

Synteza wollastonitu na bazie pospolitych surowców mineralnych

DR ARKADIUSZ GĄSIŃSKI, DR HAB. RYSZARD SAŁACIŃSKI
INSTYTUT GEOCHEMII, MINERALOGII I PETROLOGII, WYDZIAŁ GEOLOGII,
UNIwersytet Warszawski

Naturalny wollastonit posiada wiele interesujących właściwości: odporność na czynniki chemiczne, specyficzny, mocno wydłużony pokrój ziaren, niską stratę prażenia w procesach ceramizacji, stabilność struktury krystalicznej do temperatury 1120°C, niską skurczliwość wypalania. Te cechy powodują, że jego dodatek może w korzystny sposób wpływać na przebieg wielu procesów technologicznych termicznej przeróbki wybranych kopalin i modyfikować w pożądanym kierunku parametry jakościowe uzyskiwanych produktów finalnych. Czysty wollastonit cechuje się także wysoką białością, co czyni go potencjalnym dodatkiem do ceramiki szlachetnej lub do farb i lakierów.

W ostatnich latach przeprowadzono szereg badań nad zastosowaniem wollastonitu m.in. do tworzenia materiałów kompozytowych – kompozytów np. z TiO_2 , w celu uzyskania zamiennika dla czystego tlenku tytanu (Zhao, Wang, Wang, Lang i Zhao, 1998), z apatytem (Liu, Ding i Chu, 2004) i polimerami organicznymi (Kotela, Podporska, Soltysiak, Konsztowicz i Błażewicz, 2009, Luyt, Dramicanin, Antic i Djokovic, 2009) w celu uzyskania biomateriałów. Wollastonit służy też jako wypełniacz do wzmacniania parametrów wytrzymałościowych materiałów (Nikonova, Tikhomirova, Belyakov i Zakharov, 2003; Tsyvyan, 2004), czy też jako baza dla pigmentów ceramicznych (Sedelnikova, Pobrebenkov i Nevolin, 2005), a nawet jako materiał izolacyjny zastępujący azbest (Nikonova, Tikhomirova, Zakharov i Belyakov, 2004). To ostatnie zastosowanie jest szczególnie ważne ze względu na unormowania prawne, które wykluczają prawie całkowicie pozyskiwanie, przeróbkę i wykorzystanie azbestu w gospodarce, zarówno w stanie czystym, jak i w postaci wieloskładnikowych produktów zawierających azbest, a nawet nakładają obowiązek usunięcia i utylizacji zainstalowanych już wyrobów zawierających ten minerał (Sałaciński i Puff, 2007).

Naturalny, czysty wollastonit nie jest surowcem występującym powszechnie; obecnie ogromna większość komercyjnego wydobycia pochodzi z USA i Chin. W Europie Środkowej większe złoża wollastonitu nie zostały udokumentowane, w związku z czym badane są możliwości syntezy odpowiednika tego minerału. Takie próby były prowadzone już z sukcesem na różnego typu tanich kopalinach towarzyszących i odpadach przemysłowych. Próby te przeprowadzono różnymi metodami.

Tradycyjnie można tego dokonać przez reakcje typu solid-state w temperaturze rzędu 1000-1200°C i zastosowaniu np. kredy jeziornej z KWB Bełchatów i chaledonitu ze złoża Teofilów (Puff, 2001; Sałaciński i Puff, 2007), gezy i kredy (Grigoryan, Arutyryan, Grigoryan i Khachatryan, 2010), diatomitu, opoki, marszalitu, bezwodnego kwasu krzemowego, mikrokrzemionki oraz kredy i wapieni

SŁOWA KLUCZOWE

wollastonit, kreda jeziorna, piasek szklarski, łupek kwarcytowy

KEYWORDS

wollastonite, lacustrine chalk, glass sand, quartzite schist

Arkadiusz Gąsiński



akgsinsk@uw.edu.pl

Adiunkt w Zakładzie Geologii Złożowej i Gospodarczej (Instytut Geochemii, Mineralogii i Petrologii, Wydział Geologii UW), opiekun Pracowni Technologii Surowców Ilastych.

Ryszard Sałaciński



Wieloletni pracownik Zakładu Geologii Złożowej i Gospodarczej zajmujący się problematyką genetyczną złóż kruszcowych, racjonalną gospodarką surowcami skalnymi oraz technologią przeróbki kopalin towarzyszących, a także unormowaniami formalno-prawnymi dotyczącymi zagospodarowania złóż kopalin.

Ryszard.Salacinski@uw.edu.pl

STRESZCZENIE

Wollastonit (CaSiO_3) jest minerałem używanym w wielu gałęziach gospodarki. W Europie Środkowej nie występują ważne gospodarczo złoża wollastonitu, dlatego podjęto próbę syntezy tego materiału na bazie tanich, pospolitych surowców mineralnych. Reakcje przeprowadzono metodą reakcji w stanie stałym w zakresie temperatur 1000-1300°C. Jako surowca wapiennego użyto kredy jeziornej, wapienia i kalcytu żyłowego, jako surowce krzemionkowe zastosowano piasek szklarski i łupek kwarcytowy. Najlepsze wyniki uzyskano dla materiałów na bazie kredy jeziornej i łupku kwarcytowego. Innym ważnym czynnikiem było prasowanie próbek przed syntezą – najlepsze wyniki osiągnięto dla próbek nieprasowanych.

