

М.Г. Пона, З.І. Боровець, О.В. Кобрин, В.В. Кочубей
Національний університет "Львівська політехніка",
кафедра хімічної технології силікатів

ВИКОРИСТАННЯ ГІДРОТЕРМАЛЬНОЇ ОБРОБКИ В ТЕХНОЛОГІЇ ОТРИМАННЯ ВОЛАСТОНІТУ

© Пона М.Г., Боровець З.І., Кобрин О.В., Кочубей В.В., 2012

Встановлено можливість та досліджено умови синтезу воластоніту за двостадійною технологією, яка передбачає на стадії гідротермальної обробки отримання проміжної фази у формі гідросилікату кальцію (тобермориту 11,3 Å) з подальшим його випалом до β -CaO·SiO₂. Вивчено вплив форми SiO₂ та консистенції сировинної суміші на вихід синтетичного воластоніту.

Ключові слова: гідросилікати кальцію, тоберморит, воластоніт.

It is investigated possibility and condition of synthesis of wollastonite by two-stage technology which foresees the receipt of intermediate phase in form of hydrosilicate calcium (tobermorite 11,3 Å) on the stage of hidrothermal treatment with it's further burning to β -CaO·SiO₂. It is studied influence of forms of SiO₂ and consistency of raw material mixture on the output of synthetic wollastonite.

Key words: hydrosilicate calcium, tobermorite, wollastonite.

Постановка проблеми

Воластоніт використовується в різноманітних галузях промисловості. Найширше застосовують воластоніт у керамічній технології завдяки комплексу його цінних фізико-механічних властивостей: здатності підвищувати міцність та білизну виробів, зменшувати вологісне розширення черепка з підвищенням довговічності продукції, збільшувати термостійкість виробів, спрямовано регулювати властивості полив, покращувати електрофізичні властивості кераміки. Крім цього його використовують також у виробництві флюсів, як наповнювач пластмас, лакофарбових і композиційних матеріалів. Обмеженість родовищ природного воластоніту в світі, практична відсутність промислових запасів його в Україні та перспективи багатоцільового застосування цього матеріалу в різноманітних сферах людської діяльності актуалізують необхідність пошуку нових шляхів і розроблення технології синтезу штучного воластоніту. Важливим є відпрацювання технічних прийомів синтезу, які забезпечували б економію енергозатрат на виробництво.

Аналіз останніх досліджень і публікацій

Нині загальноприйнятим методом синтезу воластоніту є класична керамічна технологія, яка полягає в твердофазовому спіканні кремнеземо- і кальцієвмісного компонентів. Основна увага при цьому приділяється питанням інтенсифікації синтезу за рахунок збільшення тонини розмелювання вихідних компонентів, заміни кристалічного кварцу на аморфні форми SiO₂, зміни відношення в масі CaO:SiO₂ та вибору оптимальних температурно-часових параметрів випалу. Як кальцієвмісний компонент літературні джерела пропонують карбонат кальцію або кремнеземисті вапняки. Ці технології зумовлюють високі енергозатрати, що підвищує собівартість синтезованого продукту, а також недостатній його вихід.

Мета роботи

Встановити можливість та дослідити умови синтезу воластоніту за технологією, що передбачає стадію гідротермальної обробки і подальший випал проміжного продукту.

Результати досліджень

З літературних джерел відомо, що за підвищених тисків і температур у системі CaO – SiO₂ – H₂O відбувається взаємодія між гідрооксидом кальцію та кремнеземом з утворенням гідросилікатів кальцію. За даними Ю. Бутта та Л. Рашковича [1], воластоніт може утворитися навіть безпосередньо в процесі гідротермальної обробки за температури 450 – 500 °С, тиску 300 – 380 атм впродовж 7 – 14 діб з кальційсилікатного скла або ж гелю SiO₂ та CaO. Проте таких параметрів синтезу воластоніту не можна досягти у промисловості.

Пропонуємо технологію, яка передбачає використання проміжної стадії отримання гідросилікату кальцію при гідротермальній обробці з параметрами, прийнятними для технологічної реалізації (температура 180 – 200 °С, тиск 8 – 12 атм), і подальший випал при температурах, нижчих, ніж для традиційної технології синтезу воластоніту. Доцільність використання проміжної стадії гідротермальної обробки зумовлена тим, що за надлишкового тиску значно зростає розчинність SiO₂ у воді й створюються умови для утворення гідросилікатів кальцію воластонітового складу (CSH).

