

СИНТЕЗ ВОЛЛАСТОНИТА ИЗ КАРБОНАТА КАЛЬЦИЯ И ТРИДИМИТА

Г. О. ГРИГОРЯН, К. Г. ГРИГОРЯН, А. Б. МУРАДЯН и О. В. ГРИГОРЯН

Институт общей и неорганической химии НАН Республики Армения, Ереван

Поступило 4 X 1994

Изучен синтез волластонита из карбоната кальция и природного γ -тридимита. Исследования проводились в муфельной печи при температуре 1300—1400°, продолжительности опыта 0,5—1 ч и соотношении CaO/SiO_2 в шихте, равном единице. Опытные-заводские исследования проводились во вращающейся печи с $d=1,7$ м и $l=33$ м. Шихта подавалась в печь в виде пульпы с удельным весом 1,25 г/см³ и влажностью 58 масс.%. Температура в обжиговой зоне поддерживалась 1100—1250°. На термограммах образцов, взятых из печи в зоне обжига 1000—1250°, получены термические эффекты при 450—480°. Для системы $\text{CaO}-\text{SiO}_2$ (CS) в литературе отсутствуют данные об указанных эффектах, а рентгенограммы показывают в основном линии α -волластонита.

Установлено, что при работе с γ -тридимитом практически происходит 100% превращение шихты в α -волластонит, чего не удавалось при работе с β -кварцем как в лабораторных, так и в опытно-заводских условиях.

γ -Тридимит имеет более низкую плотность, чем β -кварц (2,26 против 2,65 г/см³), неустойчив, имеет грубые дефекты решетки, чем и объясняется высокая реакционная способность γ -тридимита при синтезе волластонита.

Рис. 3, табл. 7, библиограф. ссылки 11.

Высокотемпературный синтез волластонита из карбоната кальция и β -кварца происходит двухстадийно через двухкальциевый силикат при весьма низких скоростях реакции и высоких температурах процесса [1]. Нами было установлено, что при добавке оксидов металлов в количестве до 2 масс.% в исходную реакционную шихту становится возможным ускорить синтез α -волластонита из β -кварца и карбоната кальция и осуществить процесс при 1300—1350° и продолжительности обжига 0,5—1 ч [3—5]. Однако при этом не обеспечивается чистота продукта.

Ранее нами были изучены синтез моногидросиликата кальция из γ -тридимита и β -кристобалита в гидротермальных условиях и получение волластонита на их основе [6]. Было установлено, что γ -тридимит и β -кристобалит при гидротермальном синтезе весьма активны, что обеспечивает одностадийный синтез моногидросиликата, минуя образование фазы C_2SH . С учетом вышеуказанного с целью разработки одностадийного процесса высокотемпературного синтеза волластонита из карбоната кальция и диоксида кремния в данной работе в качестве кремнеземсодержащего компонента был использован природный γ -тридимит.

Полученные данные сопоставлены с результатами, полученными при работе с β -кварцем в идентичных условиях.

Опыты проводились в лабораторных, а также в опытно-промышленных масштабах на непрерывнодействующей установке с тридимитом Сисианского района (плотность 2,26 г/см³) и известняком Араратского месторождения (плотность 2,48 г/см³), химический анализ и дисперсность которых приведены в табл. 1,2.

Таблица 1

Химический анализ тридимита и известняка, масс. %

Наименование	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O+K ₂ O	ППП
Тридимит	92,5	1,14	0,51	0,56	0,30	0,14	4,09
Известняк	2,52	0,64	0,62	52,3	0,5	—	42,1

Таблица 2

Дисперсность тридимита и известняка, масс. %

Наименование	№№ смг						
	0,63	0,4	0,2	0,1	0,063	0,05	—0,05
Известняк	0,52	17,35	36,38	27,76	12,41	2,47	2,49
Тридимит	—	—	—	—	15,50	9,30	74,50

Опыты в лабораторных условиях. С целью установления оптимальной температуры синтеза опыты проводились при 1300, 1350 и 1400° и продолжительности обжига 0,5 ч. В тигель помещалась шихта, содержащая CaCO₃—108,21 г и SiO₂—60,6 г, соотношение CaO/SiO₂=1. Муфельная печь заранее подогревалась до заданной температуры, после чего в печь помещался тигель с шихтой и выдерживался при заданной температуре и продолжительности опыта.