SUMMARY

Synthesis of wollastonite on the basis of common raw materials

Wollastonite is a mineral used in various industries. Since there is no economically important deposits of wollastonite in Central Europe, groups of experiments were performed to prepare wollastonite based on cheap natural raw materials. The solid state reaction method was selected with interval of temperature in the range of 1000-1300°C. Lacustrine chalk, limestone and calcite veins were sources of calcium, whereas glass sand and quartzite schist were used as a source of silica. Best results were obtained for lacustrine chalk and quartzite schist. Another important factor is pressing before synthesis – better results were obtained for non-pressed samples.

(Vakalova, Karionova, Pogrebenkov, Vereshchagin i Gorbatenko, 2010), czy też odpadów wapieni i pyłów krzemionkowych (Nour, Mostafa i Ibrahim, 2008), a nawet odpadów szkła samochodowego i muszli (Yun, Yun, Park, Lee i Youn, 2002). W wielu z tych prób istotnym krokiem w przygotowaniu próbek było sprasowanie zestawów przed syntezą pod ciśnieniem 20-150 MPa.

Inne metody syntezy wollastonitu obejmowały procesy hydrotermalne przy użyciu kopaliny z KWB (Wiśniewski i Wyszomirski, 2003) lub mikroemulsji (Lin, Chang i Lu, 2006). Próbowano też syntezować wollastonit metodą kalcynacji żelaza (Chakradhar, Chandrappa, Nagabhushana, Ramesh i Rao, 2006; Huang i Chang, 2009). Jakkolwiek zdecydowana większość eksperymentów dotyczyła syntezy wollastonitu, niemniej próba syntezy pseudowollastonitu wydaje się również interesująca.

Celem tego eksperymentu było przetestowanie możliwości otrzymania wollastonitu z wytypowanych surowców mineralnych i sprawdzenie różnic zaznaczających się przy syntezie luźnych proszków i materiału sprasowanego. Wykonanie takich badań jest uzasadnione dla optymalizacji warunków fizykochemicznych syntezy oraz określenia jej „wydajności”, tzn. stopnia przereagowania materiałów wsadowych, co może być niezbędne do oceny ekonomicznej opłacalności opracowanego procesu.

Parametrami, które powinny zostać zweryfikowane są:

- mineralny skład jakościowy i ilościowy mieszaniny wsadowej,
- rodzaj i ilość mineralizatora,
- stan fizyczny mieszaniny doświadczalnej (rozdrobienie, sprasowanie),
- wstępne przygotowanie składników i mieszaniny doświadczalnej – (suszenie, usunięcie domieszek organicznych, kalcynacja),
- przedział temperatury syntezy.

METODYKA BADAŃ I ANALITYKA

Opisano próbę syntezy wollastonitu metodą ceramiczną (*solid-state reaction*) przy użyciu wybranych surowców mineralnych: piasku szklarskiego ze złoża Grudzeń Las i łupku kwarcytowego z Jęglowej jako źródła krzemu oraz wapienia z Czatkowic, czystego kalcytu żyłowego z tego samego złoża oraz kredy jeziornej z obszaru północnej Polski (złoże Tarda).

Każdy z surowców przed przygotowaniem zestawu surowcowego został rozdrobniony w młynku agatowym na sucho do wielkości ziaren poniżej 25 μm .

Po zmieleniu przygotowano zestawy surowcowe w stosunku molarowym $\text{SiO}_2:\text{CaO}$ równym 1:1. Zestawy te zostały zhomogenizowane w młynku agatowym wolnoobrotowym na sucho w czasie jednej godziny, przy równoczesnym dodaniu mineralizatora w postaci NaCl (I partia) lub Na_2CO_3 (II partia). Część zestawów podzielono na dwie partie, jedną z nich poddając prasowaniu do formy tabletki przy ciśnieniu 50 MPa. Pozostałe zestawy syntezowano w formie proszku. Syntezę przeprowadzono w zakresie temperatur 1000, 1100, 1200 i 1300°C. Tempo przyrostu temperatury wynosiło 300°C na godzinę. Nie przeprowadzono wstępnej kalcynacji węglanu wapnia do wapna palonego.

Po zakończeniu eksperymentu technologicznego i wystudzeniu materiału pobrano próbki do badań mikroskopowych i rentgenodfrakcyjnych. Badania rentgenowskie dyfrakcyjne przeprowadzono na dyfraktometrze proszkowym X'PERT Pro firmy PANalytical, badania mikroskopii elektronowej przeprowadzono na mikroskopie elektronowym SIGMA firmy Zeiss, wyposażonym w działko z emisją polową (FE SEM), z możliwością badań w zmiennej próżni (VP) oraz możliwością analizy składu chemicznego (dwa spektrometry EDS). Obrazowanie wykonano przy zastosowaniu niskich napięć, bez konieczności napylenia preparatu warstwą przewodzącą. Analizę jakościową składu chemicznego przeprowadzono w trybie niskiej próżni

(30-50 Pa). Analizy dyfraktogramów metodą Rietvelde, w celu oszacowania względnych udziałów poszczególnych faz krystalicznych, dokonano przy pomocy programu HiScore Plus, dodatkowo weryfikując wyniki w programie FullProf. Analizy termiczne wykonano na aparacie SDT Q600, stosując przyrost temperatury 10°C na minutę, do temperatury maksymalnej 1200°C. Uwalnianie gazy analizowano na spektrometrze masowym ThermoStar GSD 320 T3.