Для вивчення процесів, що відбуваються під час гідротермальної обробки, та з метою виявлення впливу впорядкованості структури SiO₂ вибрано дві форми кремнезему – кристалічну та аморфну. Як кристалічний SiO₂ використовували чистий кварцовий пісок, який за вимогами відповідає кварцу, що використовується у виробництві скла (пісок для листового скла згідно з ГОСТ 22551 – 91). Аморфною формою кремнезему вибрано дрібнозернисті відпадки обкатування кусків кременю в технології отримання мелючих тіл для кульових млинів (ВАТ «Гіпсовик» м. Кам'янець-Подільський), оксидний склад яких подано у табл. 1.

Таблиця 1

Оксидний склад відпадків механічної обробки кременю

Оксид		SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	TiO ₂	SO ₃	В.п.п.
Масова частка, %	від	91,55	0,43	0	0,32	0,38	0,05	0,16	0,04	0,03	0,10	1,15
	до	96,96	0,73	0,12	0,43	3,13	0,19	0,21	0,07	0,06	0,33	3,52
	сер.	94,24	0,58	0,06	0,38	1,76	0,12	0,19	0,06	0,05	0,22	2,34

За даними РФА відпадки механічної обробки кременю характеризуються неупорядкованою структурою, про що свідчить характер дифрактограми, знятої в області кутів $2\theta = 8 - 50^\circ$ (рис. 1). Проявлення на дифрактограмі гало в області кутів $2\theta = 20 - 30^\circ$, яка відповідає найінтенсивнішим лініям β-кварцу, вказує на часткову закристалізованість вибраної для досліджень сировини.

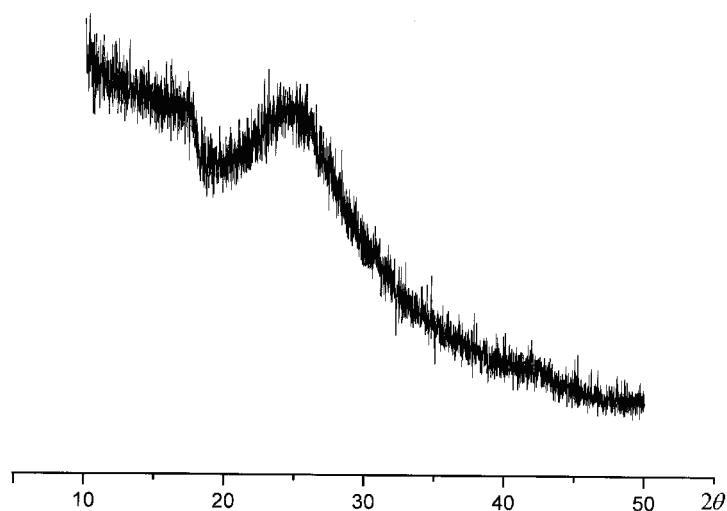


Рис. 1. Дифрактограма відходів механічної обробки кременю

На основі вибраних форм кремнезему та вапна для досліджень приготовано проби при співвідношенні $\text{CaO}:\text{SiO}_2 = 1:1$, яке відповідає стехіометричному складу воластоніту. Для збільшення реакційної здатності кварцового піску його попередньо розмелювали впродовж 14 год у кульовому млині сухим способом до дисперсності, яка характеризувалась залишком 1 – 2 % на ситі № 0056, з подальшим відбором робочої проби просіюванням через сито № 0056. Аналогічним способом дисперсність дотримано і для аморфної форми SiO_2 . Дослідні маси готували перемішуванням розмелених кремнезему, негашеного вапна, води, необхідної для його гасіння та забезпечення вологості маси в межах 6 – 8 % і витримували впродовж 24 год.

Досліди здійснювали на зразках, відпресованих з порошкових мас з $W = 6 - 8$ % при питомому тиску 25 МПа, а також готували неущільнені проби з надлишком води (50 – 70 % від маси сухих компонентів) у стані в'язкотекучої консистенції. Приготовані зразки піддавали автоклавній обробці при тиску 10 атм з витримкою при заданому тиску тривалістю 2, 5 та 10 год.

