

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

Н. А. ТОРОПОВ, А. И. БОРИСЕНКО и П. В. ШИРОКОВА

**ИССЛЕДОВАНИЕ СИСТЕМЫ ТРЕХКАЛЬЦИЕВЫЙ СИЛИКАТ —
ТРЕХКАЛЬЦИЕВЫЙ ФОСФАТ**

(Представлено академиком С. И. Вольфовичем 10 VIII 1953)

Выяснение возможности использования фосфористых известняков в промышленности вяжущих веществ требует выполнения специальных физико-химических исследований, основной задачей которых является изучение влияния фосфорного ангидрида на фазовый состав цементного клинкера. При содержании фосфорного ангидрида в цементных сырьевых смесях в 1,5% и выше наблюдается неполное связывание окиси кальция в клинкерные минералы и качество вяжущего резко снижается. Предполагая, что наличие свободной извести в клинкере обусловлено трудностью образования алита, мы исследовали поведение трехкальциевого силиката при высоких температурах в присутствии трехкальциевого фосфата. Исследованию подверглись лишь те фазы, которые возникают в системе $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 - 3\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ при 1450° — при температуре промышленной термообработки сырых материалов в производстве портландцемента. Объектами исследования были обожженные смеси трехкальциевого силиката и трехкальциевого фосфата, состав которых приведен в табл. 1.

Таблица 1

Состав смесей, подвергнутых изотермическому обжигу

№№ пп.	Молярные %		№№ пп.	Молярные %	
	$3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	$3\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$		$3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	$3\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$
1	100	—	9	70	30
2	98	2	10	60	40
3	97	3	11	50	50
4	96	4	12	40	60
5	95	5	13	33,3	66,7
6	90	10	14	30	70
7	85	15	15	20	80
8	80	20			

Для выявления последовательности химических процессов, происходящих в указанных в табл. 1 смесях, применялись изотермические обжиги. При изотермических обжигах в печь вносились в платиновом тигле 20—24 таблетки, запрессованные из смеси одного и того же состава. После подъема температуры до 1450° через каждые 10 мин. извлекалась одна таблетка; таким образом, продолжительность термообработки первой таблетки составляла 10 мин., второй — 20, третьей — 30 и т. д. Каждая из обожженных по такому режиму таблеток подвергалась микроскопическому и химическому исследованию. Микроскопиче-

ское исследование производилось по иммерсионному методу и позволяло установить фазовый состав. Химическим исследованием устанавливалось содержание свободной окиси кальция в образцах. Свободная окись кальция определялась глицератным методом, основанным на растворении несвязанной извести в кипящей смеси безводного глицерина и абсолютного спирта с последующим титрованием образовавшегося глицерата кальция спиртовым раствором уксуснокислого аммония (1).

Учитывая указания Д. С. Белянкина, Б. В. Иванова и В. В. Лапина (2) о возможной диссоциации трехкальциевого силиката на двух-

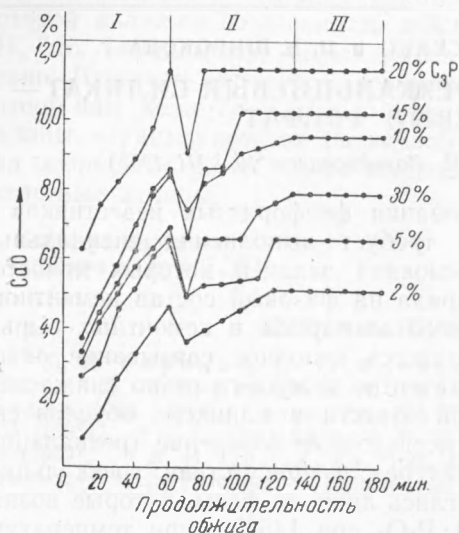


Рис. 1. Кинетика распада трехкальциевого силиката в условиях изотермического обжига при 1450°. I — каталитический распад C_3S под влиянием C_3P ; II — образование силикофосфатов и их твердых растворов; III — установившееся равновесие

образцов различного состава. Приведенные данные показывают, что содержание свободной окиси кальция во всех образцах возрастает, достигая максимума по истечении первых 60 мин., а через 10 мин. после этого снижается до минимума. В шестой пробе, взятой через 60 мин., под микроскопом обнаружены: трехкальциевый силикат, двухкальциевый силикат, окись кальция, трехкальциевый фосфат и следы тетракальциевого фосфата. Подобное изменение содержания свободной окиси кальция закономерно для всех образцов в течение первых 70 мин. обжига при 1450°. Появление свободной окиси кальция обусловлено диссоциацией трехкальциевого силиката:



Диссоциация эта обусловлена присутствием трехкальциевого фосфата, так как трехкальциевый силикат, не содержащий трехкальциевого фосфата (образец I), не подвергается распаду.

Далее с увеличением времени термообработки наблюдается возрастание количества свободной окиси кальция, причем это возрастание в различных образцах протекает с различной скоростью. Наличие тетракальциевого фосфата, фиксируемого в смесях по истечении первых 70 мин. обжига, свидетельствует о протекании реакции:

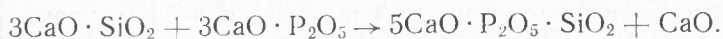
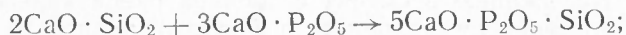


кальциевый силикат и свободную окись кальция при длительной его термообработке, мы подвергли изотермическому обжигу чистый трехкальциевый силикат, не содержащий трехкальциевого фосфата.