ZAKRES I WYNIKI BADAŃ

Badania jakości surowców

Spośród wybranych surowców najwięcej uwagi poświęcono kredzie jeziornej z Polski północnej, z uwagi na jej zmienność i różnicowany skład mineralny. Badania składu mineralnego ujawniły, że głównym składnikiem krystalicznym jest kalcyt, ponadto w znacznej ilości występuje kwarc i piryt. Analiza metodą Rietvelde pozwoliła oszacować, że kalcyt stanowi ok. 70% masy krystalicznej, kwarc 20%, a piryt do 5%. Ponadto w mniejszej ilości występują tyszczki, kaolinit oraz gips i skalenie. Również forma tego surowca wyraźnie odbiega od pozostałych. Kalcyt przyjmuje postać mikrytową – skupień bardzo drobnych kryształów o porowatej teksturze. Krzemionka (SiO_2) występuje w tym surowcu aż w trzech postaciach: jako dość duże ziarna kwarcu, w postaci szkieletów okrzemek oraz jako składnik minerałów ilastych (kaolinit) i tyszczków. Pozostałe surowce są mniej zróżnicowane. Wapień z Czatkowic zawiera niewielkie domieszki SiO_2 , Al_2O_3 , Na_2O i K_2O , głównie jako składniki podrzędnej ilości minerałów ilastych. Wapień po rozdrobnieniu daje ostrokrzewdziste ziarna. Kalcyt żyłowy pochodzący z wapienia z Czatkowic charakteryzuje się jeszcze większą czystością chemiczną, po rozdrobnieniu dając ostrokrzewdziste, często zgodne z łupliwością odłamki. Piasek szklarski zawiera domieszkę Al_2O_3 występującą w składzie domieszek kaolinitu. Podobne domieszki, ale w większej ilości zawiera łupek kwarcytowy z Jęglowej; oprócz kaolinitu jego składnikiem są skalenie. Skład chemiczny poszczególnych surowców przedstawiono w tabeli 1.

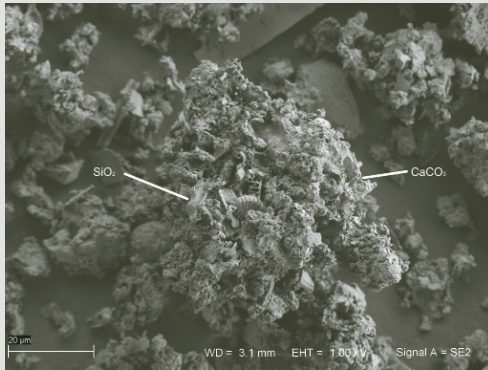
Tabela 1. Średni skład chemiczny surowców wykorzystanych w eksperymentach [%].

	Piasek szklarski Grudzeń Las	Łupek kwarcytowy Jęglowa	Wapień Czatkowice	Kalcyt żyłowy Czatkowice	Kreda jeziorna Tarda
CaCO_3	0,00	0,15	92,91	99,56	65,19
SiO_2	98,47	91,10	3,48	-	17,23
Al_2O_3	1,29	6,34	0,77	-	5,83
FeO	0,00	0,23	1,16	-	4,47
MgO	0,11	0,05	0,00	-	0,83
K_2O	0,01	1,45	0,63	-	0,91
Na_2O	0,11	0,89	0,02	-	0,42
SO_3	0,00	0,00	0,98	-	7,20

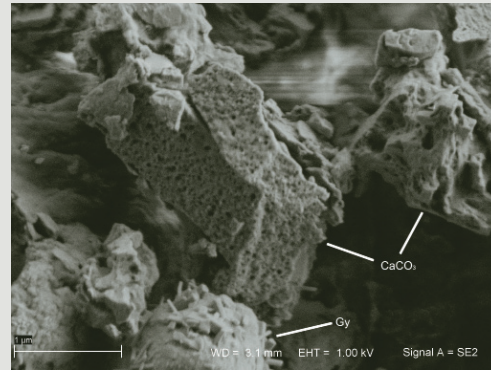
Przytoczony powyżej skład chemiczny charakteryzuje rozdrobniony i zhomogenizowany materiał pochodzący z próbek surowcowych reprezentatywnych dla poszczególnych miejsc występowania testowanych kopaliny. Tak przygotowany materiał był wykorzystywany we wszystkich zestawach eksperymentalnych.

Synteza krzemianów wapnia

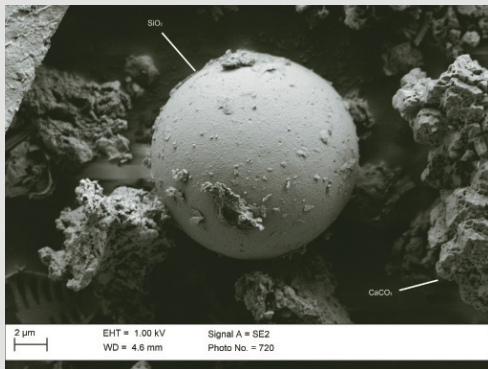
W pierwszej turze przeprowadzono próby uzyskania wollastonitu z udziałem samych surowców naturalnych oraz z dodatkiem NaCl (5% wag.) jako mineralizatora w temperaturze 1100°C. Produktem każdej z reakcji był dość miękki spiek, barwy białej lub białej z lekkim odcieniem żółtawym. Żadna z tych próbek nie doprowadziła do uzyskania wollastonitu jako fazy głównej, jedynie w próbce z zastosowaniem kredy jeziornej stwierdzono obecność wollastonitu



