

УДК 533.3/9:622

В.А. Исаев, Д.С. Прасолов

ОБОСНОВАНИЕ ПОЛУЧЕНИЯ СИНТЕТИЧЕСКОГО ВОЛЛАСТОНИТА НА СТОЙЛЕНСКОМ ГОКЕ ИЗ СМЕСИ МЕЛА И КВАРЦЕВОГО ПЕСКА

Выполнен анализ возможности получения искусственного волластонита из попутного сырья в условиях Стойленского ГОКа. Экспериментально подтверждено образование волластонита в результате твердофазных превращений при термообработке смеси меловых пород и кварцевых песков. Предложен комплекс технологических операций для производства синтетического волластонита.

Ключевые слова: волластонит, нефтепродукты, октаэдрическая координация.

Волластонит — перспективный экологически чистый материал многоцелевого назначения, который находит применение при изготовлении огнеупорных и изоляционных материалов для промышленного и бытового применения, сварочных электродов, фарфора и фаянса, специальной радиокерамики, изоляторов с низкими диэлектрическими потерями, облицовочных кирпичей, специальных цементов, красок, абразивов.

Синтетический волластонит, который отличается от природного высокой степенью регулируемой дисперсности, однородностью по составу и низким содержанием примесей, находит более широкое применение:

- в качестве минерального наполнителя и армирующей добавки при производстве бумаги, виниловых полиэфиров и эпоксидных смол, термостойких пигментов, керамических двигателей внутреннего сгорания, керамики и подобных ей материалов, термостойких масляных красок, пластмасс и отделочных материалов, косметических средств, строительных материалов, в медицинском протезировании (искусственные суставы, пломбы);

- в качестве заменителя асбеста, талька, каолина, мела, двуокиси титана;

- в качестве высокоэффективного сорбента высокомолекулярных органических веществ, красителей, нефти, нефтепродуктов, ионов тяжелых металлов из водных сред.

Поскольку запасы природного волластонита в мире ограничены, в странах Европы в течение довольно длительного времени производится его синтетический аналог. По своим свойствам искусственный волластонит практически идентичен природному, а по некоторым показателям даже превосходит его; при этом цена синтетического в 2—3 раза дешевле природного.

В настоящей статье исследуется возможность получения волластонита из вскрышных пород Стойленского ГОКа как дополнительной продукции предприятия.

1. Особенности строения и свойств волластонита

Волластонит относится к минералам из подкласса цепочечных силикатов, с одинарными анионными цепочками. Химическая формула $\text{Ca}_3(\text{Si}_3\text{O}_9)$. Иногда содержит примеси FeO , Na_2O , MgO , Al_2O_3 . Кристаллизуется в тригональной сингонии, изредка образуя плоские дошчатые, таблитчатые параллельно [001] кристаллы, но чаще — сплошные лучистые и скорлупо-

Таблица 1

Основные физико-механические свойства волластонита

№ п/п	Свойства	Показатели
1	Твёрдость по Моосу	4.5 — 5.0
2	Плотность, г/см ³	2.8 — 2.9
3	Естественная влажность, %	0.1 — 0.5
4	Белизна, %	80 — 85
5	Удельная поверхность, см ² /г	1000 — 4000
6	Набухание в воде, %	0.35 — 6.5
7	Диэлектрическая проницаемость	13 — 14
8	Тангенс угла диэлектрических потерь	0.025 — 0.035
9	Коэффициент температурного расширения, °С ⁻¹	6.6 · 10 ⁻⁶
10	Анизотропность частиц волластонита, L/D	3-20

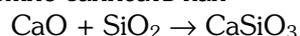
ватые агрегаты. В кристаллической структуре волластонита бесконечные кремнекислородные цепочки с периодом повторяемости в три тетраэдра соединяются колонками из атомов кальция, которые находятся в двух неэвивалентных структурных позициях с искаженной октаэдрической координацией. Цвет — белый, иногда розоватый. Блеск стеклянный, на плоскостях спайности перламутровый. Спайность — совершенная в двух направлениях. Твёрдость по шкале Мооса 5 — 5,5. Плотность 2,78 — 2,9 г/см³. Оптически двухосный, отрицательный, $n_g = 1,631$ — 1,635, $n_m = 1,623$ — 1,633, $n_p = 1,616$ — 1,621; имеет положительный и отрицательный знак удлинения. В HCl растворяется с выделением студенистого кремнезёма. В табл.1 приведены основные физические свойства волластонита.