Характер взаємодії кремнеземо- і кальцієвмісного компонентів при гідротермальній обробці вивчали з використанням рентгенофазового аналізу і термографічних досліджень автоклавованих проб, а інтенсивність взаємодії між вихідними компонентами при автоклавуванні визначали за вмістом у них непрореагованого $\text{Ca}(\text{OH})_2$ після гідротермальної обробки щодо загального вмісту його у вихідній шихті за методикою тригонометричного титрування.

За результатами досліджень встановлено, що кристалічний SiO_2 слабо зв'язує гідроксид кальцію при автоклавуванні, оскільки за даними визначення вільного $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в автоклавованих пробах навіть після десятигодинної гідротермальної обробки вміст зв'язаного гідроксиду не перевищував 30 % незалежно від консистенції проб. Використання як кремнеземовмісного компонента кремневих відпадків значно інтенсифікує взаємодію між CaO та SiO_2 при автоклавуванні. Так, вже після двогодинного автоклавування кількість зв'язаного $\text{Ca}(\text{OH})_2$ становить для відпресованих зразків 78 %, а для неущільненої проби – 84 %. Збільшення тривалості гідротермальної обробки призводить до подальшого зменшення вмісту незв'язаного $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Важливо зазначити, що для неущільненої маси процес зв'язування $\text{Ca}(\text{OH})_2$ практично завершується після 5 год автоклавування, тоді як для пресованих зразків вміст $\text{Ca}(\text{OH})_2$ продовжує зменшуватися до 10 год гідротермальної обробки, не досягаючи ступеня зв'язаності для проб у в'язкотекучому стані (рис. 2).

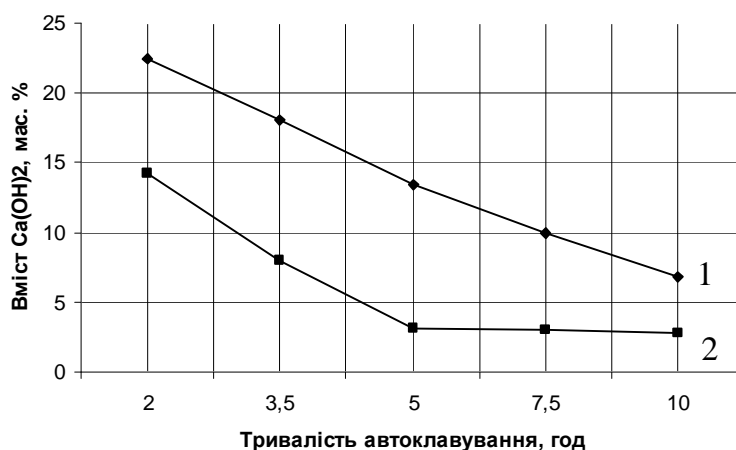


Рис. 2. Залежність вмісту непрореагованого $\text{Ca}(\text{OH})_2$ від тривалості автоклавування у відпресованих зразках (1) і зразках у в'язкотекучому стані (2)

Характер кривих зміни ступеня зв'язування гідроксиду кальцію підтверджує, що реакція між $\text{Ca}(\text{OH})_2$ та SiO_2 відбувається через розчинення компонентів у воді. Для системи в ущільненому стані, незважаючи на ближчий контакт між зернами SiO_2 та гідратованим вапном, розчинення компонентів затруднене, внаслідок чого гальмується утворення гідросилікатів.

З метою детальнішого вивчення процесів силікатоутворення при автоклавуванні зразків із мас на основі кремнезему різної природи проведено дериватографічні дослідження проб після 10 год автоклавування.