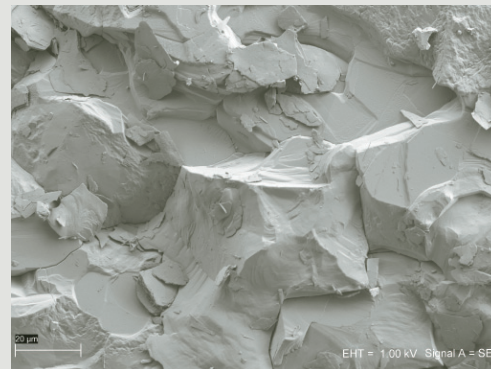
Fot. 1. Obraz wysuszonej kredy jeziornej – szkielety okrzemek w spoiwie węglanowym (FE-SEM)



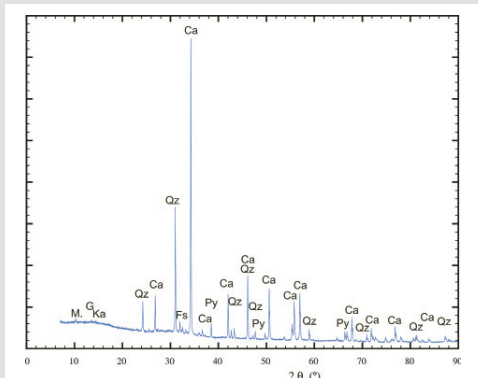
Fot. 2. Obraz nanometrycznych porów w matrycy kalcytowej wraz z wydłużonymi kryształami gipsu (Gy)



Fot. 3. Różne formy SiO_2 i porowatego CaCO_3 w kredzie jeziornej



Fot. 4. Morfologia przełamu łupku kwarcytowego z Jęglowej (blaszki kaolinitu na powierzchni ziaren kwarcu)



Rys. 1. Skład mineralny kredy jeziornej (M – łuszczyki, G – gips, Ka – kaolinit, Qz – kwarc, Fs – skalenie, Ca – kalcyt, Py – piryt)

w ilości ok. 20 %. W tym przypadku barwa spieku była szarozółta.

Typowo reakcja w takich warunkach prowadziła do uzyskania larnitu ($\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$), którego udział wzrastał nawet do ponad 90% dla próbek uzyskanych z dodatkiem NaCl. W każdym przypadku dodatkowo obecny był nieprzereagowany kwarc w ilości nawet do ponad 10%. Synteza próbek bez dodatku NaCl prowadziła do uzyskania larnitu w ilości 45-52% oraz nieprzereagowanego kwarcu (nawet do 20%) i portlandytu (nawet do 36%). Obecność tego ostatniego wynika z wypalenia CaCO_3 do postaci wapna (CaO), które po wystąpieniu uległo szybkiej hydratacji do postaci portlandytu – Ca(OH)_2 .

W drugiej kolejności przygotowano zestawy surowcowe oparte na powyższych surowcach, lecz z zastosowaniem jako mineralizatora Na_2CO_3 w ilości 5 i 10% wag. Dokonano również prób z syntezą odpowiednich zestawów po sprasowaniu zestawu surowcowego do formy tabletki pod ciśnieniem 50 MPa. Dla zestawów z udziałem Na_2CO_3 syntezy prowadzono w zakresie temperatur 1100-1300°C.

Tabela 2. Skład surowcowy I serii zestawów mieszanin i produkty syntezy w 1100°C

Kc – kalcyt żyłowy z Czatkowic, Wp – wapienie z Czatkowic, KJ – kreda jeziorna Tarda, ŁJ – łupek kwarcytowy Jęglowa, Ps – piasek szklarski Grudzeń Las; Po – portlandyt, La – larnit, Ra – rankinit, Ge-Ak – gehlenit-akermanit, Wo – wollastonit, Qz – kwarc, Cr – krystobalit

Skład zestawu	Po	La	Ra	Ge-Ak	Wo	Qz	Cr
Kc+ŁJ+NaCl	-	88	-	-	-	12	-
Wp+ŁJ+NaCl	-	90	-	-	-	10	-
Ps+Kc+NaCl	-	92	-	-	-	8	-
Wp+Ps+NaCl	-	93	-	-	-	7	-
Ps+Wp	30	50	-	-	-	20	-
ŁJ+Wp	-	90	-	-	-	10	-
ŁJ+Kc	36	45	-	-	-	20	-
Ps+Kc	33	52	-	-	-	15	-
ŁJ+KJ	19	5	25	20	31	-	

W tej serii syntez niemal w każdym zestawie udało się uzyskać wollastonit w temperaturze 1100°C. Nie w każdym zestawie był on jednak główną fazą. Zdecydowanie najlepiej pod względem ilościowego przereagowania substratów podczas syntezy wypadły próbki z udziałem kredy jeziornej z dodatkiem mineralizatora w ilości 5% wag. Udział mineralizatora w ilości 10% wag dla tych zestawów nie był już korzystny, prowadząc do przynajmniej częściowego zeszkliwienia próbki. Wyższy, 10-procentowy udział mineralizatora, jest za to wyraźnie bardziej korzystny dla próbek z udziałem czystego kalcytu i obu surowców krzemionkowych.

