

РАЗЛОЖЕНИЕ СУЛЬФАТА КАЛЬЦИЯ В СМЕСИ  
 С КВАРЦЕВЫМ ПЕСКОМ ПРИ ВОССТАНОВИТЕЛЬНОМ  
 ОБЖИГЕ

III. РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКИЕ, ИК СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЕ  
 И КРИСТАЛЛОПТИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ  
 ПРОДУКТОВ ОБЖИГА

Г. О. ГРИГОРЯН и Е. М. ХЕЧУМЯН

Институт общей и неорганической химии  
 АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 25 IV 1980

Приведены результаты рентгенографического, ИК спектроскопического, а также кристаллооптического исследований продуктов восстановительного обжига смеси сульфата кальция (фосфогипс) с кварцевым песком. Показано, что продукт реакции при 1200°C за 60 мин. изотермической выдержки состоит из волластонита  $\alpha$ - и  $\beta$ -модификаций. Установлено, что синтез CS фазы осуществляется путем непосредственного взаимодействия окиси кальция с кварцевым песком без образования промежуточной фазы  $C_2S$ .

Рис. 6, табл. 2, библиографических ссылок 12.

В предыдущих сообщениях нами были установлены оптимальные параметры [1] и кинетические закономерности [2] разложения сульфата кальция (фосфогипс) в смеси с кварцевым песком при восстановительном обжиге.

По данным термодинамического анализа взаимодействий в системах  $CaCO_3-CaO-SiO_2$  [3, 4],  $CaSO_4-SiO_2$  [3, 5],  $CaSO_4-SiO_2-C$  [5] установлены начальные температуры образования силикатов (табл. 1).

Как следует из приведенных данных, реакция образования  $CaO-SiO_2$  в системе  $CaCO_3-CaO-SiO_2$  термодинамически возможна при более низкой температуре, чем образование  $2CaO-SiO_2$  или  $3CaO \cdot SiO_2$ . Однако изучение химизма в этой системе показывает, что образование CS является результатом взаимодействия  $C_2S$  с S, что объясняется диффузионным фактором [3, 4]. Химизм процесса в системах  $CaSO_4-SiO_2-C$  не изучен.

С целью установления состава первично образовавшейся фазы в изучаемой системе  $CaSO_4-SiO_2-C$  продукты реакции, полученные при различных температурах и продолжительности опыта, исследовались

рентгенографически, ИК спектроскопически и кристаллооптически. Рентгенографическое исследование проводилось на установке Дрон-1,5 с фильтрованным  $\text{Cu K}_\alpha$ -излучением.

Таблица 1

Температуры, при которых термодинамически возможны  
реакции образования силикатов

Системы	Силикаты	Температура, °К
$\text{CaCO}_3 - \text{CaO} - \text{SiO}_2$	$\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	575
	$2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	715
	$3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	890
$\text{CaSO}_4 - \text{SiO}_2$	$\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	1516
	$2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	1580
	$3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	1866
$\text{CaSO}_4 - \text{SiO}_2 - \text{C}$	$\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	770
	$2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	900
	$3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	950

Исследованию подвергались образцы, полученные обжигом шихт с соотношением  $\text{CaO} : \text{SiO}_2 : \text{C} = 1 : 1 : 0,5$  в температурном интервале  $900 - 1200^\circ$ .

При идентификации рентгенограмм исследуемых образцов эталоном сравнения служила рентгенограмма волластонита, синтезированного из гидросиликата кальция за 4 часа при  $1200^\circ\text{C}$  (рис. 1). Как видно из рис. 1, образец в основном содержит волластонит  $\alpha$ - и  $\beta$ -модификаций отражениями 3,41; 3,22; 2,96; 2,79; 1,97 и 1,83 А [6, 7]. Ранее [1] нами было установлено, что степень разложения сульфата кальция при  $900^\circ$  за 60 мин. составляет лишь 37%, а при  $1000^\circ$  достаточно высока — 78%. Соответственно содержание образующейся CS фазы в продукте реакции увеличивается. Характерные линии отражения CS на рентгенограммах (рис. 2, кр. 1, 2) соответствуют 2,79; 2,04 и 1,97 А. Однако они малоинтенсивны и наряду с ними обнаруживаются хорошо отраженные максимумы, относящиеся к исходным компонентам шихты — кварцу (4,23; 3,35; 2,45 А) и сульфату кальция (3,5; 2,85; 2,33 А), что объясняется сравнительно низкой температурой изотермической выдержки.

