

ПОЛУЧЕНИЕ СИНТЕТИЧЕСКОГО ВОЛЛАСТОНИТА

Г. Г. МАРТИРОСЯН, М. Г. МАНВЕЛЯН, Э. Б. ОВСЕПЯН и К. Г. ГРИГОРЯН

Институт общей и неорганической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 19 V 1977

Изучен процесс получения синтетического волластонита высокого качества путем обжига гидротетрасиликата кальция, содержащего от 0,1 до 2% щелочи по Na_2O .

Определено оптимальное количество щелочи (0,5—1,0% по Na_2O) в исходном гидросиликате, обеспечивающее получение продукта с высоким содержанием (95—99%) волластонита при сравнительно низких температурах и короткой продолжительности процесса. Показаны оптимальные условия получения α - и β -волластонитов.

Рис. 2, табл. 3, библиографические ссылки 21.

По данным советских и зарубежных исследователей, волластонит является весьма перспективным видом сырьевого материала для керамической промышленности, а также хорошим наполнителем в производстве полимеров, резины, бумаги, красок и т. д. [1—7].

По прогнозу специалистов, мировое потребление волластонита в ближайшие 5—10 лет достигнет 750 тыс. т в год [7].

Однако в нашей стране в настоящее время как природного, так и синтетического волластонита еще не производится, вследствие чего в отечественной промышленности он практически не используется.

В отличие от природного синтетический волластонит является более чистым и дисперсным.

Синтетический волластонит получают обжигом смеси предварительно измельченных соответствующих горных пород или исходных окислов [1—5], а также дегидратацией гидросиликата кальция (CSH), полученного при гидротермальной обработке этих окислов [1, 8, 9]. В обоих случаях применяются минерализаторы (1—10%).

Преимущества способа получения волластонита из гидросиликата, а также роль размера частиц кварцевого песка показаны в работе [1]. Используя смесь известня и кварцевого песка различной дисперсности (№ 1—1,36, № 2—0,66 и № 3—0,46 $\text{м}^2/\text{г}$), авторы [1] показали, что при обжиге продукта гидротермальной обработки той же смеси повышается содержание волластонита в № 1 от 83 до 100%, в № 2—от 42 до 95 и в № 3—от 9 до 20%.

Однако технологический процесс превращения исходных окислов в гидротетрасиликат кальция сложен. Он связан с необходимостью тонкого измельчения исходных компонентов, высокой температурой и

давлением, а также большой продолжительностью процесса гидротермальной обработки и т. д. Кроме того, примеси, содержащиеся в природных материалах (кварцевый песок, диатомит, трепел, перлит и т. д.), полностью переходят в готовый продукт и снижают его чистоту.

В данной работе сделана попытка получения продукта с высоким содержанием волластонита (95—99,0%) с одновременным упрощением технологических процессов.

С этой целью в качестве исходного кремнеземистого компонента предлагается применять [10] щелочно-кремнеземистые растворы, образующиеся в больших количествах при щелочном гидротермальном обогащении нефелиновых сиенитов и других высококремнеземистых горных пород [11]. При этом исключается необходимость измельчения исходных компонентов. Кроме того, вследствие молекулярно-дисперсного состояния исходной SiO_2 при взаимодействии ее с известью или известковым молоком при более низких температурах и атмосферном давлении за короткий срок образуется продукт с высоким содержанием (98—99,5%) гидрометасиликата кальция [12] со значительно высокой дисперсностью (0—50 мк). Это может обуславливать возможность получения тонкодисперсного продукта обжига с высоким содержанием волластонита при сравнительно низких температурах и малой продолжительности процесса.

Экспериментальная часть и обсуждение полученных результатов

Гидрометасиликат кальция был синтезирован в лабораторных условиях как каустификацией щелочно-кремнеземистых растворов известковым молоком (при 80°, 1 час), так и гидротермальной обработкой смеси CaO и измельченного кварцевого песка [9] (при 250°, 5 час.). Мольное соотношение $\text{CaO}:\text{SiO}_2$ во всех образцах составляло 0,95—1,0.

Обжиг гидрометасиликата кальция проводился в силитовой печи в корундовых тиглях при 800—1200° (подогрев от 20 до 1200° осуществлялся за 4 часа).