В опытах при 1300° и продолжительности 0,5 ч наблюдались низкая степень превращения и весьма низкая плотность продукта 2,03 г/см³. В опытах при 1400° получен плав.

В опытах при 1350 получен спек практически с 100% превращением, содержащий свободную окись кальция (0,8 масс.%) и с плотностью 2,67 г/см³. Рентгенограмма полученного продукта имеет характерные линии α-волластонита с d/n=3,23; 2,80; 2,40; 1,98 и 1,73 Å [7].

С целью выявления влияния примесей в тридимите на скорость химической реакции проводились также опыты с обогащенным тридимитом. Примеси тридимита в основном находились в легкой фракции, для их удаления была использована вода, а разложение оксидов металлов осуществлялось соляной кислотой. Опыты проводились при 1300° и продолжительности 1 ч. Полученные продукты, не содержащие свободного оксида кальция, практически не отличались от продукта, полученного из необогащенного тридимита, и имели плотность 2,8725; 2,9156 и 2,8935 г/см³.

С целью выявления влияния модификации кремнезема на ход процесса проводились исследования также с β -кварцем. Опыты проводились при 1300° и продолжительности 1 ч с кварцевым песком, содержащим 99% SiO_2 . Степень превращения гидроксида кальция составляла 64,4 и 60 масс. % при работе с диоксидом кремния, просеянным через сита 0,05 и 0,63, что соответствует $\text{CaO}_{\text{акт}}$ в продукте 17,0 и 18,58 масс. %. При работе с γ -тридимитом имело место 100% превращение.

Таким образом, была установлена возможность при применении тридимита взамен β -кварца при высокотемпературном синтезе получить волластонит, практически не содержащий свободного оксида кальция.

Опытно-заводские исследования проводились на непрерывнодействующей установке. Обжиг проводился во вращающейся печи $\alpha = 1,7$ м; $l = 33$ м. Шихта—карбонат кальция Араратского и тридимит Сиенанского месторождений, подавалась в печь в виде пульпы с содержанием 58 масс. % влаги, с удельным весом $1,25$ г/см³. Снижение влажности ниже 58 масс. % не позволило обеспечить подвижность пульпы и перекачку с помощью центробежного пульпонососа.

Результаты химического анализа исходной пульпы а также шихты по длине печи 26, 14, 9 м и на выходе из печи представлены в табл. 3. Как следует из представленных результатов, соотношение CaO/SiO_2 в шихте составляло в среднем 0,885—0,90, что в основном не нарушается при обжиге по всей длине печи.

Технологический режим работы обжиговой печи представлен в табл. 4. Максимальная температура 1250° обеспечена на 5 м печи. В печь подавалась пульпа в количестве 0,7—1,0 м³/ч.

Содержание (масс. %) CaO св., ппн и плотность шихты по длине печи представлены в табл. 5. Как видно из таблицы, при выходе практически отсутствует свободная окись кальция (1,2 масс. %), ппн составляет 0,18 масс. %, а плотность— $2,9372$ г/см³, что соответствует плотности волластонита, полученного из тоберморита, ксонотлита и неконта [2].

Пробы полупродукта и продукта по длине печи 26, 14, 9 и 5 м, а также после печи подвергались химическому, термическому и рентгенографическому методам анализа.

Данные термического анализа представлены на рис. 1.

ДТА образца, взятого из 26-метровой отметки печи (150 — 800°), показал эндозффект 900° , вызванный разложением карбоната кальция, сопровождающимся потерей 22,5 масс. %, массы.

ДТА образцов, взятых на 14-метровой отметке печи (1050 — 1080°), 9-метровой (1150 — 1200°) и 5-метровой (1250°), и продукта представлены на рис. 1 (кр. 1, 2, 3 и 5).

На ДТА образца, взятого на 14 и 9-метровой отметке (кр. 1 и 2), имеются эндотермические эффекты при 480° и 780°C . С увеличением времени и температуры обжига (на 5-метровой отметке) эндозффект при 480°C сохраняется, а эффект при 780° отсутствует (кр. 3). Даль-

нейшее увеличение температуры и экспозиции приводит к исчезновению эндоэффекта на ДТА (рис. 1, кр. 4)

