

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ОКСИДА КАЛЬЦИЯ С ДИОКСИДОМ
КРЕМНИЯ В ПРИСУТСТВИИ МИНЕРАЛИЗАТОРА

Г. О. ГРИГОРЯН, О. В. ГРИГОРЯН, К. Г. ГРИГОРЯН,
А. Н. АЗНАУРЯН и А. А. ХАЧАТРЯН

Институт общей и неорганической химии им. М. Г. Манвеляна
НАН Республики Армения, Ереван

Поступило 1 X 2003

Исследована система $\text{CaCO}_3\text{-SiO}_2$ при соотношении $\text{CaO/SiO}_2=1$ в присутствии минерализатора CaCl_2 . Установлено, что применение минерализатора позволяет осуществить синтез 2CaO-SiO_2 при температуре 900°C вместо 1200°C и выше, рекомендованных в литературе.

Рис. 3, табл. 1, библиографических ссылок 5.

Схема взаимодействия эквимолекулярной смеси кремнезём-оксид кальция при температуре 1200°C по Iander-Hoffman [1] основана на диффузионной теории, согласно которой реакция происходит на поверхности контакта фаз. Предполагается, что вначале образуется слой двукальциевого силиката, далее образуется дополнительный слой трехкальциевого дисиликата. Авторы работы считают, что известь диффундирует значительно быстрее, чем SiO_2 , а образующийся трехкальциевый силикат неустойчив при температуре ниже 1250°C , он исчезает и начинает быстро расти дополнительный слой метасиликата кальция.

Термодинамический анализ систем CaO-SiO_2 и $\text{CaCO}_3\text{-SiO}_2$ показывает, что система CaO-SiO_2 аналогична системе $\text{CaCO}_3\text{-SiO}_2$ [2]. Полученные значения (G°) отрицательны и более высоки для реакции образования метасиликата кальция, чем двукальциевого силиката [2]. Однако кинетические исследования показывают, что в процессе синтеза образуется двукальциевый силикат, который далее превращается в моносиликат. Система $\text{CaCO}_3\text{-SiO}_2$ при соотношении $\text{CaO/SiO}_2=1$ в присутствии минерализатора хлорида кальция в температурном интервале $700\text{-}900^\circ\text{C}$ не исследована [3].

В данной работе исследован процесс взаимодействия карбоната кальция и диоксида кремния в присутствии минерализатора хлорида кальция при соотношении $\text{CaO/SiO}_2=1$.

Экспериментальная часть

Опыты проводились в муфельной печи в интервале температур 700-1150°C, при продолжительности обжига 2 ч, соотношении CaO/SiO_2 в шихте, равной единице, и содержании хлористого кальция 0,5; 1,0 и 2,0 масс. %.

Ход реакции контролировался содержанием несвязанного оксида кальция ($\text{CaO}_{\text{св.}}$). Определены CO_2 в конечном продукте, насыпная масса и плотность полученных продуктов в зависимости от температуры синтеза. Содержание свободного оксида кальция в продукте определялось этилглицератным, количество CO_2 – объемными методами. Рентгенографические исследования проводились на дифрактометре “ДРОН-3” при медном отфильтрованном излучении.

В качестве кремнеземсодержащего компонента в исследованиях использовали кварцевый песок Авдеевского (Украина) и кварциты Нораванкского (Армения) месторождений, содержащие соответственно до 99 и 98 масс. % диоксида кремния. В качестве карбоната кальция использовали известняк Араратского месторождения, содержащий после обжига 98 масс. % CaO .

Исходные компоненты измельчались мокрым способом в шаровой мельнице и просеивались после сушки через сито 0063.

Результаты опытов представлены в таблице и на рис. 1, 2.