2. Исследование процесса образования волластонита в результате твердотельных реакций между оксидами кремния и кальция

Известно [1], что при температуре 600°С в смеси CaO + SiO₂ (1:1) образуется главным образом Ca₂SiO₄ и в меньшем количестве Ca₃Si₂O₇, при температуре же 1000°С в продуктах реакции в преобладающем количест-

ве содержатся CaSiO₃ и Ca₃Si₂O₇ и лишь в незначительном количестве — β- Ca₂SiO₄. В цитируемой работе [1] подтверждена ступенчатость образования продуктов в рассматриваемой системе: неустойчивыми промежуточными соединениями в ней являются Ca₂SiO₄ и Ca₃Si₂O₇, а конечным продуктом — CaSiO₃. На рис. 1 приведена диаграмма состояния системы CaO — SiO₂ [2].

Анализ приведенной диаграммы показывает, что собственно волластонит (CaSiO₃) образуется при кристаллизации расплава, образованного из смеси CaO и SiO₂ при температуре порядка 1500°С и соотношении компонентов 52,5 % CaO и 47,5 % SiO₂. Реакцию образования волластонита можно записать как



По данным Третьякова Ю.Д. [3] изменение энергии Гиббса в результате этого превращения в интервале температур 298 — 1483 °С определяется соотношением:

$$\Delta G = A + BT, \text{ кДж/моль}$$

где $A = -81.3$; $B \cdot 10^3 = 0.50$.

В настоящее время известны составы синтетического волластонита, получаемые из смеси мела, кварцевого песка, сподумена и полевого шпата

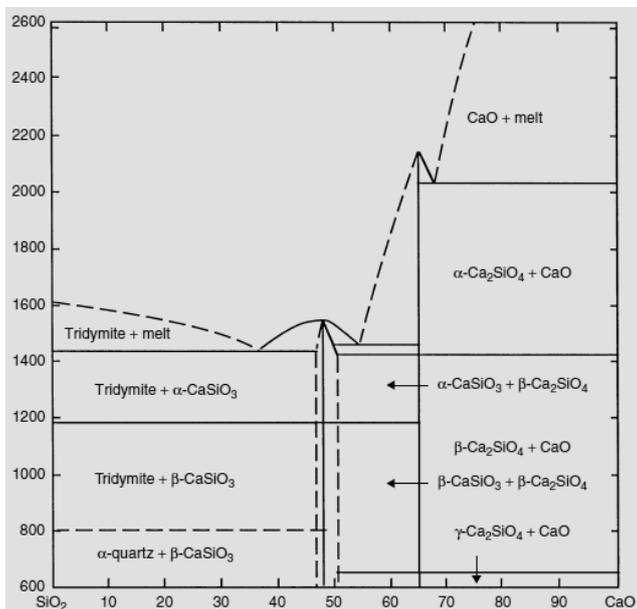


Рис. 1. Диаграмма состояния системы CaO — SiO₂

(а.с. СССР 525645, С 04 В 35/14); из смеси мела и монтмориллонитовой глины (а.с. СССР 577194, С 04 В 33/00); из смеси трепела и мела (а.с. СССР 480676), из смеси белитового шлама, трепела, гидрата метасиликата натрия (а.с. СССР 694480 С 04 В 35/14); из смеси диоксида кремния и извести или известняка (патент Великобритании 1296409); из шлака фосфорного производства (патент Франции 1586057).

Перечисленные способы обладают целым рядом недостатков, среди которых основными являются: длительность и многоступенчатость подготовки исходных компонентов к синтезу (измельчение мокрым способом, обезвоживание), а также высокая энергоёмкость и сложность процессов синтеза (гидротермальная обработка или пропаривание шихты перед кристаллизацией), наконец, использование токсичных минерализаторов. Кроме того можно отметить, что реализация

этих способов дает низкий выход целевого продукта, а также то, что в конечном продукте преобладает метастабильная модификация волластонита, имеющая узкий спектр практического использования.

