

Aleksandra KOSTIĆ-PULEK *

Slobodanka MARINKOVIĆ *

Rudolf TOMANEC *

BADANIA MOŻLIWOŚCI OTRZYMYWANIA α -CaSO₄ · 1/2 H₂O WYSOKIEJ CZYSTOŚCI PRZEZ TERMICZNĄ OBRÓBKĘ ALABASTRU I SELENITU METODĄ HYDROTHERMALNĄ

Prowadzono hydrotermalną obróbkę naturalnego siarczanu wapnia (alabastru), zawierającego 0,66% zanieczyszczeń oraz selenitu zawierającego 0,11% zanieczyszczeń. Metoda polegała na działaniu na minerał wrzącym roztworem MgCl₂ ((temp. 103±0.5°C) przy ciśnieniu atmosferycznym w ciągu 90 minut. Na podstawie jakościowej analizy spektrofotometrycznej (w zakresie podczerwieni) i mikroskopowej ustalono, że w obu przypadkach tworzy się α -CaSO₄ · 1/2H₂O. Obserwacje mikroskopowe pozwoliły stwierdzić istotne różnice w charakterystykach kryształów α -CaSO₄ · 1/2H₂O otrzymanych z alabastru i selenitu. Pierwsze z nich tworzyły igłopodobne monokryształy charakteryzujące się jednorodnym uziarnieniem i nie wykazywały defektów krystalograficznych. Produkt otrzymany z selenitu tworzył natomiast dwa typy kryształów; igielkowatych monokryształów w skupieniach oraz o różnym uziarnieniu igłopodobne osobniki. Otrzymane wyniki wskazują, że w zastosowanych warunkach doświadczeń z alabastru otrzymuje się produkt lepszej jakości.

Wprowadzenie

Gipsowe substancje wiążące, które zawierają α -CaSO₄ · 1/2H₂O mogą być produkowane przez termiczną obróbkę anhydrytu (CaSO₄) lub naturalnego dwuwodnego siarczanu wapnia (CaSO₄ · 2H₂O) lub z półproduktów przemysłu chemicznego zawierających CaSO₄ · 2H₂O (np. fosforogips). Podczas termicznej obróbki CaSO₄ · 2H₂O na sucho i przy ciśnieniu atmosferycznym można otrzymać β -CaSO₄ · 1/2H₂O, który jest gorszej jakości niż α -CaSO₄ · 1/2H₂O. Wynika to z różnic w kształcie kryształów i innych właściwości obu tych modyfikacji. W pracach [1-4] zauważono, że kryształy

* Faculty of Mining and Geology, University of Belgrade, Yugoslavia

β -CaSO₄·1/2H₂O są małe i posiadają nieregularną i porowatą powierzchnię, podczas gdy kryształy α -CaSO₄·1/2H₂O są większe i przyjmują kształt igieł lub pryzmatów o płaskiej i zwartej powierzchni.

α -modyfikacja może być także produkowana metodą mokrą poprzez termiczną obróbkę CaSO₄·2H₂O w autoklawach pod ciśnieniem pary nasyconej lub przez odwadniające gotowanie w cieczach. Metody gotowania w cieczach znane jako hydrotermalne oparte są na gotowaniu w czystej wodzie przy ciśnieniu atmosferycznym, gotowaniu w wodnych roztworach soli również przy normalnym ciśnieniu oraz gotowaniu w wodnych roztworach surfaktantów pod ciśnieniem [1]. Główną zaletą tych metod jest możliwość otrzymywania jednorodnego produktu dzięki równomiernemu rozkładowi temperatury podczas procesu.

Metody hydrotermalne są najnowocześniejszymi metodami produkcji α -CaSO₄·1/2H₂O ale nie są wystarczająco szeroko zbadane. Metody te nie są stosowane w skali przemysłowej stąd celowymi wydają się badania laboratoryjne tych procesów. W tej pracy przeprowadzono termiczną obróbkę dwóch naturalnych dwuwodnych siarczanów wapnia (alabastru i selenitu) metodą hydrotermalną przez gotowanie we wrzącym roztworze MgCl₂ przy ciśnieniu atmosferycznym. Celem tej pracy było określenie wpływu struktury i czystości produktów wyjściowych na właściwości otrzymywanych kryształów α -CaSO₄·1/2H₂O.