W przypadku syntezy w temperaturze 1200°C głównymi produktami reakcji były larnit i pseudowollastonit oraz nieprzereagowane składniki: portlandyt, kwarc i w mniejszym stopniu krystobalit. Pozostałe próbki – te z zawartością 10% mineralizatora – uległy zeszkliwieniu. W przypadku temperatury 1300°C formę proszku lub luźnego spieku udało się zachować tylko dla próbek z udziałem

Tabela 3. Skład surowcowy II serii zestawów mieszanin i produkty syntezy w 1100°C

Po – portlandyt, La – larnitu, Ra – rankinit, Ge-Ak – gehlenit-akermanit, Wo – wollastonit, Qz – kwarc, Cr – krystobalit, Hyn – haunyn, Hem – hematyt

Skład zestawu	Po	La	Ra	Ge-Ak	Wo	Qz	Cr	Inne
Kc+ŁJ+5%	45	23	-	-	6	19	7	-
jw. tabletka	-	84	-	-	-	5	11	-
Kc+ŁJ+10%	-	40	-	-	60	2	1	-
jw. tabletka	-	71	-	-	20	3	6	-
Kc+Ps+5%	48	-	-	-	16	24	13	-
jw. tabletka	-	75	-	-	6	3	16	-
Kc+Ps+10%	34	-	-	-	46	18	2	-
jw. tabletka	42	-	-	-	22	4	32	-
KJ+ŁJ+5%	5	-	-	-	80	10	-	Hyn,Hem
jw. tabletka	5	-	-	-	70	18	2	Hyn,Hem
KJ+ŁJ+10%								
jw. tabletka								
KJ+Ps+5%	5	-	-	-	64	17	12	Hem
jw. tabletka	-	-	-	16	49	32	-	Hem
KJ+Ps+10%								
jw. tabletka								

Tabela 4. Skład surowcowy III serii zestawów mieszanin i produkty syntezy w 1200°C

Skład zestawu	Po	La	Ra	Ge-Ak	Wo	Qz	Cr	Inne
Kc+ŁJ+5%	45	23	-	-	6	19	7	-
jw. tabletka	-	84	-	-	-	5	11	-
Kc+Ps+5%	48	-	-	-	16	24	13	-
jw. tabletka	-	75	-	-	6	3	16	-
KJ+ŁJ+5%	5	-	-	-	80	15	-	Hyn,Hem
jw. tabletka	5	-	-	-	70	23	2	Hyn,Hem
KJ+Ps+5%	5	-	-	-	64	17	12	Hem
jw. tabletka	-	-	-	16	49	32	-	Hem

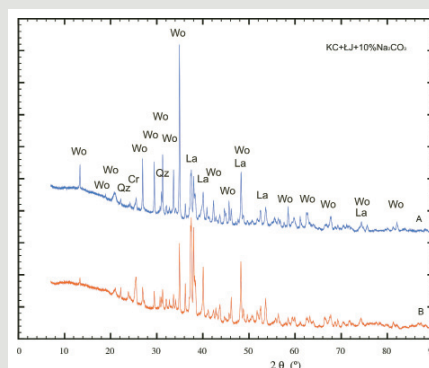
Tabela 5. Skład surowcowy III serii zestawów mieszanin i produkty syntezy w 1300°C

Skład zestawu	Po	La	Ra	Ge-Ak	Wo	Qz	Cr	Inne
Kc+ŁJ+5%	-	10	36	49	-	5	-	-
jw. tabletka	-	54	34	12	-	-	-	-
Kc+Ps+5%	-	38	-	-	62	-	-	-
jw. tabletka	-	84	16	-	-	-	-	-

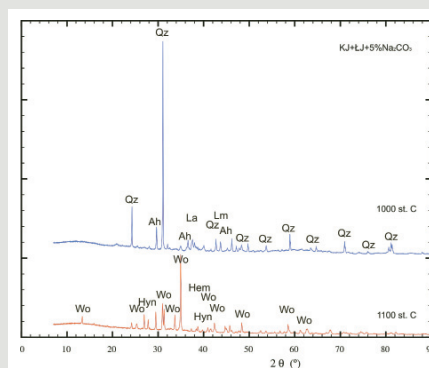
czystego kalcytu. Pozostałe próbki uległy zeszkliwieniu. Głównymi fazami uzyskanymi w wyniku syntezy w tej temperaturze były larnit, rankinit, gehlenit-akermanit oraz pseudowollastonit.

Badania termiczne połączone z analizą uwalnianych gazów (TG-DTA +QMS) ujawniły sporo informacji o przebiegu reakcji syntezy wybranych surowców. Prostszy przypadek to reakcja surowców czystszych chemicznie – kalcytu żyłowego i łupka kwarcytowego z dodatkiem Na_2CO_3 (rys. 4). W pierwszym etapie surowce te tracą wilgotność, co następuje w temperaturze do 100°C i uwidacznia się uwolnieniem cząsteczek wody ($m/z = 18$). W kolejnym etapie następuje uwalnianie niewielkich ilości dwutlenku węgla ($m/z = 44$), prawdopodobnie ze związków organicznych, a w temperaturze powyżej 400°C następuje reakcja rozpadu węglanu sodu. Kolejnym etapem jest słabo zaznaczony pik transformacji kwarcu (573°C) i bardzo wyraźny pik endotermiczny termicznego rozkładu kalcytu (maksimum ok. 780°C), widoczny również jako wyraźna utrata masy i uwolnienie znacznych ilości CO_2 .