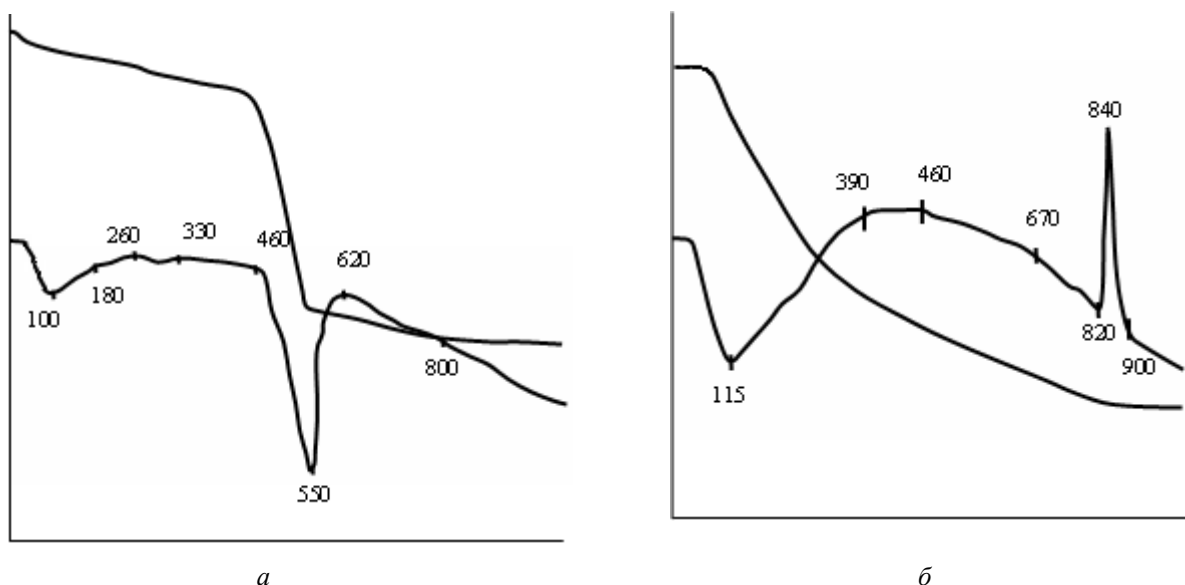


Рис. 3. Результати дериватографічних досліджень проби на основі: кристалічного SiO_2 (а); аморфного SiO_2 (б)

Крива DTA автоклавованого зразка з маси на основі кварцового піску (рис. 3, а) відзначається проходженням ендотермічного процесу, який завершується до 460 °C з плавною втратою маси до 2,5 % (табл. 2). Незначна втрата маси і мала інтенсивність ендотермічного ефекту вказує на невелику кількість утворених гідросилікатів кальцію, що узгоджується з результатами трилонометричного титрування. Температурні межі вияву інтенсивного другого ендотермічного ефекту 460 – 620 °C з максимумом при 550 °C з втратою маси 9,0 % є типовими для розкладу $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Такий характер кривих DTA підтверджує низьку реакційну здатність кристалічної форми SiO_2 .

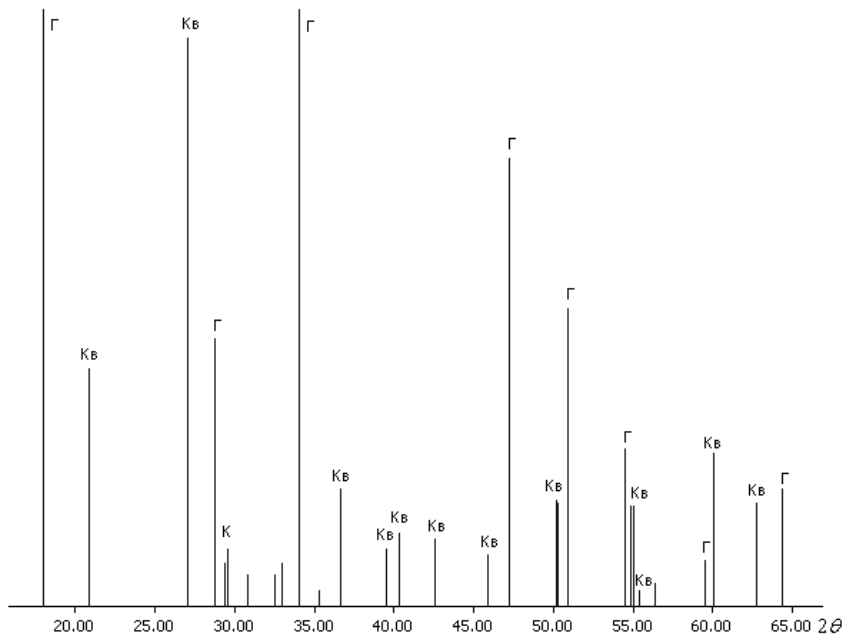
Незначний ступінь взаємодії між кристалічним кварцом та гідроксидом кальцію підтверджує також рентгенографічний аналіз проб, автоклавованих впродовж 10 год. Так, на рентгенограмах проавтоклавованих зразків (рис. 4, а) фіксуються інтенсивні дифракційні максимуми непрореагованих гідроксиду кальцію та β -кварцу, а також карбонату кальцію, який утворився в пробі після автоклавовання в процесі її препарування. Важливо, що характеристичні лінії гідросилікатів на дифрактограмі не виявлені. Дані РФА щодо малої реакційної здатності кристалічної форми кремнезему узгоджуються з результатами DTA та трилонометричного титрування.