Исходные гидросиликаты и продукты обжига подвергались химическому анализу, рентгенографическому, кристаллооптическому, дифференциально-термическому и термовесовому исследованиям. Определялись их удельные и объемные веса, степень белизны и дисперсности.

Образование гидрометасиликата кальция при каустификации щелочно-кремнеземистых растворов протекает по следующей реакции:



После промывки и сушки он представляет собой белый, пористый порошок с удельным весом 2,0—2,1, объемным весом 200—250 г/л, удель-

ной поверхностью 70—130 м²/г и по составу соответствует формуле CaSiO₃·H₂O.

По дифференциально-термическому и термовесовому анализу [17] он идентичен CSH (B) с C/S=1 [13] и, по-видимому, подобно тобермориту [14, 15], имеет слоистую структуру с содержанием воды различного характера. Предполагается [16, 17], что при нагревании этого гидросиликата до 300 и от 300 до 700° выделяется вода, содержащаяся соответственно в порах и между слоями, а при 700—800°—вода, имеющая ксонотлитовый характер. После выделения ксонотлитовой воды кристаллическая решетка гидрометасиликата кальция превращается в волластонитовую [18], двойная кремнекислородная цепочка ([Si₆O₁₇][∞]) разрывается и в соответствующих Si-тетраэдрах остаются свободные вершины O. Тетраэдры в образовавшихся одинарных цепочках поворачиваются, чтобы дать возможность этим вершинам сцепиться с теми же вершинами Ca-октаэдров, которые в ксонотлите были заняты группами OH, но после их выделения остались свободными [18]. В отличие от ксонотлита в случае гидрометасиликата кальция, полученного путем каустификации, указанное явление сопровождается сильно выраженным экзотермическим эффектом при 800° [17].

С целью выяснения влияния щелочи на процесс получения волластонита в качестве минерализатора часть гидрометасиликата кальция, полученного каустификацией, промывалась водой до содержания щелочи в продукте 0,5—2,0%, другая же часть—до 0,1% по Na₂O. К образцу с содержанием 0,1% щелочи добавляли минерализатор (1,0% CaF₂) и вместе с остальными пробами (без добавки CaF₂) обжигали при одинаковых условиях (950°, 2 часа).

Исследования показали, что полученные продукты обжига состоят из кристаллов в виде табличек и агрегатов с размерами частиц 1—30 мк и показателем преломления N=1,61 (95—99%), соответствующим β-волластониту [19]. Все линии на рентгенограммах (d/n=2,978; 3,385; 3,495 Å и др.) полностью совпадают и соответствуют линиям β-волластонита [19, 20].

Оптимальными количествами щелочи по выходу целевого продукта и его дисперсности являются 0,5—1,0% по Na₂O (табл. 1).

При сопоставлении качественных показателей волластонитов, синтезированных на основе гидрометасиликатов кальция, полученных путем каустификации и гидротермальной обработки, выяснилось (табл. 2), что как по интенсивности процесса образования волластонита, так и по его качеству первый способ [10] значительно превосходит второй [9] (при втором способе в качестве минерализатора был применен 3,0% CaCl₂).

Таким образом, в предложенном нами способе исключаются процессы измельчения исходных материалов, добавление к шихте минерализатора и их смешивание. При этом интенсифицируется процесс получения волластонита, повышается выход целевого продукта, а также степень его белизны и чистоты.

Таблица 1

Изменение выхода волластонита и его дисперсность в зависимости от содержания щелочи в исходном гидрометасиликате кальция

Содержание щелочи по Na_2O , %	Содержание волластонита в продукте, %	Удельная поверхность продукта по БЭТ [21], $\text{м}^2/\text{г}$
0,1	~80	12
0,5	97—99	12
0,8	97—99	11
1,0	97—99	10
2,0	~95	~6

Таблица 2

Изменение качественных показателей волластонита в зависимости от способа получения