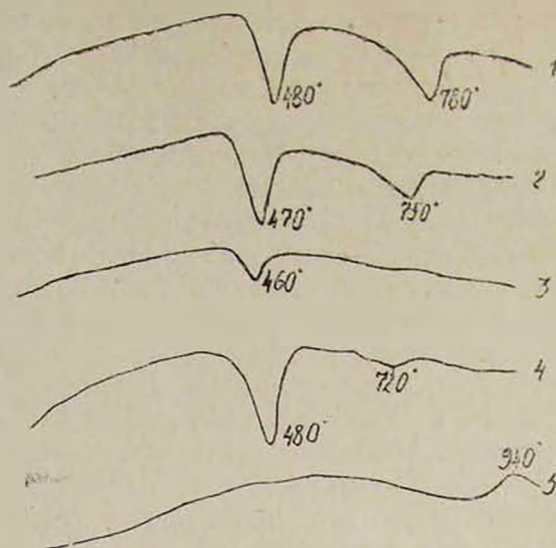


Рис. 1. Кривые ДТА образцов, взятых по длине печи: 1 — 14 м, 2 — 9 м, 3 — 5 м, 5 — продукт, 4 — образец с 14 м после повторного обжига при 900°.

Таблица 3
Результаты химического анализа исходной пудры и шихты по длине печи 26,14 и 9 м и на выходе из печи

Место отбора	Химический состав в пересчете на сухой продукт, масс. %								
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	ппп	CaO/SiO ₂
Пудра с влажностью 34,6%									
На входе в печь	38,06	2,06	0,49	31,5	0,25	0,03	0,075	26,85	0,885
26 м от начала печи	50,3	3,97	0,53	42,6	0,50	0,81	0,118	3,29	0,995
14 м от начала печи	53,54	1,91	0,54	38,50	0,30	0,32	0,12	3,31	0,77
9 м от начала печи	53,47	2,08	0,52	42,00	0,40	0,30	0,113	1,78	0,84
5 м от начала печи	51,24	2,43	0,62	42,35	0,50	0,42	0,122	0,54	0,884
Выход из печи продукт	50,92	2,89	0,66	42,91	0,80	0,43	0,11	0,53	0,900
26 м от начала печи	39,0	1,78	0,42	32,94	0,54	0,39	0,08	25,16	0,990
14 м от начала печи	51,7	1,99	0,61	42,70	0,50	0,21	0,113	2,00	0,88
9 м от начала печи	52,00	2,43	0,57	43,46	0,70	0,24	0,118	0,22	0,84
5 м от начала печи	51,33	3,76	0,74	43,11	0,50	0,30	0,113	0,30	0,898
Выход из печи	52,26	2,59	0,66	42,81	0,80	0,265	0,113	0,30	0,880
Из ц клонов	45,26	3,32	0,58	31,70	0,50	0,5	0,122	14,26	0,750

Все вышеуказанные эндоэффекты сопровождаются потерей веса (табл. 6).

Таблица 4

Технологический режим работы обжиговой печи

Расход		Температура по длине печи, °С					Температура продукта после охлаждения, °С
пульпы, м ³ /ч	природного газа, м ³ /ч	5 м	9 м	14 м	26 м	дымовых газов по длине печи	
0,70	277	1250	1150	1060	800	230	25
0,65	257	1230	1170	1070	850	210	25
0,65	245	1250	1180	1060	780	210	20
0,62	256	1260	1200	1070	780	200	20
0,90	164	1250	1200	1080	760	200	20
0,90	160	1250	1220	1090	760	200	25
1,00	240	1250	1220	1060	750	160	25
1,00	240	1250	1220	1060	750	160	25
1,00	240	1250	1200	1050	700	140	20

Таблица 5

Содержание (масс. %) СаО_{св.}, ппп и плотность шихты по длине печи

Место отбора пробы	СаО _{св.} , масс. %	ппп, масс. %	Плотность, г/см ³
26 м от начала печи	10,4	22,4	2,4725
14 м	7,1	4,85	2,7452
9 м	4,6	0,44	2,8216
5 м	1,9	0,36	2,8608
При выходе из печи	1,2	0,18	2,9372

Таблица 6

Потеря веса, масс. %

Эндоэффект, °С	14 м	9 м	5 м
480	1,33	1,62	0,557
780	2,66	1,08	—

Образец из 14-метровой отметки печи подвергался повторному обжигу в муфельной печи, ДТА которого представлен на кр. 4. После обжига эндоэффект при 480° сохраняется, а эндоэффект при 780° отсутствует. На кривой появился новый эндоэффект при 720°.