Metodyka badań

Czystość alabastru i selenitu badano za pomocą analizy chemicznej oraz analizy spektrofotometrycznej w podczerwieni. Mielenie minerałów wykonywano w młynku porcelanowym. Po zmieleniu materiał rozdzielano na cztery klasy ziarnowe; -1.05+0.50, -0.50+0.42, -0.42+0.25 oraz -0.25+0.125. W badaniach stosowano 23% wodny roztwór MgCl₂, który wrze w temperaturze 103°C. Czas gotowania wynosił 90 minut. W trakcie gotowania zawiesina była mieszana za pomocą mieszadła magnetycznego z szybkością 250 obr/min. Po gotowaniu produkty były wydzielane przez filtrację próżniową a następnie przemywane wrzącą wodą destylowaną aż do zaniku jonów Cl⁻ i Mg⁺² w przesączu. Po przemyciu produkty były suszone w 105°C przez 90 minut i badane za pomocą binokularu oraz analizowane jakościowo stosując spektrofotometr Infrared 317 firmy Perkin-Elmer.

Wyniki i dyskusja

Widma alabastru oraz selenitu są pokazane na fig. 1 i 2. Ich porównanie z danymi literaturowymi wskazują, że są one identyczne co

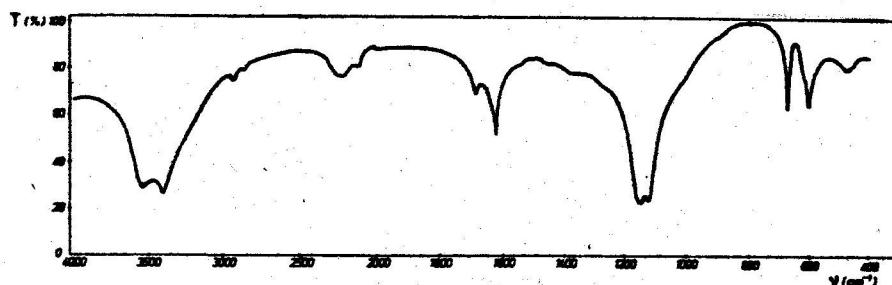


Fig. 1. Infra-red spectrum of selenite

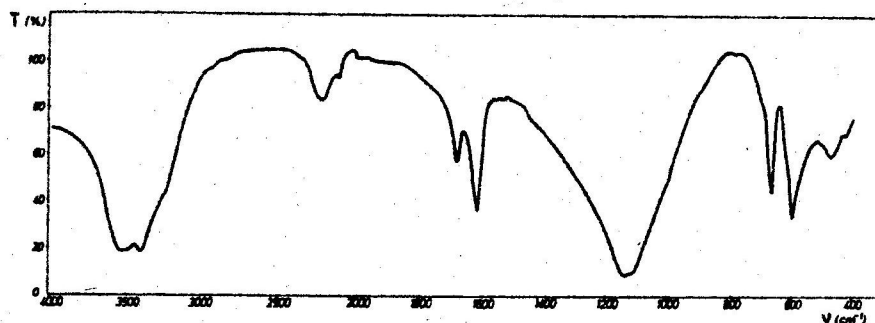


Fig. 2. Infra-red spectrum of alabaster

Table 1

Chemical composition of natural dihydrates of calcium sulphate compared with the theoretical composition of $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Substance	Alabaster %	Selenite %	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
H_2O	20.61	20.75	20.93
CaO	32.34	32.47	32.56
SO_3	46.26	46.45	46.51
SiO_2 (insol.)	0.19	0.03	-
MgO	0.32	0.08	-
P_2O_5	0.15	-	-

oznacza, że są one chemicznie czystymi substancjami. Na widmach nie obserwuje się pików pochodzących od węglanów, glin oraz tlenków, które zwykle występują w substancjach gipsowych. Skład ilościowy alabastru i selenitu jest przedstawiony w tabeli 1 i potwierdza że obydwa używane