Выполненный анализ с учетом наличия на территории Стойленского ГОКа в достаточных объемах карбонатов кальция и кварцевых песков позволяет поставить задачу изучения возможности получения синтетического волластонита.

3. Состав и свойства меловых пород и песков на территории Стойленского ГОКа

В Белгородской области находятся наиболее крупные месторождения качественного мела. Разведано свыше 29 месторождений мела с утвержденными запасами 1,0 млрд.т. Прогнозные запасы мела практически не ограничены. К наиболее крупным разведанным месторождениям мела относятся Лебединское и Стойленское, где мел добывается как вскрышная порода. По Стойленскому месторождению утверждены запасы по категории С1- 575 млн.т. Из всего попутно добываемого мело-маргельного сырья только 5,0 млн.т. ежегодно потребляется Оскольским цементным заводом, а остальная часть вывозится в отвалы и теряется безвозвратно.

Продуктивная толща кварцевых песков на территории Стойленского ГОКа повсеместно перекрыта аллювиальными суглинками, моренными песчано-глинистыми образованиями и участками с разнозернистыми песчаниками. Средняя мощность перекрывающих пород вскрыши составляет 6,7 м.

В разрезах продуктивной толщи можно выделить несколько разновидностей, которые различаются вещественным и гранулометрическим составом. Отдельные участки развиты не повсеместно, а выклиниваются, в результате мощность их варьирует в интервалах 0 — 12.1 м. Пески преимущественно мелко- и среднезернистые. По гранулометрическому составу исследуемые пески в целом (~ 95 %) укладываются в диапазон 0.1 — 0.5 мм. Среди примесных минералов в основном отмечаются оксиды железа — гематит и магнетит, карбонаты кальция, полевой шпат, дистен, глинистые минералы. В нижних горизонтах отмечаются также гидроксиды железа и глауконит. Исследуемые пески имеют высокую огнеупорность (~ 1700°C), высокую газопроницаемость 120 — 220 см/мин. В табл. 2 приведен химический состав для трех разновидностей песков Стойленского ГОКа.

Белгородская область имеет практически неограниченные прогнозные ресурсы мела. Всего в области разведано 29 месторождений мела с суммарными запасами 1000 млн. т. Наиболее крупными месторождениями мела являются Лебединское, Стойленское и Логовское. При этом на Лебединское и Стойленское месторождения приходится 75 % разведанных запасов мела Белгородской области. Эти два месторождения эксплуатируются по добыче железных руд, где мел является вскрышной породой.

Ежегодно на перечисленных месторождениях добывается и вывозится в отвалы свыше 15 млн. т. мела, где он безвозвратно теряется. Только незначительная его часть (около 5,0 млн. т.) используется для производства цемента и получения молотого мела. Запасы пород рыхлой вскрыши приведены в табл. 3.

Таким образом, вещественный состав и объемы компонентов для составления композиции при потенциальном производстве искусственного волластонита в условиях Стойленского ГОКа можно считать вполне удовлетворительными для решения поставленной задачи.

4. Экспериментальные исследования процесса синтеза волластонита из меловых пород и песков Стойленского ГОКа.

Для выполнения экспериментов по твердофазному синтезу волластонита непосредственно на Стойленском ГОКе были отобраны пробы мела и кварцевого песка. Анализ состава и свойств компонентов шихты показал, что имеющиеся в наличии разновидности меловых пород и кварцевого песка требуют предварительной подготовки. Меловые породы в естественном залегании, как правило, представлены на 94-97 % карбонатом кальция, что можно признать оптимальным для последующего процесса термообработки с целью получения волластонита. Примеси в количестве 3-6 % представлены оксидами Mg, Al, Fe, что в соответствии с литературными данными также не должно помешать процессу волластонизации. Вместе с тем меловые породы Стойленского ГОКа в ряде случаев обладают достаточно высокой влажностью, которая в среднем составляет ~ 5-15 %, что требует при их использовании предварительной сушки.