При температуре  $1100^\circ$  и продолжительности обжига 1 час степень разложения сульфата кальция составляет 83%. На рентгенограмме появляются более интенсивные линии отражения 3,24; 2,79; 2,19 и 1,977 А, характерные для CS [6, 7], но еще сохраняются линии сульфата кальция (3,5; 2,28; 1,90 А) (рис. 2, кр. 3). На рентгенограмме отсутствуют линии фазы  $\text{C}_2\text{S}$ .

Повышение температуры до  $1200^{\circ}$  при выдержке 30 (кр. 4) и 60 мин. (кр. 5) приводит к практически полному разложению сульфата кальция и на рентгенограмме появляются интенсивные отражения 3,23; 2,80; 1,97 Å псевдоволластонита ( $\alpha$ -CS). Химический и рентгеноструктурный анализ указанных образцов показывает полное отсутствие двукальциевого силиката и свободной окиси кальция. Отсутствие последней [8] указывает на то, что процесс образования монокальцийсиликата (CS) протекает практически до конца, минуя стадию образования  $C_2S$ .

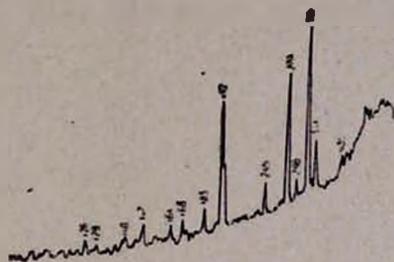


Рис. 1. Рентгенограмма волластонита, синтезированного из гидросиликата кальция при  $1200^{\circ}C$  за 4 часа изотермической выдержки.

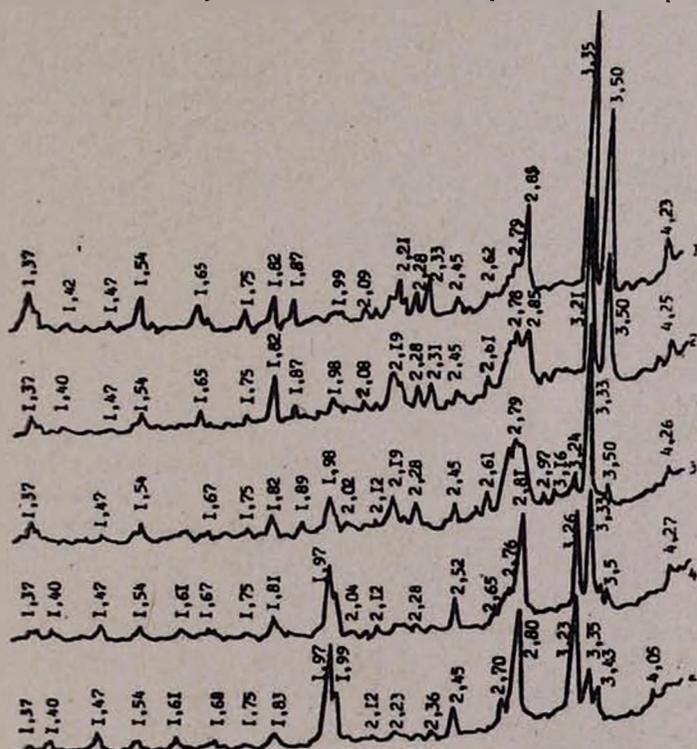


Рис. 2. Рентгенограмма продуктов обжига при: 1 —  $900^{\circ}$ , 2 —  $1000^{\circ}$ , 3 —  $1100^{\circ}$ ,  $\tau = 60$  мин.; 4 —  $1200^{\circ}$ ,  $\tau = 30$  мин.; 5 —  $1200^{\circ}$ ,  $\tau = 60$  мин.

ИК спектры поглощения исследуемых образцов записывались на автоматическом спектрофотометре ИК-14 А в области  $400-2000\text{ см}^{-1}$  в

вазелиновом масле. ИК спектры исходных веществ (рис. 3, кр. 1, 2) в целом идентичны спектру  $\alpha$ -кварца (кр. 1) и безводного сульфата кальция (кр. 2) [9, 10]. На рис. 4 представлены ИК спектры поглощения образцов, полученных за 5 мин. изотермической выдержки при 1000 (кр. 1) и 1100° (кр. 2) и 1200°С (кр. 3). Сравнение полученных ИК спектров поглощения со спектром исходных веществ (рис. 3) показывает, что они мало отличаются. В спектрах (кр. 1, 2) имеются полосы поглощения, характерные для исходных веществ [9, 10]. Так, в области валентных ( $1200-900\text{ см}^{-1}$ ) и деформационных колебаний ( $700-400\text{ см}^{-1}$ ) сохраняются интенсивные полосы поглощения, идентичные сульфату кальция ( $511, 594, 615, 675, 1098, 1145\text{ см}^{-1}$ ) и кварцу.