Table 2

Characteristics of alabaster and selenite thermal treatment products

Number of experiment	Particle size (mm)	Characteristics of products	
		Chemical composition [*]	Forms and characteristics of crystals ^{**}
1.	I - Alabaster - 0.250+0.125	$\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$	Needle-like, translucent small monocrystals with relative uniform particle size. Significant damages were not identified.
2.	- 0.420+0.250	$\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$	Needle-like, translucent monocrystals with extremely uniform particle size. Mechanical and crystallographic damages were not noticed.
3.	- 0.500+0.420	$\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$	Needle-like, only shorter monocrystals, similar to crystals produced in exp. No 2. The same non-uniformity in particle size was noticed.
4.	- 1.050+0.500	$\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$	Very fine, needle-like, idiomorphic crystals.
5.	II - Selenite - 0.250+0.125	$\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$	Mixture of; small needle-like monocrystals with non-uniform particle size and rhomboidal aggregates formed from needle like microcrystals. The portion of aggregates in the mixture is smaller.
6.	- 0.420+0.250	$\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$	Mixture of; needle-like monocrystals with non-uniform particle size and aggregates of needle like microcrystals.
7.	- 0.500+0.420	$\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$	Mixture of; needle-like monocrystals and aggregates of needle-like microcrystals. The portion of aggregates in mixture is very high.
8.	- 1.050+0.500	$\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$	Mixture of; needle-like monocrystals with non-uniform particle size and aggregates of needle-like microcrystals. The portion of aggregates in mixture is very small.

^{*} The chemical composition of products is determined with the qualitative IR-analysis and literature data [5].

^{**} The feature and characteristics of crystals were determined with the binocular microscope observation.

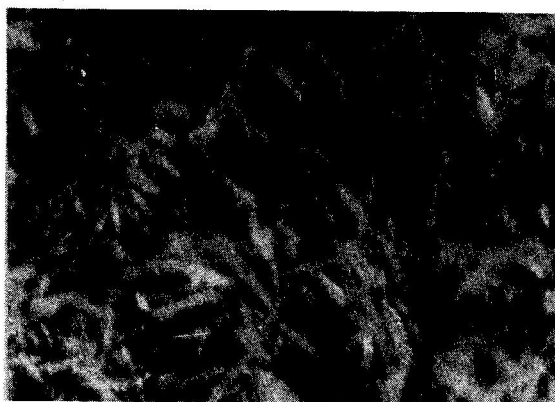


Fig. 3. Forms of α - $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ crystals produced by the alabaster thermal treatment (particle size $-1.050+0.500$ mm). Mag x 250

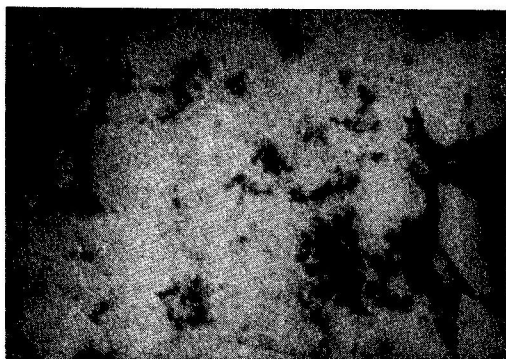


Fig. 4. Forms of α - $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ crystals produced by the selenite thermal treatment (particle size $-0.500+0.4200$). Mag x 60

minerały były substancjami czystymi. Wykryte analizą chemiczną małe ilości tlenków nie mogły być wykryte za pomocą analizy spektrofotometrycznej w podczerwieni.

Charakterystyka produktów termicznej obróbki alabastru i selenitu jest pokazana w tabeli 2 oraz na fotografiach fig 3 i 4. Jak widać z tabeli 2 otrzymane z selenitu produkty (exp. 5-8) są mieszaniną monokryształów i agregatów dorodnych kryształów. Oznacza to, że w procesie formowania tych kryształów miały miejsce dwa typy krystalizacji; krystalizacja powolna prowadząca do utworzenia dużych monokryształów oraz krystalizacja szybka dająca mniejsze kryształy i ich agregaty. Zgodnie z tab. 2 (exp. 1-4) termiczna obróbka alabastru prowadzi do utworzenia jednorodnych monokryształów (exp. 1,2 i 4). Sugeruje to, że przemiana alabastru jest powolna i prowadzi do utworzenia dużych i re-

gularnych kryształów (jak w doświadczeniu 3) bez większych uszkodzeń kryształów. Analiza składu chemicznego alabastru i selenitu potwierdziła, że oba minerały były bardzo czystymi dwuwodnymi siarczanami wapnia oraz, że nieznaczące różnice w ilości zanieczyszczeń (0.11% w selenicie, 0.66% w alabastrze) nie mogą być przyczyną różnic w budowie kryształów otrzymanych po obróbce termicznej. Jest jednak możliwe, że różnice te są wywołane przez odmienną strukturę substancji wyjściowych. Wiadomo, że alabaster ma budowę drobnokrystaliczną podczas gdy selenit posiada strukturę włóknistą. Jest prawdopodobne, że drobnoziarnista budowa alabastru powoduje jego jednorodną dehydratację w procesie obróbki hydrotermalnej prowadzącą do powstania jednorodnych monokryształów bez znacznych uszkodzeń krystalograficznych. Z powodu włóknistej struktury selenitu jego dehydratacja nie jest tak jednorodna jak alabastru. Powoduje to zachodzenie dwóch typów krystalizacji oraz tworzenie się zarówno monokryształów jak i agregatów mikrokryształów.