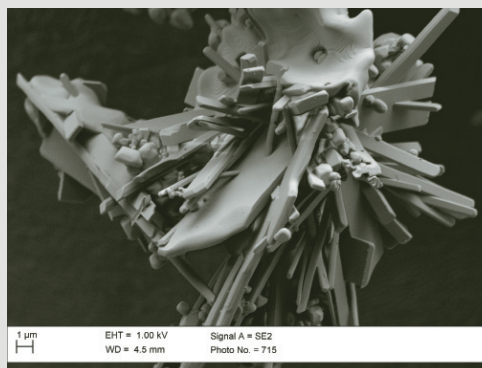
Dużo bardziej skomplikowany przebieg mają krzywe termiczne i uwalniania



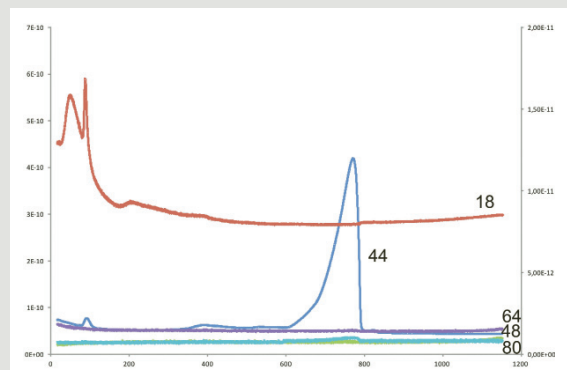
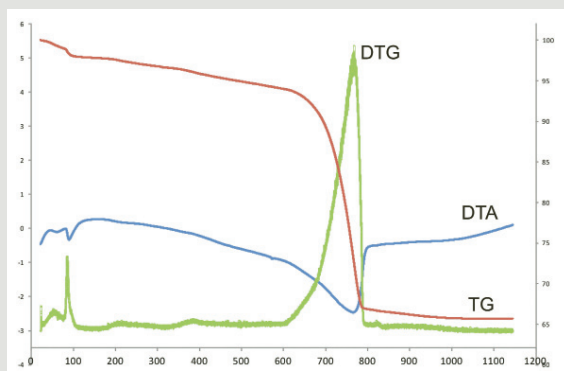
Rys. 2. Skład mineralny proszków ceramicznych uzyskanych z kalcytu żyłowego i łupka kwarcytowego z dodatkiem Na_2CO_3 (Wo – β -wollastonit, La – larnit, Qz – kwarc, Cr – krystobalit; A – próbka syntezowana w formie proszku, B – próbka syntezowana w formie tabletki). Temperatura syntezy 1100°C.



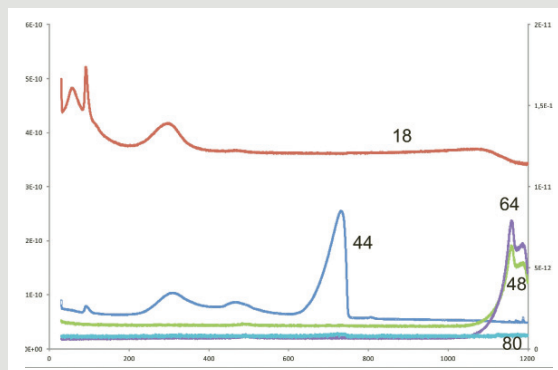
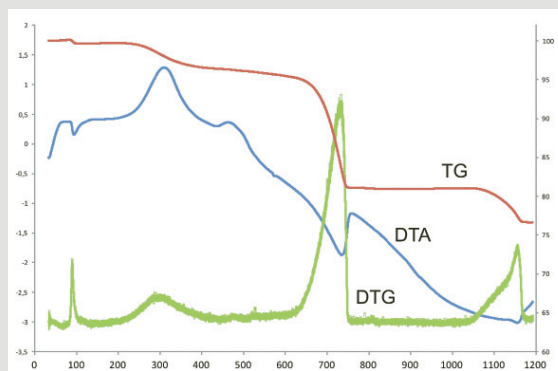
Rys. 3. Skład mineralny proszków ceramicznych uzyskanych z kredy jeziornej i łupka kwarcytowego z dodatkiem Na_2CO_3 w temperaturach 1000 i 1100°C (Wo – β -wollastonit, La – larnit, Ah – anhidryt, Lm – wapno palone, Hyn – haunyn, Hem – hematyt).



Fot. 5. Morfologia kryształów wollastonitu uzyskanego w temperaturze 1100°C z kredy jeziornej i łupka kwarcytowego.



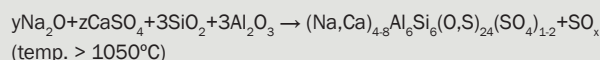
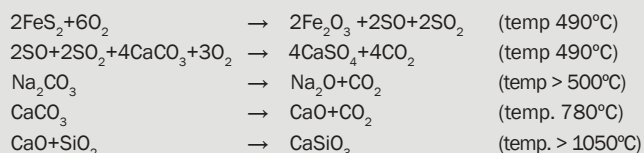
Rys. 4. Krzywe termiczne zestawu surowcowego kalcytu żyłowy + łupkę kwarcytowy (u góry). Analiza uwalnianych gazów (u dołu). Przy krzywych podano masy cząsteczkowe (18 – H₂O, 44 – CO₂, 48, 64, 80 – tlenki siarki).



