

**ХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ РАЗЛОЖЕНИЯ ЦИРКОНА  
КАРБОНАТОМ КАЛЬЦИЯ**

П. Г. УСОВ, Э. П. СОЛОМАТИНА

(Представлена научным семинаром кафедры технологии силикатов)

За последние годы в Советском Союзе разведано много новых месторождений циркона, к числу которых относится Туганское месторождение Томской области.

На основе экспериментальных исследований, выполненных коллективом базовой лаборатории минерального сырья Томского политехнического института [1], рекомендуются оптимальные условия процесса вскрытия цирконового концентрата из песков Туганского месторождения путем спекания его с мелом. Настоящее сообщение включает исследования по химии взаимодействия циркона с карбонатом кальция, что является продолжением проделанной работы. Лишь после выяснения этого вопроса можно приступить к изучению кинетики процесса разложения циркона окисью кальция, дать теоретически обоснованные технологические рекомендации.

В работе использовались цирконовый концентрат Туганского месторождения с содержанием  $ZrSiO_4$  — 96,97%, естественной крупности зерна, что составляет 0,074 мм, и карбонат кальция марки ч.д.а. Использование  $CaCO_3$  обуславливается устойчивостью его при обычных условиях в атмосфере воздуха и тем, что получающаяся при диссоциации окись кальция является наиболее реакционноспособной.

В зависимости от соотношения окиси кальция и циркона, условий спекания в продуктах разложения обнаруживаются цирконат и силикаты кальция, свободная окись кальция [2], ортосиликат кальция, твердый раствор  $CaO$  в  $ZrO_2$  моноклинной или кубической модификации, стеклообразные составляющие [3], цирконосиликаты кальция, двуокись циркония [4]. Анализ перечисленной литературы показал, что выводы некоторых авторов по химии процесса взаимодействия циркона с окисью кальция противоречивы, особенно при спекании циркона с уменьшенными количествами  $CaO$ , представляющими интерес для технологии соединений циркония.

Нами поставлена задача изучить поведение циркона исследуемого месторождения при спекании его с 1, 2, 3 молями окиси кальция в интервале температур 900—1300°C. Температуры выбирались так, чтобы возможные при этом реакции протекали с заметной скоростью. После тщательного перемешивания исходных компонентов из шихты под давлением 700 кг/см<sup>2</sup> прессовались таблетки диаметром 14 мм и толщиной 2 мм, которые обжигались в электрической печи с карборундовыми на-

гревателями. Выдержка при конечной температуре обжига составляла два часа.

Для исследования продуктов взаимодействия циркона с окисью кальция применялись высокотемпературный рентгенофазовый и петрографический методы анализа. Рентгенофазовый анализ осуществлялся на дифрактометре УРС-50и в излучении  $\text{Cu-K}\alpha$  с высокотемпературной приставкой. Приставка представляет собой печь с платино-родиевым нагревателем, позволяющим производить рентгеновские исследования в процессе нагрева до  $1500^\circ\text{C}$ . Съемка рентгенограмм производилась с полуцилиндрических образцов, спрессованных из порошков исследуемых смесей. Запись при съемке осуществлялась непрерывно путем постоянного реверсирования в заданном интервале углов  $2\theta$ . В результате сравнения основных индексов рентгенограмм исходных компонентов и возможных продуктов взаимодействия был выбран интервал  $2\theta = 24-34^\circ$ , в котором в начальный момент четко фиксируются два дифракционных максимума, соответствующие циркону и  $\text{CaCO}_3$ . При нагревании образца дифракционная картина изменяется, причем различно в зависимости от соотношения исходных компонентов. Экспериментальные данные представлены в табл. 1.

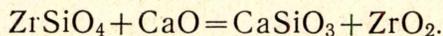
Таблица 1

Фазовый состав продуктов взаимодействия окиси кальция с цирконом по данным высокотемпературного рентгенофазового анализа