Микроскопическим исследованием установлено, что все образцы, за исключением 1, 12, 13, 14 и 15 (табл. 1), состоят из следующих кристаллических фаз: трехкальциевого силиката, свободной окиси кальция, твердых растворов силикофосфатов (3) и четырехкальциевого фосфата. Количественные соотношения этих кристаллических фаз зависят от концентрации исходных компонентов. Содержание свободной окиси кальция в образцах изменяется с изменением времени термообработки и концентрации трехкальциевого фосфата.

На рис. 1 представлена зависимость содержания свободной окиси кальция от продолжительности изотермического обжига для

Почти одновременно идущие распад трехкальциевого силиката и образование тетракальциевого фосфата, повидимому, обусловлены тем, что кислотные свойства у аниона фосфорной кислоты выражены более сильно, чем у аниона кремниевой. Резкое снижение содержания окиси кальция, наблюдаемое в интервале 60—70 мин., позволяет считать, что реакция образования тетракальциевого фосфата протекает с большой скоростью. По истечении 80 мин. изотермического обжига в образцах наблюдается повторное увеличение количества свободной извести, продолжающееся до достижения некоторого предела, неодинакового для разных образцов. Предельное содержание свободной окиси кальция после 100—140 мин. не меняется, что указывает на достижение равновесного состояния в смесях. Характерно, что по истечении 80 мин. термообработки микроскопическим исследованием параллельно с тетракальциевым фосфатом в смесях обнаруживаются зерна силикокарнотита, образование которого может протекать по реакциям:



При достижении состояния равновесия количество не связанной окиси кальция в образцах изменяется в зависимости от их состава. В интервале концентраций трехкальциевого фосфата от 0 до 20 мол. % количество свободной окиси кальция возрастает, достигая 11,47 вес. %, а затем снижается до нуля при концентрации трехкальциевого фосфата в 60 мол. % и более. Ход изменения содержания не связанной окиси кальция и данные микроскопического исследования показывают, что в пределах концентраций трехкальциевого фосфата от 0 до 20 мол. % распад трехкальциевого силиката усиливается с увеличением содержания трехкальциевого фосфата. Возникающие здесь кристаллические фазы — твердые растворы силикофосфатов, свободная окись кальция и неразложившийся трехкальциевый силикат. Во всех образцах найденные количества свободной окиси кальция оказались не эквивалентны количествам разложившегося трехкальциевого силиката, причем свободной окиси кальция всегда оказывалось меньше.

Для выяснения причин подобного несоответствия между найденными и вычисленными количествами свободной окиси кальция были поставлены прямые опыты термообработки смесей силикокарнотита с карбонатом кальция и нагельшмитита с карбонатом кальция. В результате проведения такого синтеза установлено, что силикокарнотит и нагельшмитит растворяют по 0,3 моля окиси кальция, давая, соответственно, соединения состава



При обжиге смесей, содержащих 60 и 66,7 мол. % и более трехкальциевого фосфата, свободная окись кальция не выделяется, а наблюдается образование:

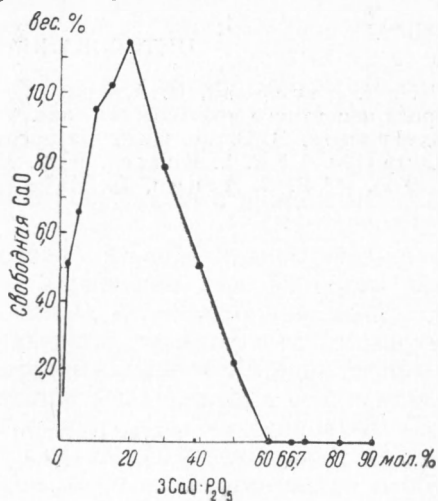
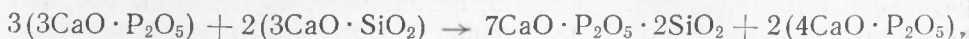
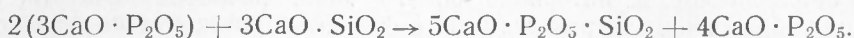


Рис. 2. Содержание свободной окиси кальция в равновесном состоянии в зависимости от состава

а) нагельшмитита и тетракальциевого фосфата:



б) силикокарнотита и тетракальциевого фосфата:



Наличие указанных продуктов реакций подтвердилось исследованиями под микроскопом.

Приведенные данные показывают, что в системе $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 - 3\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ при 1450° в предельных концентрациях трехкальциевого фосфата наблюдается распад трехкальциевого силиката. Распад этот осуществляется по сложной схеме и сопровождается образованием твердых растворов силикофосфатов с двухкальциевым силикатом и окисью кальция. Наиболее глубокий распад трехкальциевого силиката, контролируемый по содержанию в смесях свободной окиси кальция, происходит при концентрации трехкальциевого фосфата, равной 20 мол. % (см. рис. 2). В силикокарнотите и нагельшмитите при 1450° происходит растворение окиси кальция с образованием более основных силикофосфатов. Шлаковые силикофосфаты типа томасита и стэдита ⁽⁴⁾ в указанных условиях синтеза не образуются, что обусловлено применением температуры более низкой, чем в металлургическом процессе.

Поступило
7 VIII 1953

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Э. И. Нагерова, Н. А. Торопов, Химический и петрографический методы контроля цементного производства, изд. 2-е, 1939, стр. 106. ² Д. С. Белянкин, Б. В. Иванов, В. В. Лапин, Петрография технического камня, изд. АН СССР, 1952, стр. 370. ³ R. L. Varret, W. J. McCaughey, Am. Mineralog., 27, № 10, 680 (1942). ⁴ В. В. Лапин, Тр. Ин-та геол. наук, в. 77, петрограф. сер., 68 (1945).