Состав кварцевых песков Стойленского ГОКа на 92-95 % представлен кварцем, а примеси — в основном оксиды железа и глинистые минералы — находятся в виде пленок, каемок и мельчайших сростков на поверхности кварцевых зерен. Микроскопический анализ показал, что для очистки кварца от значительной части примесей

Таблица 2

Химический состав кварцевых песков Стойленского ГОКа

Химический состав	Разновидности, содержание в %		
	1	2	3
SiO ₂	89.58 — 99.38	94.84 — 99.54	91.6 — 99.18
Al ₂ O ₃	0.32 — 2.19	0.22 — 1.53	0.34 — 1.74
Fe ₂ O ₃	0.09 — 3.04	0.03 — 0.57	0.09 — 1.89
TiO ₂	0.09 — 0.12	0.02 — 0.20	0.0 — 0.1
Cr ₂ O ₃	сл. — 0.02	0.0 — 0.009	0.0 — 0.016
MnO	–	0.0 — 0.06	–
CaO	0.03	0.13 — 0.78	сл. — 0.41
MgO	сл. — 0.46	–	0.05 — 0.55
Na ₂ O	сл. — 0.08	сл. — 0.35	сл. — 0.18
K ₂ O	сл. — 0.23	–	сл. — 0.28
SO ₃	0.0 — 0.01	сл.	0.0 — 0.36
п.п.п.	0.1 — 1.04	–	0.08 — 0.84

Таблица 3

Утверждённые запасы пород рыхлой вскрыши Стойленского месторождения

Наименование породы	Запасы по категориям			
	A	B	C1	C2
Глины и суглинки, тыс. м ³	1152	4342	31909	42828
Мергель, тыс. т	3242	7091	38149	–
Мел, тыс. т	50046	205878	263597	189417
Пески, тыс. м ³	8733	53822	70590	55954

достаточно использовать традиционные методы, такие как механическая оттирка или очистка с использованием ультразвука.

Для проведения лабораторных исследований отобранная проба мела предварительно подвергалась измельчению в фарфоровой ступке до достижения крупности зерен порядка 0.5 — 1.0 мм. Затем образец из измельченной пробы в количестве порядка 200 г распределялся тонким слоем на специальной кварцевой тарелке и устанавливался в сушильный шкаф (тип СНОЛ). Режим сушки определялся по данным предварительно снятой термограммы. Температура сушки мела составляла 150°C, время выдержки — 60 мин.

Используя данные литературного обзора, были запланированы три этапа экспериментов по синтезу волластонита.

- На первом этапе были проведены опыты на смесях мела и кварцевого песка в соотношении 60 % : 40 % по массе. Подготовленная смесь была подвергнута нагреву до 1000°C в муфельной печи с выдержкой при этой температуре в течение 1 часа. Целью этого этапа являлось установление продуктов разложения карбоната кальция и вторичных кальциевых силикатов.

- На втором этапе была поставлена серия опытов на смесях мела и кварцевого песка в соотношении 60 % x 40 % по массе, но с нагревом

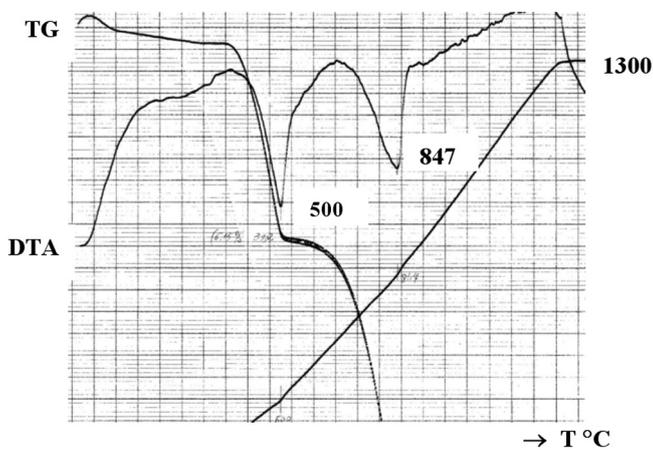


Рис. 2 Участок термограммы образца смеси $\text{CaO} + \text{SiO}_2$ (52.5 % : 47.5 %)

до 1200°C в дериватографе. В этой серии опытов варьировалась скорость нагрева (10 и $15^\circ/\text{мин}$) и время выдержки (30 и 60 мин). Целью этого этапа являлось установление момента начала процесса взаимодействия окиси кальция с кремнеземом и последующим определением рентгенодифракционным методом образования β -волластонита ($\beta\text{-CaSiO}_3$).

