышцам расслабляться или сокращаться, он же активизирует деятельность важнейших ферментов в поджелудочной железе. В сердечно-сосудистой системе он управляет биением сердца, в нервной – передает сигналы от мозга в каждую конкретную точку тела, в иммунной системе – стабилизирует защитные механизмы, повышает устойчивость организма к болезням и действию неблагоприятных внешних факторов. Без кальция все жиры, липиды и холестерин осели бы на стенках сосудов. Он способствует выделению из организма солей тяжелых металлов и радионуклидов, выполняет антиоксидантные функции.

Молодым семьям, планирующим детей важно помнить, что кальций влияет на систему воспроизводства (сперми у сперматозоида имеется образование в виде стрелки, которое состоит из кальция, при достаточном количестве кальция сперматозоид

способен преодолеть оболочку и оплодотворить яйцеклетку, при недостаточном наступает бесплодие). Еще кальций оказывает антистрессорный эффект и обладает антиаллергическим действием. Другими словами, кальций – царь минералов. Человеку ежедневно (для нормальной жизнедеятельности организма) необходимо потреблять 800–1200 мг кальция. Этот кальций содержится в молочных продуктах, сыре, капусте, чесноке, рыбных продуктах, крупе, сельдерее, салате, петрушке, яйцах (особенно в скорлупе), крыжовнике, смородине, клубнике, черешне, бобовых и т.п. Если кальция в организм поступает недостаточно, он начинает «выкачивать» его из костей и крови. А избыточное накопление кальция ведет к образованию камней в организме, а также к артриту, катарактам, артериальным нарушениям и т.п.

В быту кальций используется в качестве наполнителя чистящих средств, зубной пасты, гуталина, косметики (кремы, губная помада, пудра), для обработки питьевой воды.

Кальций нашел достойное применение в пищевой и сельскохозяйственной промышленности. Например, при получении сахара используют реакцию сырого сахарного сиропа с известью (тростниковый сахар требует около пяти кг извести на тонну, а свекловичный сахар – во сто раз больше (полтонны извести на тонну сахара)). При обработке раствором цианамиды кальция, растения сбрасывают листья, что позволяет использовать на полях машины (например, во время уборки хлопка). А кальциевая селитра – прекрасное азотное удобрение.

В молочной промышленности соединения кальция добавляют к сливкам (в виде известковой воды) для отделения их от цельного молока. В холодильной технике хлорид кальция используется в качестве компонента рассолов для холодильных установок.

Помимо перечисленного, соединения кальция используют в автомобильной промышленности для заполнения шин транспорта. Хлоридом кальция посыпают трассы и взлетные полосы (от обледенения), он также защищает руды и уголь от замерзания при транспортировке и хранении. А если полить раствором хлористого кальция дорожку, то она останется влажной намного дольше, чем после поливки водой (так как упругость пара над раствором хлористого кальция очень мала и раствор поглощает влагу из воздуха и долго не сохнет).

Нашли свое применение в жизни и изотопы кальция. Изотоп ⁴⁵Ca, который получают путем облучения металлического кальция или его соединений нейтронами в урановом реакторе, широко используют в биологии и медицине в качестве изотопного индикатора при изучении процессов минерального обмена в организме. В металлургии – с помощью изотопов кальция можно обнаружить источники загрязнения стали и сверхчистого железа соединениями кальция в процессе плавки.

Рынок сбыта

В начале XX века металлический кальций производился в малых количествах, так как почти не находил применения. Так, например, в США до второй мировой войны потребляли в год всего 10–25 тонн кальция, в Германии – порядка 5–10 тонн. Такое положение продолжалось вплоть до середины XX века, пока не выяснилось, что кальций активный восстановитель многих редких и тугоплавких метал-

лов, что привело к увеличению цены на него. В начале 60-х гг. мировое потребление кальция составляло уже около 100 тонн в год (этот металлический кальций использовался, в основном, как восстановитель при производстве металлов и сплавов). Постепенно к 80-м годам спрос на кальций (особенно в атомной промышленности) возрос до 2000 тонн в год. Основными производителями кальция в этот период являлись компании: «Timinco Metals» (Канада), «Pechiney Electrometallurgie» (Франция), «Nava Bharat Ferro Alloys Ltd» (Индия), «Pfizer Inc» и «Elkem Metals Company» (США) и «Чепецкий механический завод» (Россия). Сегодня основными странами-производителями металлического кальция выступают: Франция, Канада, Китай, Россия. Производимый ими кальций экспортируется в США, Австралию, Мексику (стальная индустрия), Южную Африку, Швейцарию, Великобританию, Японию, Ирландию, Германию.