Таблица

Содержание $\text{CaO}_{\text{св.}}$ и CO_2 в обожженной смеси, масс. %

Молярное соотношение CaO/SiO ₂ в шихте	Содержание минерализатора CaCl ₂ , масс. %	Температура обжига, °С					
		700		800		900	
		CaO	CO ₂	CaO	CO ₂	CaO	CO ₂
β - кварц (кварцевый песок)							
CaO/SiO ₂ = 1	0	40,70	3,80	40,50	1,70	40,07	1,50
	0,5	31,50	3,60	0,15	0,80	отс.	1,20
	1,0	17,55	3,60	следы.	0,60	отс.	1,10
	2,0	9,75	3,60	отс.	0,55	отс.	0,80
кварцит							
CaO/SiO ₂ = 1	0	38,70	-	30,50	4,22	30,00	
	0,5	34,30	4,39	11,80	4,09	отс.	1,68
	1,0	23,40	3,60	1,07	3,60	отс.	1,90
	2.0	17.40	3.33	отс.	3.00	отс.	1.50

Как следует из данных таблицы, после выдержки в течение 2 ч при температуре 700°C в опытах с кварцевым песком содержание $\text{CaO}_{\text{св.}}$ в отсутствие минерализатора

составляет 40,7 масс. % или 83% от общего количества оксида кальция. Повышение температуры от 700 до 900°С в отсутствие минерализатора фактически не приводит к заметному увеличению количества связанного оксида кальция. Добавка минерализатора в количестве 2% уже при 700°С приводит к снижению свободного оксида кальция от 40,7 до 9,75 масс. %. При 800°С количество СаОсв. при содержании минерализатора 0,5; 1,0 и 2,0 масс.% соответственно составляет 40,5; 0,15 и следы. При содержании 0,5% СаСl₂ при 800 и 900°С свободный оксид кальция практически отсутствует.

При использовании нораванкских кварцитов вышеуказанные результаты получены при температуре 900°С. Нужно отметить, что повышенная активность проявляется в области плавления СаСl₂ (870°С).

Содержание СО₂ в полученных продуктах при использовании β-кварца при 800 и 900°С практически отсутствует. В опытах с кварцитом содержание СО₂ в продукте при 800°С колеблется в пределах 3,00–4,22%, что соответствует степени разложения СаСО₃ на 93%, а при 900°С практически отсутствует. Плотность конечного продукта увеличивается от 2,6041 до 3,0502 (для β-кварца) и от 2,8225 до 2,9911 г/см³ (для кварцита).

Результаты оптического исследования. Продукт, полученный из β-кварца, при содержании в шихте 0,5 масс. % минерализатора при 900°С и вторично обожженный при 1200°С состоит из двух фаз.

Первая фаза (900°С) – крупные прозрачные кристаллы с высокой шагреневой поверхностью, как бы усыпанной мельчайшей вкрапленностью. Размер кристаллов колеблется от 20 до 80 мкм в поперечнике. Угасание в прямоугольных разрезах прямое. Двупреломление – первого порядка. $N_m=1,620$. Фаза составляет 40% массы.

Вторая фаза – очень мелкие криптокристаллические образования, почти изотропные (слабо действуют на поляризационный свет). Количество второй фазы составляет 50% от массы. $N_m=1,5980$. Стекло прозрачное – 10%. Изотропное, возможно, кристаллическая фаза кубической системы. $N_m=1,5575$.

Продукт, обожженный при 1200°С, состоит из трех фаз.

Первая фаза составляет 70%. В основном наблюдаются мелкие агрегаты, собранные в скопления неправильной формы или в цепочки: слабо реагируют на поляризационный свет. Зерна непрозрачны, усеяны мельчайшей точечной вкрапленностью. Показатель преломления $N_m>1,6550$.

Вторая фаза – более крупные, иногда призматические кристаллы с мельчайшей точечной вкрапленностью серого цвета. Величина зерен доходит до 70 мкм в длину и 50 мкм в ширину. Интерференционная окраска I порядка. $N_m>1,6550$. В количественном отношении ~ 25%.

Третья фаза – около 5% мелкие, совершенно прозрачные осколки или стекла или кристаллы кубической системы, изотропные, не реагируют на поляризационный свет.

