

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

Л. И. КАРЯКИН и Н. В. ГУЛЬКО

К ГЕНЕЗИСУ КУСПИДИНА И МИНЕРАЛОВ ГРУППЫ ЮМИТА

(Представлено академиком Н. В. Беловым 25 III 1954)

В своих работах по синтезу фторсиликатов А. С. Бережной⁽¹⁾, нагревая в электропечи смесь, состоящую из кварца и флюорита, наблюдал образование на стенках периклазового тигля налета. Заинтересовавшись фазовым составом продуктов взаимодействия шихтовых материалов и этого налета, мы занялись его изучением. Результаты проведенной работы приведены ниже.

Тигель, в котором производилось нагревание, имел вид усеченного конуса, диаметром внизу 40 мм,верху 50 мм, при высоте 80 мм и толщине стенок 5 мм. На дне тигля находилась смесь, состоящая из 60% кварца и 40% флюорита, спрессованная в виде цилиндра размером 23 × 37 мм. Нагревание производилось до температуры 1350°. Выдержка при максимальной температуре продолжалась в течение 2 час. При нагревании образцы приобретали зональное строение. В центральной пылеватой зоне образца, нагревавшегося при 1200°, обнаружены угловатые зерна кварца, флюорит и стекло-видное вещество. По направлению к наружной зоне образца количество кварца и флюорита уменьшается, появляется кристобалит, куспидин и волластонит, причем в самой внешней зоне последний переходит в псевдоволластонит.

Минералогический состав образца, нагревавшегося при 1350°, по зонам представлен в табл. 1 согласно подсчету под микроскопом.

Таким образом, при нагревании смеси из флюорита и кварца в первую очередь исчезает кварц, превращаясь сначала в кристобалит, а затем в тридимит. Зерна флюорита в краевой части и по трещинам переходят в стекло-видное вещество. При 1200° начинает образовываться куспидин, в первую очередь по трещинам спайности в зернах флюорита. С увеличением температуры растет количество куспидина. При этом могли иметь место следующие реакции:

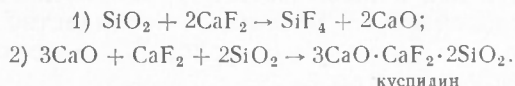


Таблица 1

Фазовый состав брикета после нагревания при температуре 1350° (в объемн. %)

Фазы	Содержание фаз по зонам			
	центр. а	спеченая б	пористая в	наружная г
Флюорит	30	20	следы	—
Кварц	1	—	—	—
Кристобалит	20	15	10	10
Тридимит	15	20	25	20
Волластонит	4	—	—	—
Псевдоволластонит	—	20	40	60
Куспидин	10	5	15	3
Стекло-видное вещество	20	20	10	7

После нагревания на внутренних стенках тигля образовался налет, имевший в нижней части тигля наибольшую мощность (до 0,1 мм). Цвет налета белый со слабым желтоватым оттенком; налет с трудом отделялся от стенок тигля. Выше мощность налета постепенно уменьшается и, не доходя 30 мм до края тигля, он исчезает⁽²⁾. В средней части тигля налет сравнительно легко отделяется от его стенок в виде тонкой корочки белого цвета.

Белый налет состоит из бесцветных водяно-прозрачных удлиненно-призматических кристаллов, размером до $0,05 \times 0,2$ мм, образующих между собою густое сплетение, а на поверхности торчащих во все стороны (см. рис. 1). Как показали исследования под микроскопом, кристаллы эти имеют $N_g = 1,600 \pm 0,002$, $N_p = 1,588 \pm 0,002$, знак главной зоны положительный, угасание косое под углом $5-6^\circ$ по отношению N_g . Иногда видны двойники по (100), принадлежат они куспидину^(3, 4). В куспидине находятся пойкилитовые изотропные включения стекловидного вещества, большей частью вытянутые параллельно удлинению кристаллов (см. рис. 2). Встречаются кристаллы куспидина, с поверхности покрытые стекловидной пленкой. Показатель преломления стекловидного вещества колеблется от 1,445 до 1,460. Кроме куспидина, присутствуют бесцветные и слабо желтоватые, таблитчатые, с закругленными, повидимому, оплавленными краями кристаллы размером до $0,1 \times 0,32$ мм, с $N_g = 1,622 \pm 0,002$ и $N_p = 1,595 \pm 0,002$. Часть из них имеет двойниковое полисинтетическое строение по (001). Погасание по отношению к двойниковому шву под углом $27-30^\circ$. В сходящемся свете видна фигура двухосного положительного кристалла. Принадлежат они хондродиту. В хондродите видны включения стекловидного вещества. Количество хондродита в налете увеличивается по направлению ко дну тигля.