Способ получения волластонита	Температура обжига, $^{\circ}\text{C}$	Продолжительность обжига, час	Содержание волластонита в продукте, %	$\text{CaO}_{\text{своб.}}$, %	Fe_2O_3 , %	Al_2O_3 , %	Щелочь по Na_2O , %	CaCl_2 , %	Степень белизны по BaSO_4 , %
По авт. св. [10]	950	0,5	97—99	0,0	0,08	0,1	0,8	0,0	95—97
		1,0	97—99	0,0	0,08	0,1	0,8	0,0	
По пат. ФРГ [9]	950	0,5	70	12,0	0,40	0,3	0,0	3,0	~90
		1,0	90—95	2,1	0,40	0,3	0,0	3,0	

Таблица 3

Показатели преломления, удельные и объемные веса продуктов обжига гидрометасиликата кальция

Температура обжига, $^{\circ}\text{C}$	N_g	N_p	N	Удельный вес, $\text{г}/\text{см}^3$	Объемный вес, $\text{г}/\text{л}$	
					в рыхлом состоянии	в уплотненном состоянии
100	—	—	1,490	2,10	196	321
800	—	—	1,590	2,69	505	750
900	—	—	1,593	2,76	540	760
1000	1,630	1,610	—	2,93	625	830
1100	1,631	1,613	—	2,96	675	890
1200	1,650	1,610	—	3,01	740	980

Выяснилось, что с повышением температуры обжига значительно изменяются кристаллографические и рентгенографические показатели продуктов обжига (рис. 1, 2 и табл. 3), размеры кристаллов, степень кристаллизации. Изменяются также их удельные и объемные

веса. Сопоставляя эти данные с литературными [19, 20], можно сделать вывод, что при температурах обжига до 1200° получается β -волластонит, а с 1200° он превращается в стабильную α -модификацию.

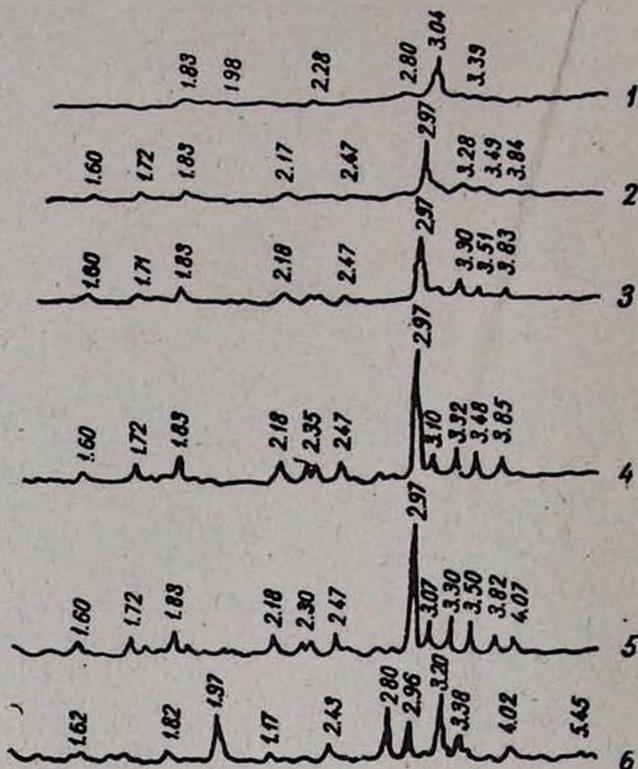


Рис. 1. Рентгенограмма гидротетрагидросиликата кальция (1) и продуктов его обжига при температурах: 2— 800° , 3— 900° , 4— 1000° , 5— 1100° , 6— 1200° .

Микроскопические исследования образцов показывают, что исходный гидросиликат представлен бесформенными зёрнами в виде агрегатов (95—98%) в 1—40 мк. Вторая фаза (1—2%) представляет собой прозрачные, бесцветные и бесформенные кристаллы величиной 8—35 мк (идентичные со стеклофазой). Обе фазы не имеют двупреломления.

Продукт, полученный при 800° , состоит также из двух фаз. Первая (95—97%) представлена бесформенными кристаллами в основном в виде агрегатов величиной 1—50 мк, вторая (2—3%)—прозрачными, бесцветными кристаллами неправильной формы (стеклофаза) величиной 14—15 мк ($N=1,523$).