До начала 80-х годов Канада являлась для США единственным источником кальция. Теперь место Канады прочно занял Китай (причина – в значительной разнице цен между китайским и канадским кальцием). Перепроизводство кальция в Китае сегодня вызывает недовольство остальных производителей кальция, так как является причиной появления излишков металлического кальция и падения цен. СССР в 1979 году экспортировал 192 тонны металлического кальция в США (на сумму 400 000 долларов США) и 30 тонн в Японию (при этом советский кальций был на 50% дешевле французского или канадского). Затем экспорт резко снизился и в 1985 году СССР экспортировал в США только 46,1 тонн кальция. В 2002 году стоимостной объем экспорта кальциевой продукции российской корпорации «ТВЭЛ» – крупнейшего производителя кальция в России – составил 11,2 млн долларов США. Российский кальций различной номенклатуры (стружка, стержни, слитки, фольга) экспортируется в настоящее время в страны Северной и Центральной Европы, Канаду и Америку.

Мировые цены на металлический кальций на протяжении с 1952 по 1956 гг. оставались неизменными и составляли 2,05 долларов США за 1 фунт (1 фунт = 0,45 кг), с 1970 по 1975 гг. цены колебались от 1 до 5 долл. США за фунт, с 1984–1987 гг. цены варьировались от 3,25 до 3,85 долл. США за фунт, а цены на смешанную стружку кальция достигли уровня 3,84–4,11 долл. США за 1 фунт. К началу 90-х годов для мировой кальциевой промышленности характерными признаками стали избыточные производственные мощности и переизбыток. Мировое потребление кальция в 90-х годах находилось на уровне 5000 тонн в год, а производилось значительно больше. В 1995–1996 гг. цены на металлический кальций находились на уровне 4,0–4,2 доллара за килограмм, в 2001–2002 гг. цены на кальций снизились до 3,4–3,9 доллара [2] за килограмм (снижение цены на металл было обусловлено избыточными поставками на мировой рынок кальция из Китая и России, которые и сегодня своими производственными мощностями по производству металлического кальция оказывают влияние на колебание цен на мировом рынке кальция).

Уровень цен на сплавы кальция находится сегодня в диапазоне 4–6 долл. США за килограмм (в зависимости от качества). Традиционными производителями сплавов на основе кальция являются компании США, Канады, Франции, Китая и России. Потребителями «типичного» кальциево-алюминиевого сплава (70% Ca + 30% Al) являются мировые производители свинцово-кислотных аккумуляторов (фирмы «Bosh», «Varta», «American» и др.).

Спрос на кальций напрямую связан с объемами производства металлического урана. Многие эксперты отмечают увеличение спроса на урановую продукцию в перспективе. Это связано с развитием национальных ядерных программ отдельных государств, в которых возрастает роль ядерной энергетики. По прогнозу МАГАТЭ, число энергоблоков АЭС к 2020 году превысит 500, наибольший рост их числа предполагается в Азии. В ближайшие десять лет Китай, Индия, Иран планируют у себя строительство ряда АЭС. Кроме того, МАГАТЭ объявило о так называемых «мегапроектах» – расширении добычи на крупнейшем в мире уранодобывающих центрах в Австралии (Олимпик-Дам) и в Канаде (провинция Саскачеван). А это означает, что кальций будет востребован, как компонент металлургического восстановления урана. Кроме того, кальций в промышленном масштабе будет востребован и в технологии кальциетермического восстановления редких металлов (например, тетрафторидов циркония и гафния).