На рис. 1 приведена дериватограмма исходной шихты при содержании 0,5% CaCl_2 . Навеска 388 мг. ДТА снята при чувствительности 500 $^{\circ}\text{V}$, скорости нагрева 20 $^{\circ}\text{C}$ мин $^{-1}$.

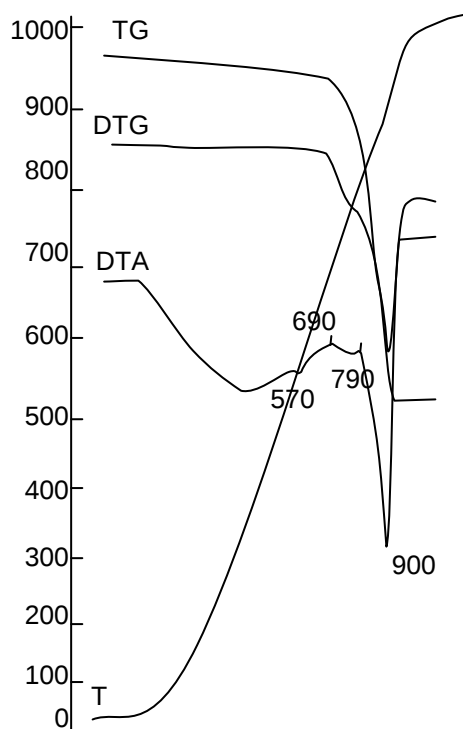


Рис. 1. Дериватограмма исходной шихты.

Как следует из кривой DTA, эндоэффект при 570 $^{\circ}\text{C}$ характерен превращению β -кварца в α -кварц, эндоэффект при 790 $^{\circ}\text{C}$ соответствует плавлению CaCl_2 . При 700 $^{\circ}\text{C}$ начинается разложение CaCO_3 и эндоэффект заканчивается при 900 $^{\circ}\text{C}$. Так как процесс синтеза $\beta\text{-C}_2\text{S}$ эндотермический, этот эффект совпадает с эффектом разложения CaCO_3 и на кривой DTA не зафиксирован.

Образец после снятия дериватограммы содержал 14 вес. % свободного оксида кальция. Для образца, обожженного при 1200 $^{\circ}\text{C}$, на рентгенограмме (рис. 3) соответственно получены: для C_2S $d/n=2,85; 2,77; 2,72; 2,60; 2,27; 2,18$ и $1,97\text{E}$ и для β -кварца: $4,23; 3,31; 2,44; 2,27; 2,18; 2,12; 1,81$ и $1,53\text{E}$.

Рентгенограммы указанных образцов представлены на рис. 2, 3.

На рентгенограмме образца, обожженного при 900 $^{\circ}\text{C}$ (рис.2), имеются интенсивные линии ($\text{-C}_2\text{S}$ с $d/n=2,85; 2,76; 2,72; 2,60; 2,27; 2,17; 2,01; 1,97\text{E}$ и d/n не вступившего в реакцию β -кварца: $4,23; 3,31; 2,43; 2,27; 2,12; 2,01; 1,81; 1,67; 1,54\text{E}$ [4].