Rys. 5. Krzywe termiczne zestawu surowcowego kreda jeziorna + łupkę kwarcytowy (u góry). Analiza uwalnianych gazów (u dołu). Przy krzywych podano masy cząsteczkowe (18 – H₂O, 44 – CO₂, 48, 64, 80 – tlenki siarki).

gazów dla próbek z udziałem kredy jeziornej (rys. 5). W tym wypadku początek jest podobny – do temperatury 100°C następuje dwuetapowa utrata wilgotności. Ok. 300°C widoczny jest wyraźny, szeroki pik endotermiczny związany ze spalaniem materii organicznej (uwalnianie CO₂), ok. 480°C drugi pik związany z utratą CO₂, przynajmniej częściowo z rozpadem Na₂CO₃, ale w głównej mierze jest wynikiem przechwytywania tlenków siarki przez węglan wapnia. W temperaturze 490°C zaznacza się niewielki pik na krzywej DTG i słaby pik uwalniania SO i SO₂. Jest to reakcja utleniania pirytu, jednak uwolnione ilości tlenków siarki nie są duże. Tlenki siarki reagują z mocno porowatą kredą jeziorną, dając siarczan wapnia i uwalnając CO₂ z węglanów. Pik transformacji kwarcu jest również niewielki, choć wyraźnie zaznaczony. Wyraźny pik rozpadu kalcytu maksimum wykazuje również w temperaturze ok. 780°C. Kolejny ważny etap syntezy rozpoczyna się w temperaturze powyżej 1050°C i związany jest z rozpadem anhydrytu. Uwidocznione jest to najlepiej na krzywych uwalniania SO i SO₂. Uwalnianie tlenków siarki jest dwuetapowe – etap pierwszy ma maksimum przy 1160°C, etap drugi przy 1180°C. Nie można wykluczyć, że ten drugi pik jest związany z rozpadem hauynu. Przemawia za tym brak obecności anhydrytu i obecność hauynu w próbce wypalanej przez 2 godziny w temperaturze 1100°C. Z kolei hauynu nie stwierdzono w próbce z 1000°C. W uwalnianych gazach nie stwierdzono obecności SO₃.

Przebieg procesu dla kredy jeziornej i łupki kwarcytowej w atmosferze utleniającej można schematycznie zapisać:



Ostatecznymi produktami reakcji są wollastonit, hematyt oraz hauyn.

WNIOSKI

Zastosowanie mieszanek surowców naturalnych wapniowych i krzemionkowych bez dodatku mineralizatora nie prowadzi do powstania wollastonitu, z wyjątkiem zestawu z kredą jeziorną jako surowcem wapniowym. Główną fazą powstającą w wyniku reakcji surowców jest larnit. Dodatek mineralizatora w postaci NaCl znacznie poprawia wydajność tej reakcji, nie przyczyniając się jednak do krystalizacji wollastonitu.

Zastosowanie węglanu sodu jako mineralizatora wpływa bardzo korzystnie na reakcję powstawania wollastonitu. W przypadku każdego zestawu dla temperatury syntezy 1100°C surowców udało się otrzymać wollastonit, jednakże nie były to produkty monomineralne i wollastonit występował w różnych proporcjach w porównaniu z pozostałymi fazami. Zdecydowanie najlepsze efekty uzyskano z zastosowaniem kredy jeziornej jako surowca wapniowego. Wpływ surowca krzemionkowego wydaje się nieco mniej istotny, zauważalnie lepsze efekty uzyskując jednak z zastosowaniem łupki kwarcytowej z Jegłowej. Względnie wysoka zawartość Al₂O₃ w surowcach (w postaci kaolinu w łupku z Jegłowej i minerałów ilastych kredy jeziornej) prowadzi do powstania glinokrzemianów – minerałów z grupy gehlenit-akermanit. Dla zestawów z większą zawartością mineralizatora i kredy jeziornej stwierdzono również znaczną ilość hauynu – minerału z grupy skaleniowców z zawartością grup siarczanowych. Podobnie można scharakteryzować przebieg reakcji w temperaturze 1200°C, gdzie główną różnicą jest powstawanie pseudollastonitu w miejsce wollastonitu.

O ile wybór kredy jeziornej i łupki kwarcytowej jest zasadny z

punktu widzenia procentowej zawartości wollastonitu i morfologii jego ziaren, to obecność pirytu w kredzie prowadzi do wzrostu kryształów hematytu. Ma to niekorzystny wpływ na barwę produktu i w przypadku konieczności stosowania białej formy wollastonitu należy rozważyć użycie do syntezy czystych postaci węglanu wapnia i krzemionki, np. kalcytu żyłowego i piasku szklarskiego. Wymaga to jednak zastosowania większej ilości mineralizatora, a rozdrobnienie surowca jest bardziej energochłonne.

Inną niedogodnością powstającą przy syntezie wollastonitu z kredy jeziornej z północnej Polski jest powstawanie podczas syntezy faz siarczanowych. Główną z tych faz jest anhydryt, który jednak ulega termicznemu rozpadowi pod koniec syntezy w temperaturze 1100°C i nie jest obecny w końcowym produkcie, stwierdzono jego obecność tylko dla próbki wypalanej w temperaturze 1000°C. Część siarki zostaje jednak zachowana w strukturze wspomnianego wyżej hauny.