• На третьем этапе после уточнения состава смеси в соответствии с диаграммой состояния системы $\text{CaO} - \text{SiO}_2$ были выполнены эксперименты на дериватографе для смесей из окиси кальция и кварца. Оксид кальция был получен в результате термообработки мела при температуре 1000°C . Состав смеси: 52.5 % CaO и 47.5 % SiO_2 . Температура термообработки составляла 1350°C , время выдержки — 45 мин. Целью 3-го этапа являлось получение волластонита.

Подготовленные смеси измельчались до аналитической крупности (~50 — 70 мкм) и далее подвергались нагреву в дериватографе Q-1500 D. Целью термического анализа являлось фиксирование конкретных тем-

ператур твердофазных превращений в системе $\text{CaO} - \text{SiO}_2$, а также изучение процессов дегидратации и диссоциации с параллельной регистрацией кривых изменения потери массы исследуемого образца. Эксперименты выполнялись при следующих режимах и условиях: режим нагрева — динамический со скоростью $10^\circ/\text{мин}$ ($15^\circ/\text{мин}$); тигли — керамические, конические, без крышки; инертное вещество — Al_2O_3 , прокаленный до 1100°C ; атмосфера — воздух; погрешность в определении температуры составляла $\pm 2^\circ\text{C}$; во всех опытах бралась одинаковая навеска образца, составлявшая $400 \pm 0,1$ мг. Чувствительность по изменению потери массы анализируемого образца устанавливалась в зависимости от массы навески образца и составляла 100; 200 мг. Температуры, характерные для различных превращений, определялись в точках минимума эндоэффектов. Температурная зависимость (Т), дифференциально-термическая (DTA) и термогравиметрическая (TG) кривые одновременно фиксировались на ленте самописца.

На рис. 2 приведен участок термограммы образца смеси окиси кальция CaO и кварцевого песка SiO_2 в процентном соотношении 52.5 x 47.5.

Анализ термограмм смесей $\text{CaO} + \text{SiO}_2$ показывает, что при температуре 500°C происходит образование двухкальциевого силиката Ca_2SiO_4 , а при температуре 847°C образуется трехкальциевый силикат состава $\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7$ и начинается образование волластонита CaSiO_3 . При этом, исходя из состава

конечного продукта, можно заключить, что Ca_2SiO_4 и $\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7$ являются неустойчивыми промежуточными соединениями. В соответствии с полученными термограммами образование β -волластонита начинается с момента, когда завершилось формирование трехкальциевого силиката, т.е. при температурах несколько выше 900°C . Так как процесс распада трехкальциевого силиката протекает достаточно медленно [3]), то можно было предположить, что с увеличением времени выдержки в конечных продуктах 3 серии экспериментов будет зафиксирован волластонит. Последующий анализ дифрактограмм конечных продуктов термообработки показал в образцах третьей серии опытов наличие волластонита (CaSiO_3).

Анализ литературных данных, включая патентные разработки, показал, что для повышения эффективности процесса синтеза волластонита, т.е. увеличения доли его выхода, а также ускорения распада трехкальциевого силиката в области температур $1100 - 1250^\circ\text{C}$, обычно в состав смеси вводят добавки легкоплавких веществ, нагрев которых сопровождается экзотермическим эффектом. Среди таких добавок наиболее часто встречаются окись натрия (Na_2O), обезвоженный гипс (CaSO_4) или фтористый кальций (CaF_2).

Образцы проб смесей 1 — 3 серий опытов после термообработки были проанализированы на рентгеновском дифрактометре АДП. Целью этих экспериментов являлось установление фазового состава конечных продуктов поставленных опытов, т.е. идентификация всех образующихся соединений и, соответственно, прогнозирование и оптимизация режимов термообработки смесей мела и кварца, для повышения эффективности процесса синтеза волластонита.

