

МИНЕРАЛОГИЯ

Академик Д. С. БЕЛЯНКИН и К. М. ФЕОДОТЪЕВ

**КРИВАЯ НАГРЕВАНИЯ КАОЛИНА
В СОВРЕМЕННОМ ЕЕ ОСВЕЩЕНИИ**

Небольшое настоящее сообщение начинаем мы с оговорки, что каолином называем мы здесь не горную породу, но минерал, именуемый обычно каолинитом, что, с точки зрения современной петрографической номенклатуры, считаем мы совершенно неправильным.

Кривая нагревания каолина в настоящее время не вызывает каких-либо сомнений с фактической ее стороны. Общепризнанными и характерными являются три нижеследующих остановки на ней: одна эндотермическая, в пределах $500-550^{\circ}$, и две экзотермических: при $950-1000^{\circ}$ и при $1200-1300^{\circ}$ С. Что же касается интерпретации всех этих остановок, то на этот счет и по сию пору нет достаточного согласия между специалистами как советскими, так и зарубежными.

В настоящем сообщении: 1) излагаются опубликованные некоторое время тому назад соображения одного из нас по затронутому вопросу, 2) приводятся противоположные заключения проф. Сальдау и его сотрудников по тому же предмету, и 3) описываются результаты некоторых дополнительных наших экспериментов.

I. В упомянутой только что публикации нашей (1) особенности кривой нагревания каолина объясняются так:

1. Эндотермическая остановка при $500-550^{\circ}$ возникает в результате разрушения каолиновой решетки в процессе обезвоживания минерала; продукт разрушения представляет собою, однако же, не чисто механическую смесь аморфных глинозема и кремнезема, но более тесное и интимное взаимное их проникновение, как в аллофаноидных глинах.

2. Первая экзотермическая реакция при $950-1000^{\circ}$. Начало кристаллизации предыдущего аморфного продукта в формах минерала муллита. Параллельно или несколько ранее возникающий γ -глинозем не только не способствует экзотермике, но, наоборот, даже препятствует ей, как это происходит, например, в случае монотермита, где присутствие щелочи должно вызывать усиленную, в температурных пределах экзотермики, кристаллизацию γ -глинозема.

3. В отношении второй экзотермической реакции высказано предположение о кристаллизации при $1200-1300^{\circ}$ аморфной кремнекислоты, остаточной от окончательного формирования муллита. Выражено, параллельно с тем, пожелание об экспериментальной проверке этого предположения.

II. В большой работе П. Я. Сальдау, Н. А. Жирновой и Э. Л. Клибинской по вопросу о природе реакций при нагревании каолина (2), с одной стороны, подытоживаются имевшиеся к тому времени литературные данные, а с другой, описываются собственные экспериментальные исследования авторов в названной области. В результате предла-

гается совершенно иная, чем выше, интерпретация термики каолина.

1. Эндотермика. Образование химического соединения постоянного состава $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ — каолинового ангидрида, или иначе, метакаолина.

2. Первая экзотермическая реакция. Распад ангидрида на окислы с последующей почти одновременной кристаллизацией γ -глинозема.

3. Вторая экзотермика. Муллитизация препарата по реакции:



III. Сравнивая между собою обе только что приведенные схемы, мы видим, что расхождения между ними начинаются, в сущности говоря, уже с эндотермики, хотя здесь они и не так еще резко выражены, заключаясь в том, что проф. Сальдау и его сотрудники приписывают ангидриду или метакаолину именно постоянный химизм, между тем как у нас это не более как один из членов непрерывного химического ряда аллофанойдов с переменным отношением $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2$. Если

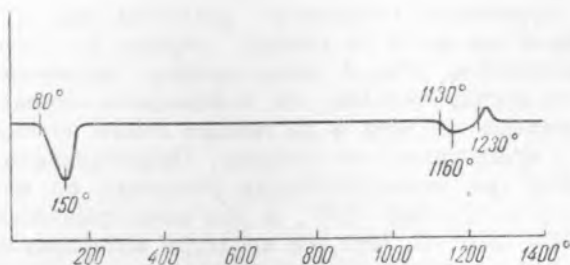


Рис. 1. Кривая нагревания геля кремнекислоты

понимать, таким образом, ангидрид или метакаолин в нашем смысле, то против самой терминологии мы не возражаем, хотя и не очень сочувствуем ей.

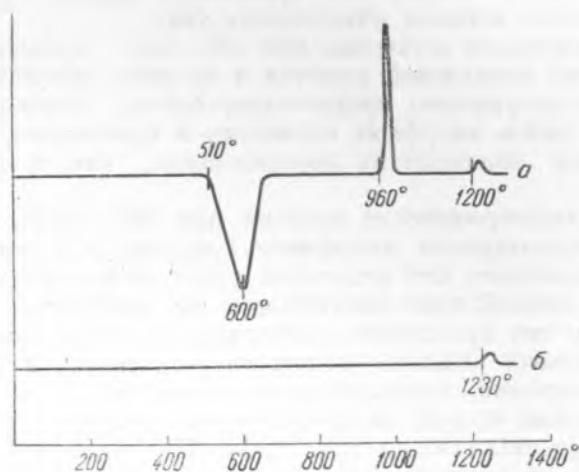


Рис. 2. Кривые нагревания: *a* — каолина, *б* — его же после прокаливании при 950° в течение 2 час.