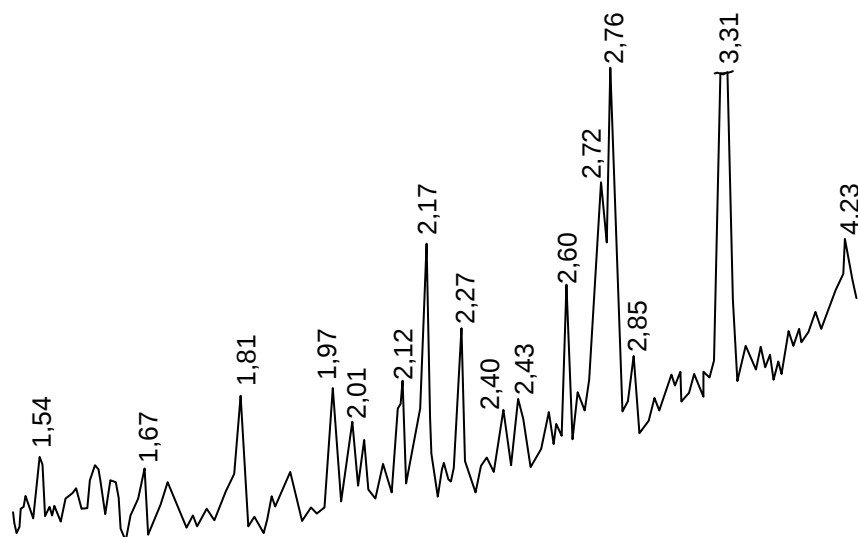


Рис. 2. Рентгенограмма образца, обожженного при 900°C

В работе [5] исследован синтез C_2S из кремнекислоты и оксида кальция при температурах 1000, 1100, 1250 и 1450°C. Установлено, что содержание свободного оксида кальция соответственно составляет: 42,99; 38,17; 26,29; 15,29, а при использовании плавней (Al_2O_3 , Fe_2O_3) 36,73; 30,71; 21,95 и 0,11 масс. %.

Неактивное взаимодействие CaO с C_2S авторы объясняют тем, что некоторое количество CaO , входящее в состав решетки ортосиликата кальция в виде твердого раствора, внедряется в состав C_2S , образуя малоактивный стабилизированный β - C_2S . Введение в систему плавня приводит к значительному ускорению процесса связывания извести кремнекислотой, что объясняют образованием эвтектического расплава с низкой вязкостью, обеспечивающего высокую скорость переноса Ca^{2+} .

При применении минерализатора $CaCl_2$ активное взаимодействие CaO и SiO_2 дает возможность получить аналогичные результаты при 900°C. Роль минерализатора сводится, по-видимому, к образованию слоев, смачивающих оксид кальция и диоксид кремния, что приводит к значительному уменьшению межфазового поверхностного натяжения и уменьшению энергии связи поверхностного слоя, а это в свою очередь приводит к ускорению реакции взаимодействия оксида кальция с кремнеземом.

Образование легкоплавких фаз подтверждается кристаллооптическими исследованиями. Так, в образце, полученном при 900 и 1200°C, обнаружена стеклофаза в количестве 10 и 5%.

Отсутствие на рентгенограмме (рис. 3) при 1200°C характерных линий волластонита можно объяснить образованием стабильного C_2S , не взаимодействующего с SiO_2 даже при 1200°C.

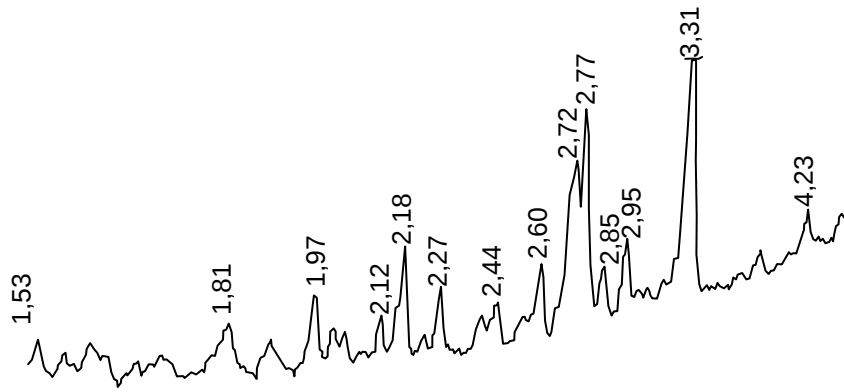


Рис. 3. Рентгенограмма образца, обожженного при 1200°C

Таким образом, применение хлористого кальция позволяет избежать лимитирующей роли диффузионных процессов, которые регулируют скорость взаимодействия оксида кальция с кремнеземом при высоких температурах, и рекомендовать новый, более интенсивный способ синтеза ларнита.