164

Режимы и условия съемки рентгенограмм: трубка с Fe-антикатодом, Mn β -фильтр, $U=33\text{ kV}$, $I_a=3\text{ mA}$, скорость движения счетчика $1^\circ/\text{мин}$ (2 θ). Анализ дифрактограмм выполнялся в автоматическом режиме специальной компьютерной программой с использованием картотеки JCPDS — *Joint Comittee on Powder Diffraction Standarts Data*.

На рис.3 приведена дифрактограмма образца, который представлял собой смесь $\text{CaO} + \text{SiO}_2$ после термообработки в условиях дериватографа при $T = 1350^\circ\text{C}$ и выдержке в течение 45 мин.

Сравнение межплоскостных расстояний на дифрактограмме анализируемых образцов с межплоскостными расстояниями образца эталонного волластонита показало совпадение ряда отражений ($d_{hkl} = 1.8171$; 1.3743 и др.). Детальный анализ приведенной дифрактограммы образца (рис. 3) показал, что в нем присутствуют также остаточный диоксид кремния, который не успел вступить в реакцию с CaO , а также ряд промежуточных силикатов кальция.

5. Рекомендации по производству синтетического волластонита

С учетом выполненных исследований можно рекомендовать следующий комплекс технологических операций по производству искусственного волластонита из вскрышных пород Стойленского ГОКа.

Сортировка мела. Эта операция предполагает отделение посторонних примесей и реализуется с использованием вибросита СБ 240.12.

Сушка мела. Осуществляется в промышленных печах горизонтального или вертикального типа с вращением. Рабочая температура сушки составляет 150°C , время выдержки при заданной температуре

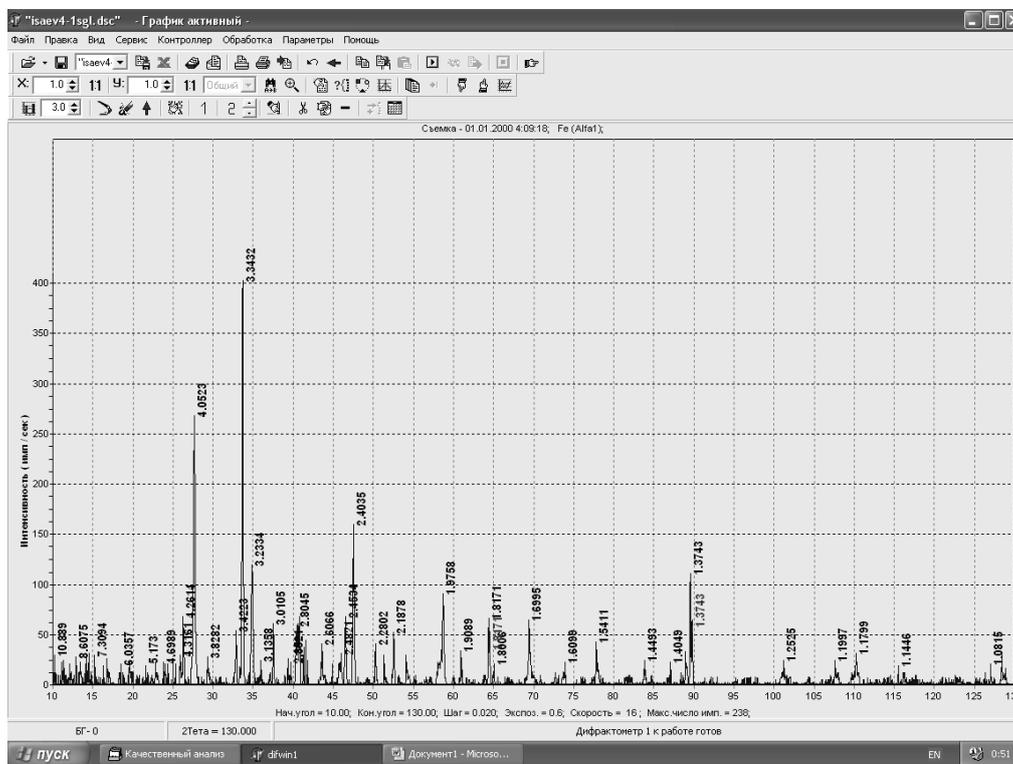


Рис. 3. Дифрактограмма образца смеси CaO и SiO₂ (после термообработки при T = 1350 °C и выдержке 45 мин)

60 мин. Оборудование: печь-сушилка ПСК630/5100.