В настоящее время в производство редких металлов внедряются новые технологии. Одна из них – получение слитков циркония и гафния (300–400 кг) через холодные тигли, расположенные в вакуумных



Слиток кальция

камерах. В России в 2004 году были разработаны технологии металлургического восстановления редких и редкоземельных металлов в индукционных вакуумных печах с секционированными металлическими охлаждаемыми («холодными») тиглями, и внедрена вакуумная промышленная установка с «холодным» тиглем диаметром 200 мм и высотой 2 м [3]. Эксперты оценивают мировой спрос на редкие земли в 2005 г. в 750 млн долл., в 2006–2007 гг. этот показатель будет расти, а это значит, что у металлического кальция отличные перспективы.

Из кальцийсодержащих продуктов на рынке можно выделить хлорид кальция, спрос на который постоянно меняется. В последнее время, в связи с появлением новых областей применения хлорида кальция (для повышения активности бурения, ускорения застывания бетона, осушения продуктов нефтепереработки, снижения запыленности шахт, реминерализации воды в пивоварении и т.д.), наметился рост спроса на данный продукт. По оценкам аналитиков, рост спроса на хлорид кальция в 2005 году составит 1,5%. Высок спрос на хлорид кальция в Японии, США, Канаде, многих странах ЕЭС (в связи с требованиями экологов по замене мочевины на кальцийхлористые антиобледенители), в Западной Африке и на Ближнем Востоке (обслуживание нефтяной промышленности).

В России крупнейшие производители хлористого кальция: ОАО «Кирово-Чепецкий химический комбинат» (г.Кирово-Чепецк, Кировская обл.), ОАО «Соликамский магниевый завод» (г.Соликамск, Пермская обл.) и ОАО «Химический завод им.Карпова» (г.Менделеевск, Республика Татарстан). Основные предприятия-потребители хлористого кальция в России – это ОАО «Синтез» (г.Москва) и ОАО «ЛУКОЙЛ» (г.Москва). Главные отрасли-потребители хлористого кальция в России: дорожно-эксплуатационная, нефтегазовая промышленность, химическая и нефтехимическая промышленность. Мировое потребление другого соединения кальция – осажденного карбоната кальция, по оценкам экспертов, составляет порядка 6 млн тонн в год, треть из которых относится на отгрузки североамериканским потребителям.

Крупнейшие региональные рынки сбыта осажденного карбоната кальция – западная Европа и Азия. В целом, крупнейшие покупатели данного продукта – компании США, Японии, Финляндии, Китая и Франции. Основная отрасль потребления – бумажная промышленность, на которую приходится 2/3 мирового потребления данного продукта. По прогнозу экспертов, производство писчей и печатной бумаги в мире в ближайшей перспективе будет расти в среднем на 4,5% в год, что повлечет за собой соответствующее расширение мощностей по выпуску осажденного карбоната кальция. Его среднегодовой рост в ближайшие 5 лет составит около 4%. Кальций в значительных объемах востребован и в производстве аккумуляторов. Емкость российского рынка аккумуляторов оценивается в настоящее время в 15 млн аккумуляторов в год. В России на сегодняшний день порядка десяти аккумуляторных заводов: Подольский аккумуляторный завод, Тюменский аккумуляторный завод, завод «Катод» в Санкт-Петербурге, «Аком» в Жигулевске Самарской области, и др. Кальций здесь востребован в производстве свинцовых пластин. Некоторые производители аккумуляторов сегодня работают по новым технологиям. Например, «Аком» использует передовую технологию «кальций-кальций», которая позволяет увеличивать срок службы аккумуляторной батареи в два раза, и на четверть снижать потребление свинца. Прогнозируемый объем производства компании «Аком» на уровне 2 млн аккумуляторов в год.

1. Д. Дюкин, В. Лесовой, С. Гринберг «Промышленное освоение технологии обработки чугуна и стали порошковыми проволоками», ж. «Рынок металлов», 2005 г. 2. БИКИ, 2002 г. № 24 (8370), с. 14. 3. Бюллетень по атомной энергии, 2004, № 9, с. 37–38. 4. «№ 544». История создания и развития АО «Чепецкий механический завод», 1996 г.