С повышением температуры обжига наблюдается увеличение размеров кристаллов (1—100 мк) и незначительное повышение количества стекловидной массы (до 3—4%).

Образцы, полученные при 1000—1200°, состоят из таблетчатых кристаллов, имеющих хорошо выраженное дупреломление.

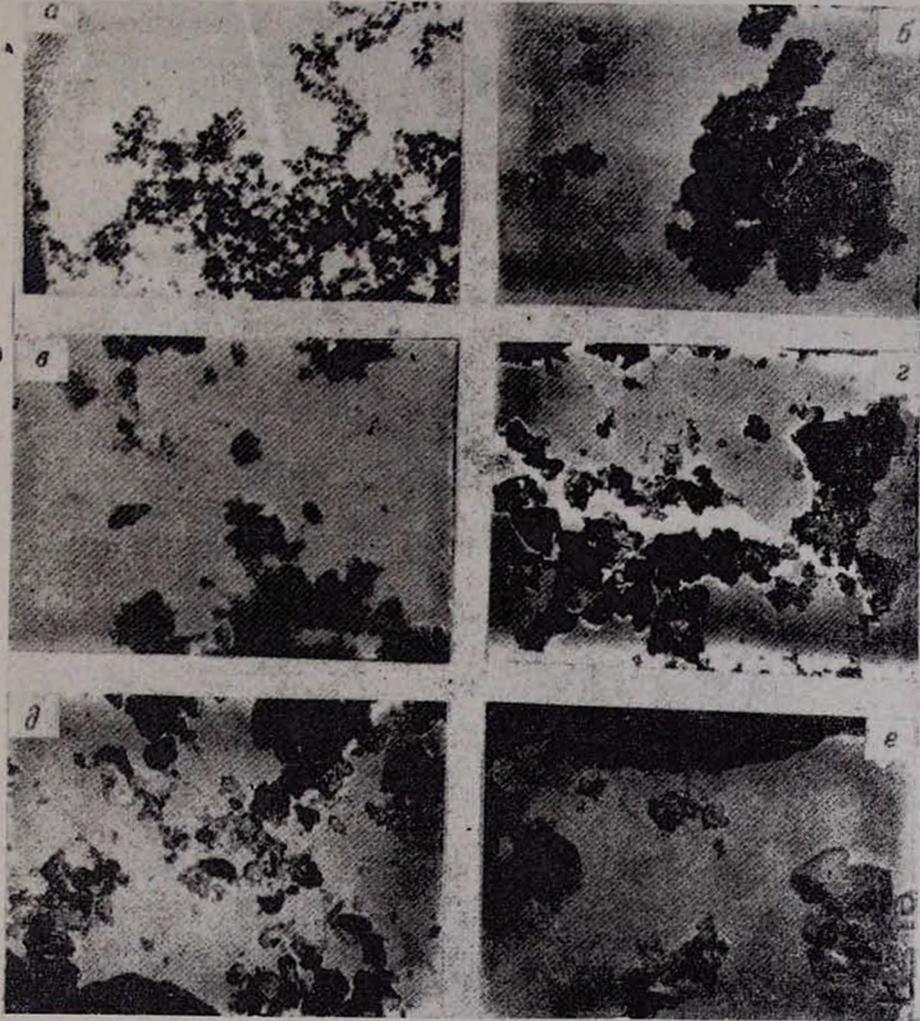


Рис. 1. Электронно-микроскопические снимки гидротасиликата кальция $\times 35000$ (а) и продуктов его обжига при температурах: б — 800, ($\times 3500$), в — 900 ($\times 35000$), г — 1000 ($\times 20000$), д — 1100, ($\times 20000$), е — 1200° ($\times 9000$).

Синтезированные нами α - и β -волластониты дали хорошие результаты при испытании в составе шихт керамических облицовочных плиток (20—50%), проведенном в НИИСтройкерамики и на Ереванском керамическом комбинате.