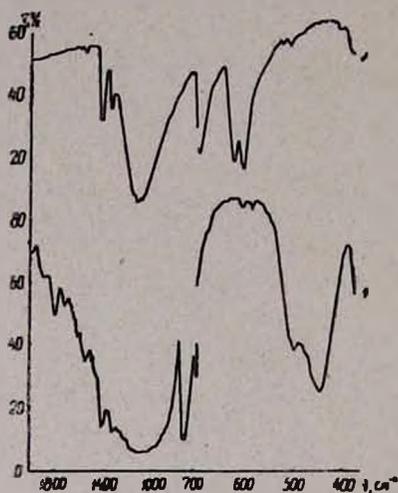


Рис. 3. ИК спектры исходных веществ: 1—кварцевый песок, 2—сульфат кальция, полученный из фосфогипса.

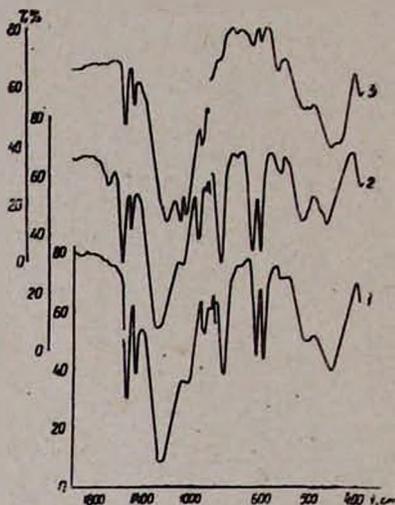


Рис. 4. ИК спектры продуктов обжига при: 1—1000, 2—1100, 3—1200°,  $t = 5$  мин.

Однако на ИК спектре образца, полученного при 1200° и продолжительности обжига 5 мин. (кр. 3), в области валентных колебаний уже обнаруживаются три слабовыраженные полосы поглощения ( $1106, 986, 934\text{ см}^{-1}$ ), соответствующие валентным колебаниям кремнекислородного аниона метасиликатной цепи  $[(\text{SiO}_3)_3]_n^-$  и идентичные высокотемпературной форме волластонита ( $\alpha\text{-CaSiO}_3$ ) [9, 11].

На ИК спектрах поглощения продуктов обжига, полученных при сравнительно длительном режиме изотермической выдержки (60 мин.), имеются существенные отличия (рис. 5, кр. 1—3). Так, на кр. 1 (1000°) в области частот  $700-400\text{ см}^{-1}$  обнаружен ряд отдельных малоинтенсивных полос поглощения ( $511, 453\text{ см}^{-1}$ ), присущих деформационным колебаниям аниона  $\text{SiO}_4$ , а в области  $1200-900\text{ см}^{-1}$  — полосы поглощения  $1130, 939\text{ см}^{-1}$  валентных колебаний этого аниона.

Образцы, полученные при 1100 (кр. 2) и 1200°С (кр. 3), имеют спектр поглощения, идентичный  $\alpha$ - и  $\beta$ -волластониту. На кр. 2 сильнее выявлена полоса поглощения  $510\text{ см}^{-1}$  и почти исчезли полосы с ча-

стотами 594, 612, 642  $\text{см}^{-1}$  сульфата кальция. В области высоких частот проявляются три широкие интенсивные полосы (1104, 986, 924  $\text{см}^{-1}$ ) волластонита [10]. На кр. 3, наряду с сильными полосами поглощения (1200—900  $\text{см}^{-1}$ ) в области валентных колебаний, обнаруживаются четыре полосы средней интенсивности (706, 562, 502 и 432  $\text{см}^{-1}$ ) колебаний SiOSi. Это говорит о существовании метасиликатной цепи  $[(\text{SiO}_3)_3]_n$  [11].

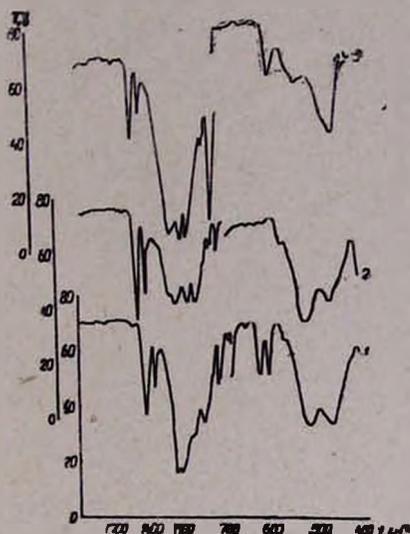


Рис. 5. ИК спектры продуктов обжига при: 1 — 1000, 2 — 1100, 3 — 1200°,  $\tau=60$  мин.