Таблиця 2

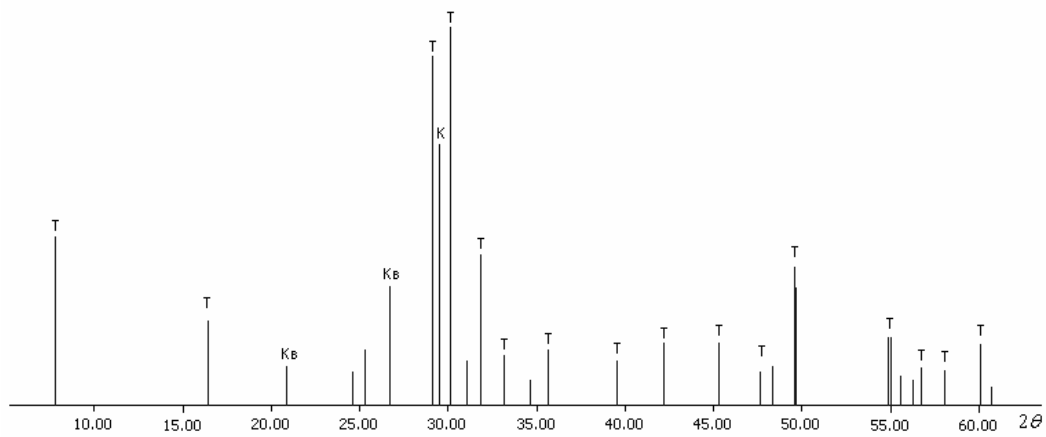
Характеристики термограм проб на основі кристалічного (зразок № 1) та аморфного SiO_2 (зразок № 2)

№ зразка	Стадія	Температурний інтервал, °C	Втрата маси, %	Ефект
1	I	20 – 460	2,5	Ендоефект
	II	460 – 800	9,8	Ендоефект
	III	800 – 1000	0,4	Ендоефект
2	I	20 – 460	10,6	Ендоефект
	II	460 – 820	3,0	Ендоефект
	III	820 – 1000	0,4	Екзоєфект

Цілковито інший характер кривих диференціально-термічного аналізу спостерігається для автоклавованої проби на основі аморфного кремнезему (рис. 3, б). Монотонна втрата маси на кривій TG впродовж нагрівання до 800 °C є типовою для гідросилікатів кальцію [2]. На відміну від дериватограми, проби на основі кристалічного SiO_2 на кривій DTA маси з аморфним кремнеземом відсутній ендоефект гідроксиду кальцію при 460 – 620 °C, і фіксується чітко виражений екзоєфект при 820 – 900 °C з максимумом за температури 840 °C, який пов'язаний із перекристалізацією дегідратованого гідросилікату у нову кристалічну фазу.



a



б

Рис. 4. Результати РФА автоклавованих проб на основі кристалічного (а) та аморфного (б) SiO_2 ; де Кв – β -кварц, К – карбонат кальцію, Т – тоберморит 11,3 Å