Измельчение мела. Измельчение выполняется в стандартных шаровых или стержневых мельницах (тип МШР900/1000). Необходимая крупность помола должна соответствовать выходу частиц размером < 0.032 + 0.04 мм в пределах 50 — 60 %.

Очистка кварцевых песков. Очистка кварцевых песков может быть осуществлена или с использованием механической оттирки или с использованием ультразвука. Учитывая, что на практике в большинстве случаев ультразвуковая очистка является более эффективной [4], в данном случае предлагается использовать установки УЗВД-6 при

избыточном статическом давлении 4 ат. Ориентировочное время УЗ-обработки материала составляет не более 5-10 мин.

Измельчение кварца. Для измельчения кварца предлагается использовать шаровые мельницы МШР-2100x1500 с последующей классификацией на классификаторе КС-2000 с внутренним диаметром сифонной трубы 34 мм.

Подготовка смеси. Эта технологическая операция предусматривает тщательное перемешивание смеси мела, кварцевого песка и катализатора в пропорции (51 : 46 : 3)%. Процесс перемешивания и усреднения шихты может осуществляться в цилиндрических вращающихся емкостях.

Термообработка. Этот процесс выполняется с использованием промышленных печей, максимальная температура которых должна быть не ниже 1450°C. Режим термообработки: скорость нагрева 10-15°/мин; нагрев до $T = 1000^\circ\text{C}$; выдержка при $T = 1000^\circ\text{C}$ в течение 30 мин (для достижения эффективной диссоциации CaCO_3); нагрев до $T = 1250-1300^\circ\text{C}$; выдержка при максимальной температуре в течение 60 мин; охлаждение (естественное).

Сортировка (обогащение). Эта технологическая операция выполняется после проведения количественного рентгенофазового анализа продукта после термообработки, если содержание в ней волластонита составляет менее 75 %. Обогащение волластонитового продукта можно провести классическим методом, который в настоящее время используется на некоторых обогатительных фабриках Казахстана. Основу этой технологии составляет электростатическая сепарация. Суть ее состоит в том, что наэлектризованные трением частицы волластонита, кальци-

та и кварца, влияя друг на друга при свободном падении, приобретают различные траектории движения и разделяются. Для повышения эффективности разделения частиц в электрическом поле необходимо проводить подготовку продукта к обогащению методом сухого самоизмельчения. При сухом самоизмельчении происходит наиболее полное раскрытие волластонита в крупных классах. Сухое самоизмельчение осуществляется в мельнице типа «Аэрофол» до крупности 95 % класса — 0.5 мм.

Электризацию минералов можно выполнять путем нагревания исходного продукта до температуры 160°C и его охлаждению до 110°C при движении до загрузки в электрическое поле. Электростатическая сепарация осуществляется при напряженности электрического поля 3.7 кВ/см. После основной электростатической сепарации и одной перечистки можно получить концентраты, отличающиеся друг от друга содержанием волластонита и примесями [5].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Будников П.П., Гистлинг А.М. Реакции в смесях твердых веществ. — М.: Стройиздат, 1965. — 474 с.
2. J.—C. Zhao. Methods for Phase Diagram Determination. Elsevier. — 2007
3. Третьяков Ю.Д. Твердофазные реакции. М.: Химия, 1978. — 360 с.
4. Основы физики и техники ультразвука: Учеб. пособие для вузов/ Б.А. Агранат, М.Н. Дубровин, Н.Н. Хавский и др. — М.: Высш. шк., 1987. — 352 с.
5. Волластонит — уникальное минеральное сырье многоцелевого назначения /В.А. Тюльнин, В.Р. Ткач, В.И. Эйрих, Н.П. Стародубцев. — М.: Издательский дом «Руда и металлы», 2003. — 144 с. **ИДБ**

КОРОТКО ОБ АВТОРАХ

Исаев Владимир Алексеевич — доцент, кандидат технических наук, e-mail: mgguiva@mail.ru,
Прасолов Дмитрий Сергеевич — ведущий инженер, магистр,
Московский государственный горный университет, ud@msmu.ru.