В табл. 2 приведены основные характерные полосы поглощения в спектрах исследуемых образцов в сравнении с имеющимися в литературе данными для  $\alpha$ - и  $\beta$ -волластонита.

Таблица 2

Частоты полос поглощения ( $\text{см}^{-1}$ ) синтезированного продукта и  $\alpha$ ,  $\beta$ -волластонита

Колебания	Соединение		
	псевдозолластонит ( $\alpha$ - $\text{CaSiO}_3$ ) [9]	волластонит ( $\beta$ - $\text{CaSiO}_3$ ) [11]	синтезированный волластонит (рис. 5, кр. 3)
$\nu_{as}$ (OSiO)	1095—1080 о. с.	1087 о. с.	1088 о. с.
	—	1056 о. сл.	1066 о. с.
$\nu_{as}$ (SiOSi)	—	1019 о. сл.	—
	994 о. с.	964 о. сл.	982 о. с.
$\nu_s$ (OSiO)	943—928	925 о. сл.	934 о. с.
	—	904	900 о. сл.
	725 о. с.	—	706 ср.
$\nu_s$ (SiOSi)	—	650 ср.	650 сл.
	—	650 ср.	602 сл.
	—	—	580 о. сл.
	565 с.	566 ср.	562
$\delta$ (Si—O)	—	508 ср.	502 ср.
	—	471 сл.	—
$\nu$ (Me—O)	447 о. с.	452 о. сл.	458 о. сл.
	—	—	432 о. с.

Как видно из данных табл. 2, в спектре синтезированного при 1200° за 1 час продукта имеются полосы поглощения для  $\beta$ -CaSiO<sub>3</sub> [11] и  $\alpha$ -CaSiO<sub>3</sub> [9].

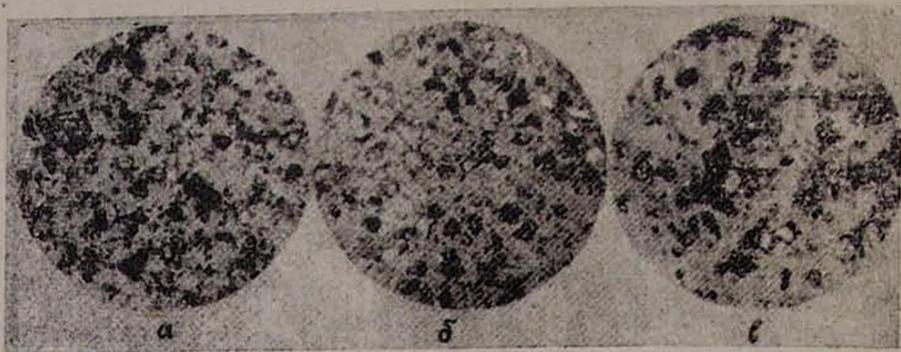


Рис. 6. Микрофотоснимки продуктов обжига при температурах (°C): а — 1000, б — 1100, в — 1200 (×93).

На рис. 6 приведены микроснимки образцов, полученных при: а — 1000, б — 1100 и в — 1200°C за 1 час изотермической выдержки. В образце (а) замечены агрегатизированные зерна с показателем светопреломления  $N_{\text{ср.}} = 1,559$ , а также бесцветные призматические кристаллы с интерференционной окраской от серой до оранжевой с  $N_{\text{ср.}} = 1,545$ . В образце (б) наблюдалось несколько агрегатизированных зерен бурого цвета со слабым двупреломлением  $N_{\text{ср.}} = 1,674$ . Кроме того, наблюдались бесцветные призматические неправильной формы зерна с  $N_{\text{ср.}} = 1,530$ . Образец (в) состоит в основном из крупных кристаллов с неправильной формой зерен размером 30—100  $\mu$  и явными двупреломлениями,  $N_{\text{ср.}} = 1,630$ , и 10—50  $\mu$  с более сильным двупреломлением серого цвета,  $N_{\text{ср.}} = 1,661$ .

Микроскопические исследования образцов показывают, что с повышением температуры обжига наблюдается изменение показателей светопреломлений, а также размеров и форм кристаллов с проявлением ясного двупреломления.

Данные показателей светопреломлений хорошо согласуются с литературными [12]. В образце продукта синтеза, полученном при 1200°, имеются воластонит  $\alpha$ - и  $\beta$ -модификаций.

