

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

Н. А. ТОРОПОВ и О. И. АРАКЕЛЯН

НОВЫЕ ОРТОСИЛИКАТЫ КАЛЬЦИЯ И НАТРИЯ

(Представлено академиком Д. С. Белянкиным 4 III 1950)

В продолжение систематических исследований реакций, протекающих при обжиге бокситов с известняком и содой⁽¹⁾, нами были изучены кристаллические фазы, образующиеся при взаимодействии феррита натрия $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ и двухкальциевого силиката $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ при температурах порядка 1200—1300°. Испытуемые смеси составлялись из соответствующих окислов SiO_2 и Al_2O_3 , окись кальция вводилась в виде гидрата, Na_2O в виде соды.

Исходные материалы перед смешением просеивались через сито в 325 меш. Далее навеска в 15—20 г подвергалась тщательному смешению путем истирания в фарфоровой ступке. Из полученных смесей отпрессовывались цилиндры диаметром в 2 см и высотой в 2,0—2,5 см, подвергавшиеся обжигу в закрытой силитовой печи. Обжиг проводился при 1200—1300°, причем материал не доводился до плавления. Обжиги проводились двукратно, с целью более совершенной гомогенизации материала.

В табл. 1 приведены составы обжигавшихся смесей.

Таблица 1

№№ опытов	Состав шихты в вес. %		Химический состав в вес. %				Т-ра обжига в °C
	$2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$	$\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$	CaO	SiO_2	Na_2O	Fe_2O_3	
1	90	10	58,5	31,5	2,79	7,21	1170
2	70	30	45,5	24,5	8,37	24,63	1160
33	50	50	32,55	17,45	13,95	36,05	1070
4	30	70	19,53	10,47	19,53	50,47	1100
5	10	90	6,5	3,5	25,11	64,89	1150

При микроскопическом изучении полученных продуктов было установлено, что в образцах №№ 1 и 2 преобладающей кристаллической фазой является $\beta\text{-}2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$, образующий шестигранные пластинки с характерной двойниковой структурой и показателями светопреломления $N_g = 1,735$ и $N_p = 1,715$.

В образцах №№ 33 и 4, а также и в образце № 2 наблюдалось присутствие неизвестной кристаллической фазы, образовавшей анизотропные пластинки с $N_g = 1,674 \pm 0,003$, бесцветные, часто также с двойниковой структурой.

В образцах №№ 4 и 5 были констатированы изотропные, округлые зерна с показателем светопреломления $N = 1,60$, соответствующие по оптической характеристике ортосиликату $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$.

Кроме вышеуказанных фаз, в изученных образцах наблюдались ферритные фазы, представленные ферритами натрия и кальция.

Полученные результаты привели нас к предположению о наличии химического взаимодействия двухкальциевого силиката с ферритом натрия, протекающего с образованием более сложных силикатов кальция и натрия. Один из этих силикатов ($N = 1,60$) по своей оптике соответствовал соединению $1:1:1$ ($\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$), состав второго по оптическим константам не мог быть определен.

Для выяснения его состава нами дополнительно были поставлены опыты по изучению кристаллических фаз в бинарной системе

Таблица 2

№ образцов	Расчетный состав в вес. %		Фазовый состав
	$2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	
23	5	95	Состоит из двух фаз. Преобладают округлые изотропные зерна $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, $N = 1,60$. Наблюдаются прослойки двупреломляющего вещества, цементирующие зерна $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$. Светопреломление анизотропного материала $N_m = 1,627$. Иногда полисинтетические двойники. Обозначаем фазой II
19	10	90	Состоит из двух фаз, наблюдавшихся в образце № 23 — $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ и фазы II. Содержание последней увеличивается по сравнению с № 23
39	15	85	То же. Количество новой фазы II увеличилось до 50%
20	20	80	То же
37	25	75	То же. Увеличение содержания фазы II до 70%
7	30	70	То же. Увеличение содержания фазы II до 80—90%
38	35	65	Однородная фаза II. Включения других фаз порядка 2—3%
21	40	60	Состоит из двух фаз. Преобладает фаза II. Наряду с ней появляется новая фаза I в виде анизотропных пластинок. $N_g = 1,674$ и $N_p = 1,668$. Двупреломление слабое. Характерные полисинтетические двойники. Иногда включения $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$
29	45	55	То же, что в образце 21
8	50	50	В основном тот же состав. Содержание фазы I увеличивается
49	55	45	90—95% кристаллов фазы I
22	60	40	Однородная фаза I. Примеси фазы II не превышают 2—3%
35	65	35	Содержит 80% новой фазы I $\beta\text{-2CaO} \cdot \text{SiO}_2$
9	70	30	Кристаллы $\beta\text{-2CaO} \cdot \text{SiO}_2$ и шестигранные пластинки фазы I с $N_g = 1,674$ и $N_p = 1,668$
25	90	10	Преобладает $\beta\text{-2CaO} \cdot \text{SiO}_2$, наряду с которым пластинки фазы I

$2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ — $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$. Методика проведения синтезов соответствовала применявшейся в опытах по системе $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ — $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$.

Всего было изготовлено 16 исходных смесей, состав которых варьировал от 90% $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ + 10% $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ до 5% $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ + 95% $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$.

После двухкратных 3—4-часовых обжигов при 1240—1270°, сопровождавшихся промежуточным истиранием материала, образцы подвергались тщательному кристаллооптическому исследованию. Результаты приведены в табл. 2.