Na podstawie otrzymanych wyników można stwierdzić, że alabaster (zawierający 0.66% zanieczyszczeń) w warunkach obróbki termicznej stosowanej w tej pracy jest bardziej odpowiednim surowcem do produkcji $\alpha\text{-CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ niż selenit (zawierający 0.11% zanieczyszczeń). Zatem najlepszej jakości produkt, który zawierał jednorodne kryształy siarczanu wapnia był otrzymany z alabastru o rozmiarach $-1.05+0.50$ mm.

Literatura

- [1] Ya.I. Vikhter, "Proizvodstvo gipsa", Izdatelstvo "Vysshaya shkola", Moskva, 1966.
- [2] T.V. Nagibin et. al. "Tekhnologiya toploizolyatsionnykh materialov", Izdatelstvo "Vysshaya shkola" Moskva 1966.
- [3] Yu. M. Butt et al. "Tekhnologiya vyazhushchikh veshestv", Izdatelstvo "Vysshaya shkola", Moskva, 1966.
- [4] J.A. von Fraunhofer, "Scientific Aspects of Dental Materials", Butterworth, London and Boston, 1975.
- [5] R.A. Nyquist, R.O. Kagel, "Infrared Spectra of Inorganic Compounds", Academic Press, New York and London, 1971.

ABSTRACT

Kostić-Pulek A., Marinković S., Tomanec R., 1985. Investigation on the possibilities of obtaining high grade α -CaSO₄·1/2H₂O by the thermal treatment of alabaster and selenite with the hydrothermal method. Physicochem. Probl. Miner. Process., 17; 149-156. (polish text).

Thermal treatment of natural dihydrate of calcium sulphate, i.e. mineral alabaster (with 0.66% impurities) as well as of mineral selenite (with 0.11% impurities) by the hydrothermal method was performed. This method consisted in cooking the mineral in a boiling aqueous solution of MgCl₂ at 103±0.5°C under atmospheric pressure during 90 minutes. The use of qualitative spectrophotometric and microscopic analyses made it possible to determine that in both the cases α -CaSO₄·1/2H₂O was formed. The α -CaSO₄·1/2H₂O crystals obtained from alabaster consisted of needle-like monocrystals characteristic of very uniform particle size distribution. The monocrystals exhibited no significant crystallographic defects. The α -CaSO₄·1/2H₂O crystals obtained from selenite consisted of two forms of crystals; needle-like monocrystals with non uniform particle size distribution and aggregates of needle-like microcrystals.

The experimental results have shown that under the conditions used in this research work, mineral alabaster is a more suitable raw material for α -CaSO₄·1/2H₂O production than mineral selenite.

СОДЕРЖАНИЕ

Костић-Пулек А., Маринковић С., Томанец Р., 1985. Исследования возможности получения α -CaSO₄·1/2 H₂O высокой чистоты через термическую обработку алебастра и селенита гидротермальным методом. Физико-химические вопросы обогащения, 17; 149-156.

Проведена гидротермальная обработка натурального сульфата известняка /алебастра/, содержащего 0,66% загрязнений, а также селенита, содержащего 0,11% загрязнений. Метод основывался воздействием на минерал кипящим раствором MgCl₂ /темп, 103 ± 0,5°C/ при атмосферном давлении в течение 90 минут. На основании качественного инфракрасного спектрофотометрического и микроскопического анализов определено, что в двух случаях образуется α -CaSO₄·1/2 H₂O. Микроскопические наблюдения позволили обнаружить существенные различия в характеристиках кристаллов α -CaSO₄·1/2 H₂O, полученных из алебастра и селенита. Первые из них образовали игольчатые монокристаллы, характеризующиеся одно-

родными зернами и не выявляли кристаллографических дефектов. Продукт, полученный из селенита образовал два вида кристаллов: сосредоточенные игольчатые монокристаллы, а также иглоподобные виды с различными размерами зерен.

Результаты показывают, что в примененных условиях экспериментов из алебаstra получен продукт высшего качества.