**ԿԱԼՑԻՈՒՄԻ ՍՈՒԼՅԱՏԻ ՔԱՅՔԱՅՈՒՄԸ ՎԵՐԱԿԱՆԳԵՆԶ ՄԻՋԱՎԱՅՐՈՒՄ  
ԿՎԱՐՑԱՅԻՆ ԱՎԱԶԻ ՆԵՐԳՈՐԾՈՒԹՅԱՄ**

III. ԲՈՎՄԱՆ ԱՐԴԱՍԻՔԻ ՇԵՏԱԶՈՏՈՒՄԸ ՌԵՏԳԵՆՈԳՐԱՅԻԱԿԱՆ,  
ԻՆՅՐԱԿԱՐՄԻՐ-ՍՊԵԿՏՐՈՍԿՈՊԻԱԿԱՆ ԵՎ ԲՅՈՒՐԵՂԱԾՊՏԻԿԱԿԱՆ ԵՂԱՆԱԿՆԵՐՈՎ

Գ. Հ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ Լ Ե. Մ. ԽԵԶՈՒՄՅԱՆ

Բերված են կալցիումի սուլֆատի (ֆոսֆոգիպս) և կվարցային ավազի խառնուրդի բովումից ստացված արգասիքի ռենտգենաքրաֆիական, ինֆրա-

կարմիր-սպեկտրոսկոպիական և բյուրեղաօպտիկական հետազոտման արդյունքները:

Ցույց է տրված, որ  $1200^{\circ}\text{C}$ -ում 1 ժամ տևողությամբ խառնուրդի բովուրդից ստացվում են  $\alpha$ - և  $\beta$ -մոդիֆիկացիաներ (CS): Հաստատված է, որ CS-ի սինթեզը իրականացվում է կալցիումի օքսիդի և կվարցային ավազի անմիջական փոխազդեցությամբ առանց միջանկյալ  $\text{C}_2\text{S}$  ֆազի առաջացման:

## DECOMPOSITION OF CALCIUM SULPHATE IN A REDUCING MEDIUM IN MIXTURES CONTAINING QUARTZ SAND

### III. X-RAY, INFRARED SPECTROSCOPICAL AND CRYSTALLOOPTICAL INVESTIGATIONS OF THE PRODUCTS OF BURNING

G. O. GRIGORIAN and Ye. M. KHECHUMIAN

The results of X-ray, infrared spectroscopical and crystallooptical investigations of the products obtained from burning of mixtures containing calcium sulphate and quartz sand have been presented. It has been shown that the reaction product obtained at  $1200^{\circ}$  and during one hour consists mainly of wollastonites of  $\alpha$ - and  $\beta$ -modifications. It has been established that the synthesis of the CS phase is carried out by the direct interaction of  $\text{CaO}$  with  $\text{SiO}_2$ , without the formation of the intermediate  $\text{C}_2\text{S}$  phase.

### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Е. М. Хечумян, Л. А. Гюсламирян, Д. И. Алумян, Г. О. Григорян, Арм. хим. ж., 32, 939 (1979).
2. Е. М. Хечумян, Г. О. Григорян, Арм. хим. ж., 33, 28 (1980).
3. В. И. Бабушкин, Г. М. Матвеев, О. П. Мчедлоп-Петросян, Термодинамика силикатов, Изд. литературы по строительству, М., 1965, стр. 114.
4. Ю. М. Бутт, В. В. Тимашев, Портландцементный клинкер, Изд. литературы по строительству, М., 1967, стр. 127.
5. Э. М. Макарян, Е. М. Хечумян, Г. О. Григорян, Арм. хим. ж., 31, 572 (1978).
6. В. И. Михеев, Рентгенографический определитель минералов, Госгеолотехиздат, М., 1957, стр. 675.
7. Американская рентгенометрическая картотека, ASTM, Филадельфия, 1959.
8. Ю. М. Бутт, В. В. Тимашев, Практикум по химической технологии вяжущих материалов, Изд. «Высшая школа», М., 1973, стр. 82.
9. И. И. Плюскина, Инфракрасные спектры силикатов, Изд. МГУ, 1967, стр. 63.
10. Н. Моенке, Mineralspektren, Bd. I, Bd. II, 1962, 1964, Akademie-Verlag, Berlin.
11. А. Н. Лазарев, Колебательные спектры и строение силикатов, Изд. «Наука», Л., 1968, стр. 184.
12. А. Н. Винчелл, Г. Винчелл, Оптические свойства искусственных минералов, Изд. «Мир», М., 1967, стр. 353.