Таким образом, изучение полученных препаратов показало, что в бинарной системе $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ — $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$, кроме крайних ее членов, наблюдается кристаллизация двух новых, ранее неизвестных кристаллических фаз, условно названных фазами I и II. Ниже приводим характеристики этих фаз.

Фаза I. Кристаллизуется в виде шестигранников, светопреломление $N_g = 1,674 \pm 0,004$, $N_p = 1,668 \pm 0,003$. Двойное лучепреломление слабое. Часто наблюдается полисинтетическое двойникование. Погасание прямое. По своей оптической характеристике соответствует кристаллам, наблюдавшимся нами в системе $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ — $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$. По химическому составу отвечает формуле $2\text{Na}_2\text{O}\cdot 8\text{CaO}\cdot 5\text{SiO}_2$ (см. табл. 3). Водная вытяжка дает выход щелочи $\sim 3\%$.

Фаза II. Образует зерна неправильной формы и удлиненные волокна. Светопреломление $N_g = 1,634 \pm 0,004$, $N_p = 1,627 \pm 0,004$. Двупреломление $N_g - N_p = 0,007$. По химическому составу отвечает формуле $2\text{Na}_2\text{O}\cdot 4\text{CaO}\cdot 3\text{SiO}_2$. Водная вытяжка дает выход щелочи в 3%.

Таблица 3

	Состав в вес. %			Формула
	SiO_2	CaO	Na_2O	
Проба № 22. 60% $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ + 40% $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$				
Вычислено	34,41	51,66	13,93	$2\text{Na}_2\text{O}\cdot 8\text{CaO}\cdot 5\text{SiO}_2$
Найдено	35,00	51,10	13,90	
Проба № 38. 35% $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ + 65% $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$				
Вычислено	34,2	43,2	22,6	$2\text{Na}_2\text{O}\cdot 4\text{CaO}\cdot 3\text{SiO}_2$
Найдено	34,2	44,0	21,8	

Результаты контрольных химических анализов образцов, отвечающих однородным продуктам кристаллизации, приведены в табл. 3.

Результаты контрольных химических анализов показывают, что относительно низкая температура синтеза и небольшой избыток щелочи, принятый в наших опытах, сохранили содержание щелочи без существенного изменения.

В заключение П. З. Тандурой были проведены рентгенографические измерения межплоскостных расстояний на дебаеграммах наших новых силикатов. Результаты приведены в табл. 4 (Fe-излучение).

В результате наших экспериментов реакции образования новых силикатов могут быть изображены следующим образом:

- a) $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2 + 2(\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2) \rightarrow 2\text{Na}_2\text{O}\cdot 4\text{CaO}\cdot 3\text{SiO}_2$;
- б) $3(2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2) + 2(\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2) \rightarrow 2\text{Na}_2\text{O}\cdot 8\text{CaO}\cdot 5\text{SiO}_2$;
- в) $2(\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3) + 5(2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2) \rightarrow 2\text{Na}_2\text{O}\cdot 8\text{CaO}\cdot 5\text{SiO}_2 + 2(\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3)$.

Таблица 4

$\alpha\text{-2CaO}\cdot\text{SiO}_3$			$\gamma\text{-2CaO}\cdot\text{SiO}_3$			$\beta\text{-2CaO}\cdot\text{SiO}_3$		
№№ линий	d_{hkl}	инт.	№№ линий	d_{hkl}	инт.	№№ линий	d_{hkl}	инт.
1	2,81	5	1	3,76	3	1	3,07	3
2	2,70	5	2	2,97	5	2	2,78	5
3	2,22	3	3	2,84	3	3	2,62	4
4	1,945	4	4	2,71	5	4	2,185	4
5	1,749	2	5	2,50	3	5	1,975	3
6	1,579	3	6	1,901	5	6	1,760	3
7	1,559	3	7	1,802	4	7	1,690	3
8	1,470	3	8	1,767	3	8	1,621	4
9	1,350	3	9	1,684	3	9	1,482	4
10	1,217	2	10	1,627	4	10	1,294	2
11	1,164	2	11	1,514	3	11	1,246	
			12	1,492	3	12	1,155	2
			13	1,463	3			

Продолжение табл. 4

$2\text{Na}_2\text{O}\cdot8\text{CaO}\cdot5\text{SiO}_3$			$2\text{Na}_2\text{O}\cdot4\text{CaO}\cdot3\text{SiO}_3$			$\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{CaO}\cdot\text{SiO}_3$		
№№ линий	d_{hkl}	инт.	№№ линий	d_{hkl}	инт.	№№ линий	d_{hkl}	инт.
1	2,87	3	1	2,869	2	1	4,36	
2	2,75	2	2	2,759	4	2	3,79	
3	2,688	3	3	2,72	4	3	2,68	5
4	1,980	4	4	2,61	3	4	2,17	3
5	1,838	4	5	2,04	4	5	1,87	4
6	1,789	1	6	1,98	1	6	1,533	4
7	1,635	2	7	1,869	1	7	1,44	2
8	1,618	2	8	1,84	5	8	1,327	3
9	1,581	2	9	1,634	2	9	1,269	
			10	1,599	2	10	1,186	3
			11	1,520	2	11	1,144	1
			12	1,380	1	12	1,083	1
			13	1,167	1	13	1,049	1
			14	1,160	1	14	1,001	3
			15	1,091				

Всесоюзный алюминиево-магниевый
институтПоступило
2 III 1950

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Н. А. Торопов и Н. А. Шишаков, Тр. 2-го совещ. по эксп. минералог. и петрogr., изд. АН СССР, 1937, стр. 271.