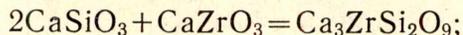
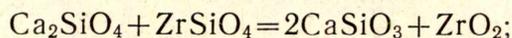
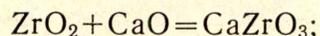
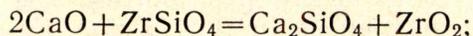
Исходное соотношение $\text{ZrSiO}_4 : \text{CaO}$	Температура, $^\circ\text{C}$			
	900°	1100°	1200°	1300°
I : I	$\text{ZrSiO}_4$ , $\text{CaO}$	$\text{ZrSiO}_4$ , $\text{CaO}$ , $\text{CaZrO}_3$ , $\text{Ca}_3\text{ZrSi}_2\text{O}_9$	$\text{ZrSiO}_4$ , $\text{ZrO}_2$ , $\text{Ca}_3\text{ZrSi}_2\text{O}_9$	$\text{ZrSiO}_4$ , $\text{ZrO}_2$ , $\text{Ca}_3\text{ZrSi}_2\text{O}_9$
I : II	$\text{ZrSiO}_4$ , $\text{CaO}$	$\text{ZrSiO}_4$ , $\text{CaZrO}_3$ , $\text{Ca}_3\text{ZrSi}_2\text{O}_9$	$\text{ZrSiO}_4$ , $\text{CaZrO}_3$ , $\text{Ca}_3\text{ZrSi}_2\text{O}_9$	$\text{ZrSiO}_4$ , $\text{CaZrO}_3$ , $\text{Ca}_3\text{ZrSi}_2\text{O}_9$
I : III	$\text{ZrSiO}_4$ , $\text{CaO}$	$\text{ZrSiO}_4$ , $\text{CaZrO}_3$ , $\text{Ca}_3\text{ZrSi}_2\text{O}_9$	$\text{ZrSiO}_4$ , $\text{CaZrO}_3$ , $\text{Ca}_3\text{ZrSi}_2\text{O}_9$	$\text{ZrSiO}_4$ , $\text{CaZrO}_3$ , $\text{Ca}_3\text{ZrSi}_2\text{O}_9$

Анализируя экспериментальные данные, нами предполагается следующий химизм процесса разложения циркона  $\text{CaO}$ .

Взаимодействие циркона с окисью кальция при молярном соотношении их в смеси происходит по реакции:



Наличие тройного соединения  $\text{Ca}_3\text{ZrSi}_2\text{O}_9$  говорит о том, что конечные продукты взаимодействия образуются не сразу, а последовательно через ряд промежуточных реакций по схеме, предложенной Кордюк [5].



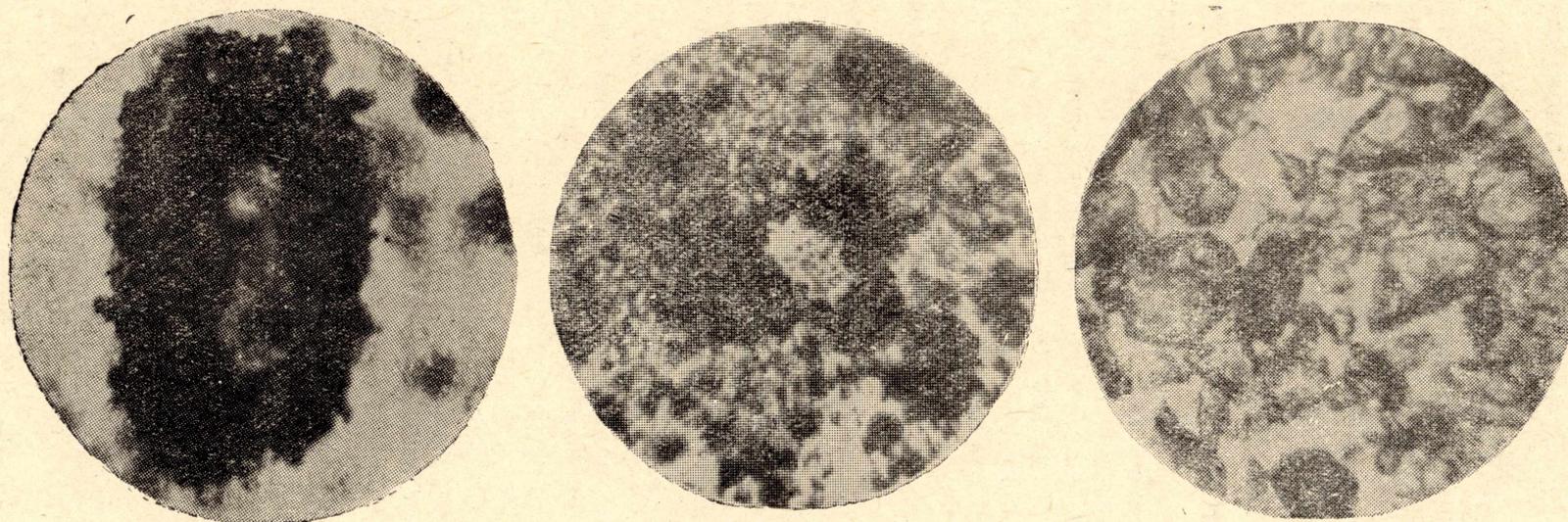
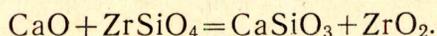
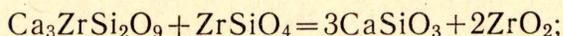
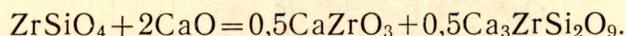