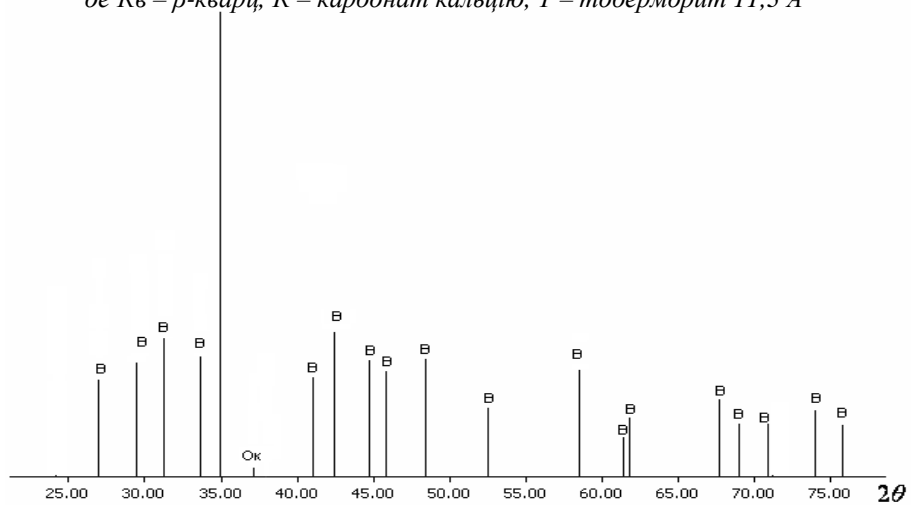


Рис. 5. Дифрактограма проби на основі аморфного SiO_2 після 10-годинного автоклавовання та подальшого випалу при температурі 900 °С, де В – воластоніт, Ок – оксид кальцію

Інтенсивну взаємодію між $\text{Ca}(\text{OH})_2$ та аморфним SiO_2 підтверджують також рентгенографічні дослідження. За даними РФА (рис. 4, б) фазовий склад автоклавованої проби представлений тоберморитом $11,3 \text{ \AA}$, залишковим β -кварцом і карбонатом кальцію, який, ймовірно, утворився у процесі препарування проби із залишкового гідроксиду кальцію.

Дифрактограма автоклавованої проби після випалу за температури $900 \text{ }^\circ\text{C}$ характеризується наявністю серії дифракційних максимумів з $d/n = 0,351; 0,330; 0,310; 0,298; 0,218; 0,183 \text{ нм}$, значення яких та інтенсивність відповідають метасилікату кальцію у формі β -воластоніту (рис. 5). Наявність на дифрактограмі слабого дифракційного максимуму $0,239 \text{ нм}$, який належить найінтенсивнішій лінії CaO , підтверджує високий ступінь зв'язування $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в гідросилікати при автоклавованні, що узгоджується з результатами трилонометричного титрування.

Дослідження підтвердили можливість застосування гідротермальної обробки як проміжної стадії синтезу воластоніту. При цьому встановлено набагато вищу ефективність використання аморфної форми кремнезему порівняно з кристалічною для синтезу гідросилікату кальцію у формі тобермориту $11,3 \text{ \AA}$. При автоклавованні мас процеси утворення гідросилікату проходять інтенсивніше для зразків у в'язкотекучому стані порівняно з відпресованими пробами. Отриманий проміжний продукт є основою для перекристалізації у безводний силікат воластонітового складу (β -CS) у разі нагріву до помірних температур ($850\text{--}1000 \text{ }^\circ\text{C}$).

І. Бутт Ю.М., Рашкович Л.Н. Твердение в'язующих при повышенных температурах. – М.: Стройиздат, 1965. – 222 с. Методы физико-химического анализа вяжущих веществ: учеб. пособие / В.С. Горшков, В.В. Тимашев, В.Г. Савельев. – М.: Высш. школа, 1981. – 335 с.

УДК 541.1: 624.012.5

Р.І. Семенен, І.І. Сисак

Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра хімічної технології силікатів

СКЛОКЕРАМІЧНИЙ ГРАНУЛЬОВАНИЙ МАТЕРІАЛ НИЗЬКОТЕМПЕРАТУРНОГО СПІКАННЯ

© Семенен Р.І., Сисак І.І., 2012

Досліджено шихтові склади силікатних мас системи скло – глина- туфіт. Проведено випал зразків за швидкісними режимами при температурах $800\text{--}950^\circ\text{C}$. Розроблено та апробовано умови гранулювання сировинних гранул. Одержано легкий гранульований пористий матеріал низькотемпературного спікання.

Ключові слова: гранульований пористий матеріал, низькотемпературне спікання.

Burdening investigated compositions of silicate mass of glass – clay-tuffit. A firing pattern with high-speed mode at temperatures $800\text{--}950^\circ\text{C}$. Developed and tested conditions granulating raw granules. Obtained a light granular porous material of low temperature sintering.

Key words: granular porous material, low temperature sintering.

Постановка проблеми

Довготривалий та позитивний досвід використання силікатних теплоізоляційних матеріалів базується на незамінних властивостях цих матеріалів. Однак за певних обставин, зокрема обмеження кількості якісної сировини та проблеми енергозбереження, виробництво такого матеріалу, як керамзит, стане нерентабельним, що призведе до його зникнення з ринку продукції.