Bardzo niekorzystny wpływ na krystalizację wollastonitu ma tabletkowanie zestawów pod ciśnieniem 50 MPa przed syntezą termiczną. W każdym przypadku uzyskano wyraźnie mniejsze ilości wollastonitu w porównaniu do identycznych zestawów wypalonych w postaci luźnego proszku. Tabletkowanie powoduje też, że kryształy wollastonitu nie przyjmują wydłużonej postaci, tworząc zbite skupienie grubo tabliczkowych lub izometrycznych ziaren. W wyniku prasowania próbek przed syntezą wzrasta natomiast w produkcie syntezy udział larnitu i krystobalitu. Tabletkowanie promuje też wzrost larnitu w zestawach, które w postaci luźnego proszku zawierają znaczne ilości nieprzereagowanego portlandytu i kwarcu/krystobalitu. Zabieg ten byłby zatem korzystny, gdyby celem reakcji był larnit.

Praca została sfinansowana ze środków Instytutu Geochemii, Mineralogii i Petrologii Wydziału Geologii UW, nr grantu wewnętrznego IGMiP-35-2013.

LITERATURA

Chakradhar R.P.S., Chandrappa G.T., Nagabhushana B.M., Ramesh K.P., Rao J.L. (2006), *Solution combustion derived nanocrystalline macroporous wollastonite ceramics*. *Materials Chemistry and Physics*, 95, 169–175

Grigoryan G.O., Arutyunyan G.A., K. G. Grigoryan, Khachatryan A.A. (2010),

Synthesis of wollastonite from the carbonate-containing gaeze of Lithuania. *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*, 44(4), 476-478

Huang X., Chang J. (2009), *Synthesis of nanocrystalline wollastonite powders by citrate-nitrate gel combustion method*. *Materials Chemistry and Physics*, 115, 1–4

Kotela I., Podporska J., Soltysiak E., Konsztowicz K.J., Błażewicz M. (2009), *Polymer nanocomposites for bone tissue substitutes*. *Ceramics International*, 35, 2475–2480

Lin K., Chang J., Lu J. (2006), *Synthesis of wollastonite nanowires via hydrothermal microemulsion methods*. *Materials Letters*, 60, 3007–3010

Liu X., Ding C., Chu P.K. (2004), *Mechanism of apatite formation on wollastonite coatings in simulated body fluids*. *Biomaterials*, 25, 1755–1761

Luyt A.S., Dramicanin M.D., Antic Z., Djokovic V. (2009), *Morphology, mechanical and thermal properties of composites of polypropylene and nanostructured wollastonite filler*. *Polymer Testing*, 28, 348–356

Nikonova N.S., Tikhomirova I.N., Belyakov A.V., Zakharov A.I. (2003), *Wollastonite in Silicate Matrices*. *Glass and Ceramics*, 60(9 – 10), 342-346

Nikonova N.S., Tikhomirova I.N., Zakharov A.I., Belyakov A.V. (2004), *Wollastonite-based structural and heat-insulating materials for nonferrous metallurgy*. *Refractories and Industrial Ceramics*, 45(4), 300-303

Nour W.M.N., Mostafa A.A., Ibrahim D.M. (2008), *Recycled wastes as precursor for synthesizing wollastonite*. *Ceramics International*, 34, 101–105

Puff Z. (2001), *Badania nad syntezą wollastonitu z krajowych surowców odpadowych pochodzenia mineralnego* [w:] „Szkło i Ceramika”, 52 (1), 28-31

Salaciński R., Puff Z. (2007), *Wykorzystanie kopalin towarzyszących i mineralnych surowców odpadowych w technologii ceramicznej* [w:] „Szkło i Ceramika”, 58 (6), 32-37

Sedelnikova M.B., Pogrebenkov V.M., Nevolin V.M. (2005), *Production of Ceramic Pigments Based on Natural Wollastonite Using the Gel Method*. *Glass and Ceramics*, 62(1 – 2), 27-29

Tsyvyan A.M. (2004), *Wollastonite as a Component for Ceramic Binders for Abrasive Tools*. *Glass and Ceramics*, 61(9 – 10), 306-307

Vakalova T.V., Karionova N.P., Pogrebenkov V.M., Vereshchagin V.I., Gorbatenko V.V. (2010), *Features of solid phase synthesis of wollastonite from natural and technogenic raw material*. *Refractories and Industrial Ceramics*, 51(4), 295-301

Wiśniewski W., Wyszomirski P. (2003), *Perspektywy produkcji syntetycznego wollastonitu na bazie kopalin występujących w KWB Bełchatów S.A.* *Górnictwo Odkrywkowe*, 45, 35-36.

Yun Y.-H., Yun S.-D., Park H.-R., Lee Y.-K., Youn Y.-N. (2002), *Preparation of β -Wollastonite Glass-Ceramics*. *Journal of Materials Synthesis and Processing*, 10(4), 205-209

Zhao J., Wang Z., Wang L., Yang H., Zhao M. (1998), *The synthesis and characterization of TiO_2 - wollastonite composite*. *Materials Letters*, 37, 149–155



S+C
Szkło i Ceramika

Szanowni Państwo – Profesorowie, Doktorzy, Doktoranci

Zachęcamy do nadsyłania publikacji. Także w języku angielskim.

Publikacja u nas to 4 pkt. w ocenie MNiSW.

Szczegółowe informacje nt. przyjmowanych do druku tekstów znajdują Państwo w zakładce „Dla Autorów” na stronie www.szklo-ceramika.pl.

Z wyrazami szacunku,
Redakcja