ԿԱԼՑԻՈՒՄԻ ՕՔՍԻԴԻ ԵՎ ՄԻԼԻՑԻՈՒՄԻ ԴԻՕՔՍԻԴԻ ՓՈԽԱԶԴԵՑՈՒԹՅԱՆ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ ՄԻՆԵՐԱԼԻԶԱՏՈՐԻ ՆԵՐԿԱՅՈՒԹՅԱՄԲ

Գ. Հ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ, Օ. Վ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ, Կ. Գ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ,
Ա. Ն. ԱԶՆԱՐՅԱՆ և Ա. Ա. ԽԱՉԱՏՐՅԱՆ

Գրականության մեջ CaCl_2 միներալիզատորի ներկայությամբ CaCO_3 և SiO_2 համակարգը ($\text{CaO}/\text{SiO}_2=1$ մոլային հարաբերությամբ), 700-900°C ջերմաստիճանային տիրույթում չի ուսումնասիրված: Մեր փորձերի պայմաններն են՝ ջերմաստիճանը՝ 700-1150°C; տևողությունը՝ 0,5; 1,5; 2,0 կշռային տոկոս: Փոշակերպման աստիճանը գնահատվել է ազատ CaO -ի քանակությամբ: Որոշվել է վերջնանյութերի տեսակարար և ծավալային կշիռները և նրանց մեջ CO_2 -ի պարունակությունը: Որպես սիլիցիում պարունակող ելանյութ օգտագործվել է Ավդենսկի (Ուկրաինա) քվարցային ավազը և Նորավանքի (Հայաստան) քվարցիտները, իսկ որպես CaCO_3 ՝ Արարատի կրաքարը: Պարզվել է, որ CaCl_2 -ը ներկայությունը թույլ է տալիս արդեն 900°C-ում սինթեզել $2\text{CaO}(\text{SiO}_2$, ի դեմս գրականության մեջ հայտնի 1200°C և ավելի բարձր ջերմաստիճանների:

INVESTIGATION OF INTERACTION BETWEEN EQUIMOLAR AMOUNTS OF CaO AND SiO_2 IN THE PRESENCE OF MINERALIZATOR

G. H. GRIGORYAN, O. V. GRIGORYAN, K. G. GRIGORYAN,
A. N. AZNAURYAN and A. A. KHACHATRYAN

There are no data available in literature on the CaCO_3 - SiO_2 system for a $\text{CaO}/\text{SiO}_2=1$ ratio, in the presence of mineralizer (calcium chloride) in the 700-900°C temperature range. In this work, the interaction of calcium carbonate with silicon dioxide in the presence of mineralizer (calcium chloride)

was investigated. Experiments were carried out in kiln at 700-1150°C; 2 h; the CaO/SiO₂ ratio was taken at 1:1 molar ration; while the content of calcium chloride was at 0.5, 1.0 and 2.0 mass per cent. The progress of the reaction was controlled by the content of unbound CaO. The content of CO₂ in the end-product, as well as the loose weight and specific gravity of the obtained products depended on the synthesis temperature, and the content of calcium chloride in initial kiln load were determined. Avdeevsk (Ukraine) quartz sand and Noravank (Armenia) quartzites were used as silica-aontaining component with 99 and 98 mass par cent of silicon dioxide, accordingly. Limestone of Ararat deposits was used as a source of calcium carbonate, which contained up to 98 mass per cent of CaO, after baking. It was established that the use mineralizer allows to synthesize 2CaO·SiO₂ at 900°C rather than at elevated temperatures (1200°C and up), as is known from literature.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Эйтель В.* Физическая химия силикатов. М., ИЛ, 1962, с. 711.
- [2] *Бабушкина В.И., Матвеев Г.М., Мchedлов-Петросян О.И.* Термодинамика силикатов. М., Изд. литер. по строит., 1965, с. 114.
- [3] *Бутт Ю.М., Тимашев В.В.* Портландцементный клинкер. М., Изд. литер. по строит., 1967, с. 134.
- [4] Рентгенометрический определитель минералов. М., Гостехтеоретиздат, 1959, с. 50.
- [5] *Тимашев В.В.* Избранные труды. Синтез и гидратация вяжущих материалов. М., Наука, 1986, с. 236.