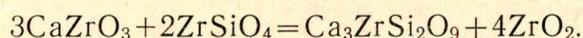
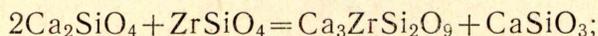
Рис. 1. Микрофотография смеси циркона с карбонатом кальция, 400х: *а* — необожженной, *б* — обожженной при 1100°C, *в* — обожженной при 1300°C



При спекании циркона с двумя молями окиси кальция конечными продуктами являются  $\text{CaZrO}_3$  и  $\text{Ca}_3\text{ZrSi}_2\text{O}_9$ , взаимодействие идет по реакции:



Взаимодействие циркона с тремя молями окиси кальция описывается реакцией:  $\text{ZrSiO}_4 + 3\text{CaO} = \text{CaZrO}_3 + \text{Ca}_2\text{SiO}_4$ . Наличие тройного соединения состава  $\text{Ca}_3\text{ZrSi}_2\text{O}_9$  можно объяснить протеканием побочных реакций, вызванных тем, что  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  и  $\text{CaSiO}_3$  не сосуществуют с  $\text{ZrSiO}_4$ , т. е. наряду с реакцией образования  $\text{CaZrO}_3$  идут следующие реакции:



Микроскопическое исследование образцов после термической обработки, выполненное иммерсионным методом, подтвердило результаты высокотемпературного рентгенофазового анализа. Оно показало, что взаимодействие циркона с карбонатом кальция начинается в интервале температур 900—1000°C независимо от соотношения исходных компонентов в смеси, выразившееся в появлении реакционных каемок вокруг зерен циркона. Причем кристаллы циркона сохраняют свой габитус, но приобретают бурю окраску. Куколев [6] объясняет приобретение изотропности дефектностью структурной решетки, вызванной диссоциацией циркона.

С повышением температуры обжига картина изменяется в зависимости от соотношения исходных компонентов в смеси, что указывает на различия в процессе взаимодействия циркона с окисью кальция. В образце из смеси с соотношением  $\text{ZrSiO}_4 : \text{CaO} = 1 : 1$ , обожженном при 1300°C с 2-х часовой выдержкой, кристаллическая фаза представлена кубической формой  $\text{ZrO}_2$ , псевдоволластонитом и тройным соединением  $\text{Ca}_3\text{ZrSi}_2\text{O}_9$ . Образцы из смесей с соотношением  $\text{ZrSiO}_4 : \text{CaO} = 1 : 2$  и  $1 : 3$  после такой же термической обработки представляют собой рыхлую анизотропную массу, являющуюся продуктом взаимодействия  $\text{CaZrO}_3$ .

При проведении петрографического анализа выявлена определенная последовательность процесса спекания циркона с окисью кальция, что видно на рис. 1 а, б, в. Взаимодействие циркона с окисью кальция идет в твердой фазе послойно, с поверхности каждого кристалла циркона. Разрыхление, скалывание продукта реакции происходит вследствие того, что образующиеся соединения имеют больший молекулярный объем, чем циркон. Это объясняет также причину большой скорости протекания реакции в сравнительно невысокой области температур, которая заключается в том, что продукт реакции не образует плотного слоя вокруг зерен, скалываясь, он все время обнажает чистые поверхности кристалла циркона.

В настоящее время нами продолжают исследования по кинетике твердофазных реакций между окисью кальция и цирконом.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. А. К. Белоглазов, М. М. Нолле, В. М. Витюгин. Отчет по теме 508/59 «Исследование вскрытия цирконового концентрата», Томск, 1959.
2. А. Ш. Вакс, Е. А. Цепеляева. Сб. научных трудов Гиредмет, Технология, т. 1, 546, 1959.
3. Г. Н. Воронков, Э. И. Медведовская. Тр. Гос. иссл. электрокерам. инст., № 2, 109, 1957.
4. Р. А. Кордюк, Н. В. Гулько. ДАН СССР, 142, № 3, 639, 1962.
5. Р. А. Кордюк. Сб. научных трудов, УНИИО, в. 7, 213, 1963.
6. Г. В. Куколев. Химия кремния и физическая химия силикатов. Изд. «Высшая школа», М., 1966.