Эндоэффект при 780° можно отнести к температуре разложения СаСО₃ [8], а эндоэффект при 480° не расшифрован.

Рентгенограммы образцов представлены на рис. 2.

На рентгенограмме образца, взятого из 26-метровой отметки печи, имеются характерные линии карбоната кальция $d/n=3,84; 3,02; 2,48; 2,20; 1,86; 1,52 \text{ \AA}$ [10] и диоксида кремния. Образец из 14-метровой отметки печи состоит из смеси SiO_2 (γ -тридимита и β -кristобалита) с $d/n=4,05; 3,24; 2,15 \text{ \AA}$ [9] и вновь образовавшегося $\beta\text{-CaSiO}_3$ с $d/n=3,85; 3,51; 2,97; 2,47; 2,18 \text{ \AA}$. На рентгенограмме образца линии двухкальциевого силиката не идентифицируются.

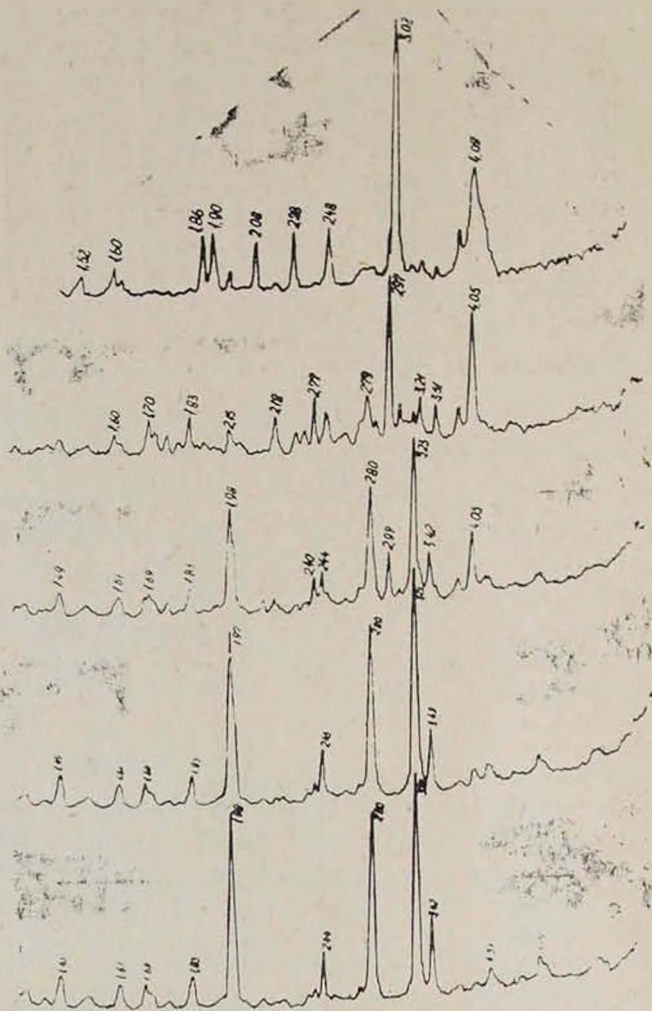


Рис. 2. Рентгенограммы образцов, взятых по высоте печи.

Рентгенограмма образца, взятого из 9-метровой отметки, идентична рентгенограмме α -волластонита с $d/n=3,22; 2,80; 1,97; 1,47 \text{ \AA}$. Рентгенограмма образца из 5-метровой отметки печи, а также после печи соответствует $\alpha\text{-CaSiO}_3$ с характерными линиями $d/n=3,23; 2,80; 2,44; 1,98; 1,23 \text{ \AA}$ [7].

Для сравнения проводились опыты с шихтой из известняка и β -кварца, рекомендованной в работе [5] (табл. 7).

Таблица 7

Химический состав шихты, масс. %

Химический состав, масс. %	CaCO_3	SiO_2	CaO	$\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$
	27,60	40,60	19,20	12,60

Шихта гранулировалась на тарельчатом или барабанном грануляторе ($d=1$ м, $l=5$ м). Гранулы в печь подавались ленточным транспортером. Использование гранулированной шихты способствует резкому сокращению потери шихты (4 масс. %) с отходящими газами.