Как следует из опытов Инслея и согласного с ними также и нашего эксперимента, метакаолин при дальнейшем его нагревании ведет себя совершенно подобно аллофанойдам, с той лишь разницей, что экзотер-

мической муллитизации его предшествует развитие следов в нем γ -глинозема, не появляющегося в прочих аллофаноидах. Что к самой экзотермике это не имеет, в сущности говоря, никакого отношения, разве лишь ослабляя ее, было сказано выше.

Проф. Сальдау и его сотрудники возражают против нашего предположения о кристаллизации аморфной кремнекислоты, как о причине второго экзотермического эффекта, ссылаясь на то, что свободная кремнекислота в формах кварца заведомо не дает такого эффекта. Здесь очевидное недоразумение, так как аморфный кремнезем это не кварц, а Ф. И. Васенин (3) в Институте цементов уже в 1940 г. получил кривую нагревания силикагеля с ясной экзотермической остановкой при 1295° (температура максимума развития ее).

IV. Принимая во внимание создавшиеся противоречия и для того чтобы внести надлежащую ясность в особенности в вопрос о второй экзотермической остановке у каолина, мы предприняли некоторые дополнительные эксперименты. Во-первых, мы повторили опыт Васенина с гелем кремнекислоты. Во-вторых, получили еще раз полную кривую нагревания каолина и его же после предварительного обжига в течение 2 час. при 950° , как у Сальдау. В-третьих, продолжили кривые нагревания за температурные пределы второй каолиновой экзотермики также и в случае искусственных аллофаноидов, чего раньше не производилось. Полученные результаты представлены на рис. 1—3.

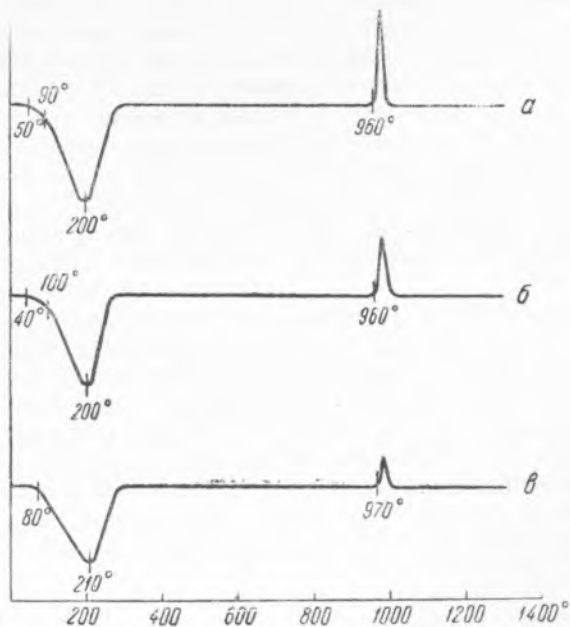


Рис. 3. Кривые нагревания искусственных аллофаноидов с отношениями $Al_2O_3 : SiO_2 = 1 : 1$ (а), $1 : 2$ (б) и $1 : 4$ (в)

Как видим, данные Васенина в отношении геля кремнекислоты вполне подтвердились. То же следует сказать и об установленной проф. Сальдау независимости второй экзотермической остановки у каолина от первой, уничтоженной в случае рис. 2, б предварительным обжигом препарата при 950° .

Несколько неожиданный результат получился с тремя аллофаноидами: ни на одной из кривых их не оказалось второй экзотермической остановки. Вместо ожидавшейся ясности возникла, таким образом,

дополнительная неясность. Пока нам не остается ничего больше, как предположить связь указанного явления с отсутствием в аллофанонах специальной морфологии, свойственной каолину. Характерно, что в новейшее время Комероро, Фишер и Бредли (4) в результате электронмикроскопических наблюдений установили, что листочки каолина сохраняют свою форму даже и при самых высоких температурах. Выходит, таким образом, что длительное сохранение обжигаемым каолином его морфологии не только не способствует прочности связей кремнекислоты и глинозема в его продуктах, но сопровождается, наоборот, частичным ослаблением этих связей, с частичной же отдельной кристаллизацией: аморфной Al_2O_3 в $\gamma-Al_2O_3$ при температурах ниже 1000° , а SiO_2 в кристобалит выше 1200° . Все это происходит независимо от основного процесса — муллитизации каолинового вещества, начиная от 950° .

Поступило
29 I 1949

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Д. С. Белянкин, Тр. второго совещания по экспер. минералогии и петрографии АН СССР, 1937, стр. 41. ² П. Я. Сальдау, Н. А. Жирнова и Э. Л. Клибинская, Керамический сборник, № 4, 24 (1939). ³ А. К. Фреберг, ДАН, 28, № 1 (1940). ⁴ J. E. Comeroro, B. V. Fischer and W. F. Bradley, J. Am. Cer. Soc., 254 (1948).