ՍԻՆԹԵՏԻԿ ՎՈԼԱՍՏՈՆԻՏԻ ՍՏԱՑՈՒՄԸ

Գ. Գ. ՄԱՐՏԻՐՈՍՅԱՆ, Մ. Գ. ՄԱՆՎԵԼՅԱՆ, Է. Բ. ՀՈՎՍԵՊՅԱՆ
և Կ. Գ. ԳՐԻԴՈՐՅԱՆ

Ուսումնասիրվել է բարձրորակ սինթետիկ վոլաստոնիտի ստացման պրոցեսը՝ հիմնասիլիկատային լուծույթի կաուստիֆիկացման արդյունքի թրժման ճանապարհով:

Ցույց է տրված, որ β -վոլաստոնիտի ստացման օպտիմալ պայմանը հանդիսանում է $800\text{--}1000^\circ\text{C}$ -ը 1—2 ժամ տևողության դեպքում և որ այն վերափոխվում է α -ձևին 1200°C -ում:

Որոշվել է ելանյութային հիդրոսիլիկատում հիմքի օպտիմալ քանակութունը (0,5—1,0% ըստ Na_2O -ի), որը ապահովում է վոլաստոնիտի բարձր պարունակությամբ (95—99%) արգասիքի ստացումը՝ համեմատաբար ցածր ջերմաստիճանի և կարճ տևողության պայմաններում:

PREPARATION OF SYNTHETIC VOLLASTONITE

G. G. MARTIROSIAN, M. G. MANVELIAN, E. B. HOVSEPIAN
and K. G. GRIGORIAN

Preparation of high quality synthetic wollastonite has been carried out by calcination of the caustification product of the alkali silicate solution. The optimal alkali content in the initial hydrosilicate leading to the production of a product with a high wollastonite content (95—99%) at comparatively low temperatures and in a short period of time was found to amount to 0,5—1,0% of Na_2O .

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. H. G. Kurczyk, J. Wuhler, Interkeram, 20, 119 (1971).
2. R. W. Andrews, Wollastonite, Her Majesty's Stationary office, London, 1970.
3. Л. М. Солтвская, Э. А. Ливсон, М. И. Рищенко, В. К. Левитский, Стекло и керамика, № 2, 22 (1974).
4. М. Рищенко, Э. Ливсон, Л. Солтвская, Строительные материалы и конструкция, № 1, 10, (1976).
5. М. А. Матвеев, К. А. Смирнова, Т. И. Родина, Стекло и керамика, № 2, 29 (1964).
6. А. Жалилов, А. Х. Исмаилов, Ф. Х. Таджиев, Узб. хим. ж., № 1, 82 (1976).
7. Обзорная информация «Сырьевые ресурсы талька волластонита и пирофилянта для керамической промышленности», М., 1973.
8. Фр. пат., № 2018427 (1970), офиц. бюл., раздел С, № 27—30 (1970).
9. Пат. ФРГ, № 1912354 (1972) Изобр. за рубежом, группа 14, № 6 (1972).
10. Авт. свид. СССР № 528261 (1974), Бюлл. изобр. № 34 (1976).
11. Авт. свид. СССР № 72427, (1948), Бюлл. изобр. № 8 (1948).
12. Գ. Գ. Մարտիրոսյան, Գ. Օ. Գրիգորյան, Арм. хим. ж., 20, 454 (1967).
13. Т. М. Беркович, Д. М. Хейкер, О. И. Грачева, Л. С. Зевин, Н. Н. Кунреева, ДАН СССР, 120, № 4, 853 (1958).
14. H. D. Megaw, C. H. Kelsey, Nature, 117, 390 (1956).

15. *Х. Ф. В. Тейлор*, VI Международный конгресс по химии цемента, Стройиздат., М., 1976, т. 2, кн. 1, стр. 196.
16. *Т. В. Крмоян, Г. И. Михаелян*, Изв. АН Арм.ССР, ХИ, 11, 307 (1958).
17. *Г. О. Григорян, Г. Г. Мартиросян, О. В. Григорян*, Арм. хим. ж., 24, 1016 (1971).
18. *Х. С. Мамедов, Н. В. Белов*, ДАН СССР, 107, 463 (1968).
19. *А. Н. Винчелл, Г. В. Винчелл*, Оптические свойства искусственных минералов, Изд. «Мир», М., 1967, стр. 353.
20. Американская рентгенометрическая картотека ASTM., 1959.
21. *С. Брунауэр*, Адсорбция газов и паров, ИЛ, М., 1948.