Рентгенограмма образца, взятого из 5-метровой отметки печи (1250°), показала, что продукт представляет собой смесь α - и β -волластонита и $\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$. Интенсивные линии $\alpha\text{-CaSiO}_3$ на рентгенограмме с $d/p=3,23; 2,79; 2,44; 2,08; 1,97; 1,81; 1,68$ Å. Для $\beta\text{-CaSiO}_3$ характерными линиями являются $d/p=3,83; 3,33; 2,59; 2,18; 1,83; 1,75$ Å. На кривой ДТА отсутствует эндоэффект при 480° , а эндоэффект при 780° сохранился. Продукт представляет собой α -волластонит.

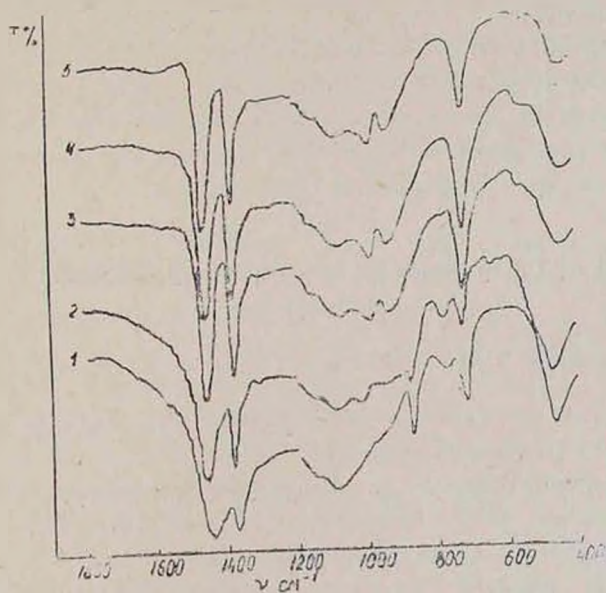


Рис. 3. ИКС образцов, взятых по длине печи: 1 — 26 м, 2 — 14 м, 3 — 9 м, 4 — 5 м, 5 — продукт.

Образцы, взятые по длине печи, подвергнуты также ИКС анализу. Результаты приведены на рис. 3. На ИК спектрах образца, взятого при длине печи 26 м, имеются полосы поглощения CaCO_3 при 850 cm^{-1}

и SiO_2 при 470, 775 и 1090 см^{-1} (кр 1). На ИК спектрах образца с 14-метровой отметки показано ослабление полосы при 1090 см^{-1} , полоса при 775 см^{-1} сохраняется, полосы поглощения CaCO_3 при 880 см^{-1} очень слабые (кр. 2) [8]. ИКС образца с 9-метровой отметки печи указывает, что получена смесь α - и β - CaSiO_3 . Полосы поглощения при 980 и 725 см^{-1} характерны для β и α - CaSiO_3 , соответственно (кр 3). Из 5-метровой отметки печи получен α - CaSiO_3 с полосами поглощения при 1010, 1060, 725 и 447 см^{-1} (кр. 4,5) [11]. Таким образом, ИК спектроскопия не выявила новых полос поглощения, которые могли бы объяснить происхождение эндоэффекта при 470° .

Химическим, ИК спектроскопическим, рентгенографическим и термографическим методами анализа шихты в зоне обжига, а также продукта, установлено, что при работе с γ -тридимитом происходит практически 100% превращение шихты в α -волластонит, что не удавалось при работе с β -кварцем как в лабораторных, так и в опытно-заводских условиях.

γ -Тридимит имеет более низкую плотность, чем β -кварц (2,16 против $2,65 \text{ г/см}^3$), неустойчив, имеет грубые дефекты решетки.

Благодаря сдвигу и трещинам элементы такой решетки обладают значительной подвижностью, чем и объясняется относительно большая скорость переноса вещества. Вышеуказанными факторами объясняется высокая реакционноспособность γ -тридимита при высокотемпературном синтезе волластонита.

При питании вращающейся печи нулевой только часть печи непосредственно используется как тепловой аппарат для обжига печи, а значительная часть ее применяется как сушильный агрегат. Этим объясняется низкая производительность 6—7 кг/м^3 ч волластонита против 20 при работе с гранулированной шихтой.

ՎՈՒԱՍՏՈՆԻՏԻ ԱՆԵԹԵԶԸ ԿՍԱՑԻՈՒՄԻ ԿԱՐԲՈՆԱՏԻՑ ԵՎ γ -ՏՐԻԴԻՄԻՏԻՑ

Գ. Հ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ, Կ. Գ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ, Ա. Բ. ՄՈՒՐԱԿՅԱՆ Լ. Ս. Վ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ

Ուսումնասիրված են վոլաստոնիտի սինթեզը կալցիումի կարբոնատից, բնական β -կվարցից կամ γ -տրիդիմիտից:

Լաբորատոր պայմաններում հետազոտությունները կատարվել են մոնֆելային վառարաններում, 1300 — 1400°C -ի, $0,5$ - 1 ժամ տևողությամբ և բովախառնուրդում $\text{CaO/SiO}_2=1$ պայմաններում:

Գործարանային փորձերը կատարվել են $d=1,7$ մ և $l=33$ մ պտտվող վառարանում: Բովախառնուրդը խոլուսի ձևով տրվել է վառարան 58 մաս. % խոնավությամբ և $1,25 \text{ գ/սմ}^3$ տեսակարար կշռով: Ջերմաստիճանը թրժման զոնայում պահպանվել է 1100 — 1250°C :

Վերջանյութերի նմուշների քիմիական, ռենտգենոգրաֆիկ և թերմոգրաֆիկ անալիզի եղանակներով հաստատված է, որ γ -տրիդիմիտով աշխատելու դեպքում բովախառնուրդը 100%-ով փոխարկվում է α -վոլաստոնիտի, շրջան-

ցելով Ca_2S ֆազը, որը չի հաջողվում իրագործել β -կվարցի օգտագործման դեպքում: Վառարանի β րծման զոնայից ($900-1100^\circ\text{C}$) վերցրած նմուշների β երմոգրամների վրա ստացվել են էնդոէֆեկտներ $450-480^\circ\text{C}$, որոնք CS համակարգերի համար գրականության մեջ նկարագրված չեն:

SYNTHESIS OF WOLLASTONITE FROM CALCIUM KARBONATE AND TRIDYMITE

G. H. GRIGORIAN, K. G. GRIGORIAN, A. B. MURADIAN and O. V. GRIGORIAN

The process of synthesis of wollastonite from calcium carbonate and natural γ -tridymite and β -quartz has been studied: Laboratory studies have been carried out in a muffle furnace at a temperature of $1300-1500^\circ\text{C}$ with the process duration of $0,5-1$ hour and the ratio of CaO/SiO_2 in the charge equal to one.

Blant experiments have been carried out in a rotary furnace with $d=1,7$ m and $l=33$ m. The charge from of pulp with the specific weight of $1,25$ gm/cm³ and humidity 53 mass % has been pumped into the furnace. The kilning zone temperature has been kept at $1100-1200$ C.

Chemical, X-ray and thermographic analysis of both the charge and the product in the kilning zone have shown that treatment of γ -tridymite results in a practically 100% transformation of the charge into wollastonite, while treatment of β -quartz didn't give the same effect.

The thermograms of the samples taken from the kilning zone show thermic effects at $4.0-580^\circ\text{C}$. There are no such effects mentioned in studies on the $\text{CaO}-\text{SiO}_2$ (CS) system.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Jaider W., Hoffman E. — Z. Anorg. Allg. Chem., 1934, v. 218, p. 211.
2. Григорян Г. О., Мурадян А. Б., Григорян К. Г.—Арм. хим. ж., 1990, т. 43 № 5, с. 296
4. Авт. свид. № 1546423 (1987), СССР/Григорян К. Г., Григорян О. В.—Бюлл. 1989, № 7.
4. Авт. свид. № 1546423 (1987), СССР/Григорян К. Г., Григорян О. В.—Бюлл. изобр., 1990, № 8.
5. Авт. свид. № 1662929 (1989), СССР/Григорян К. Г., Григорян О. В.—Бюлл. изобр., 1991, № 26.
6. Григорян Г. О., Григорян О. В., Мурадян А. Б., Григорян К. Г.—Арм. хим. ж., 1996, т. 49, № 1—2, с. 31.
7. Heller J., Taub or H. F. W. — Crystallographic Data for the Calcium Silicates, London, 1956.
8. Горшков В. С., Тимашев В. В., Савельев В. Г.—Методы физико-химического анализа вяжущих веществ. М., Высшая школа, 1981, с. 259.
9. Powder diffraction File Search manual Hanawalt method, JCPDS, 1973.
10. Михеев В. И.—Рентгенографический определитель минералов. М., Госгеолтехиздат, 1957, с. 488.
11. Лазарев А. Н.—Колебательные спектры и строение силикатов. Л., Наука, 1968, с. 143, 185.