В желтоватом налете в нижней части тигля, кроме вышеописанных минералов, встречаются такой же формы, как и хондродит, кристаллы, обладающие более высокими показателями преломления, а именно $N_g = 1,650 \pm 0,002$, $N_p = 1,618 \pm 0,002$. Погасание прямое, в сходящемся свете видна фигура двухосного положительного кристалла. Принадлежат они юмиту. В юмите и хондродите в виде включений видны бесцветные корродированные зерна периклаза (см. рис. 3). Кристаллы группы юмита обычно образуют дендритовидные агрегаты, с поверхности слегка оплавленные и покрытые желтоватым стекловидным веществом. В состав природных минералов группы юмита нормально входит гидроксильная группа OH, но хорошо известно^(5, 6), что OH в этих минералах может изовалентно замещаться F^1 вследствие близости их ионных радиусов: R_1 для иона F^1 равен 1,33 Å, а для OH 1,32 Å.

Химический, а также фазовый состав налета с внутренней стенки тигля, установленный путем подсчета входящих в его состав компонентов под микроскопом, приведен в табл. 2.

В табл. 2 суммарное содержание компонентов и потеря при прокаливании превышает 100%. Кроме того, при химическом анализе весь магний определялся в виде окиси, тогда как в действительности часть его связана с фтором. Если учесть весь магний, связанный с фтором, то общая сумма, полученная при анализе должна была бы быть не 100,36%, а 101,38%. Это превышение отчасти компенсируется потерей при прокаливании, вызванной, повидимому, улетучиванием части фтористых соединений. Ввиду того что налет большей частью с трудом отделялся от стенок тигля, при отборе пробы для химического анализа в нее попала часть корродированной стенки. В таблице указано сравнительно небольшое количество куспидина. Это объясняется тем, что куспидин сосредоточен в верхней части тигля, где мощность налета ничтожна.

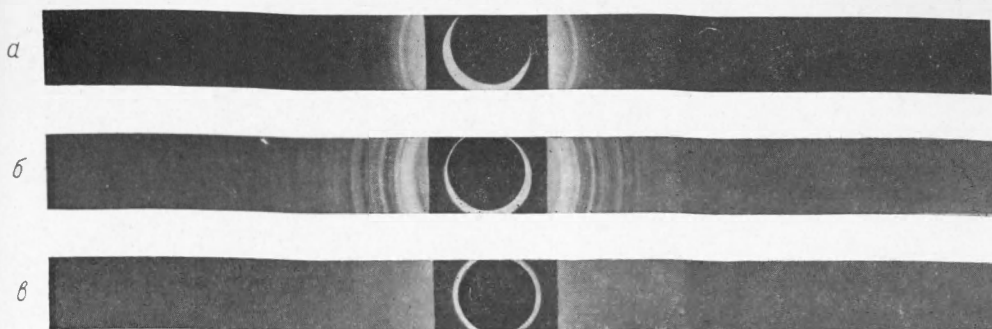


Рис. 1. Дебаеграммы: *а* — хитина, *б* — глюкозамина, *в* — меланоидинов

К статье Л. И. Карякина и Н. В. Гулько, стр. 581

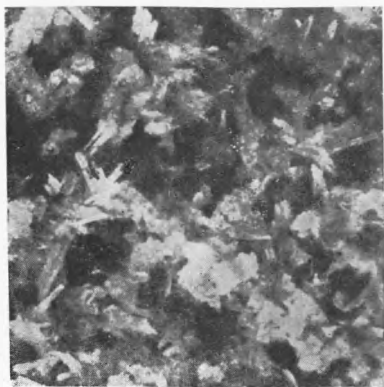


Рис. 1. Налет на внутренней стенке средней части тигля. $\times 10$

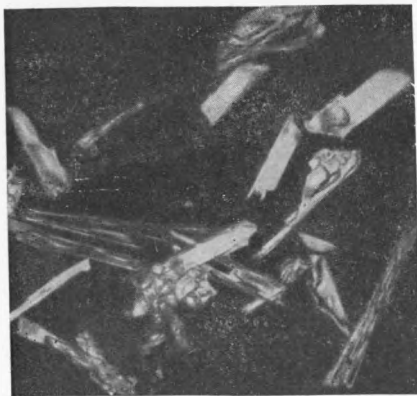


Рис. 2. То же, что на рис. 1. Удлиненно-призматические кристаллы куспида и таблитчатые зерна норбергита. Иммерсионный препарат; $\times 80$; николи +

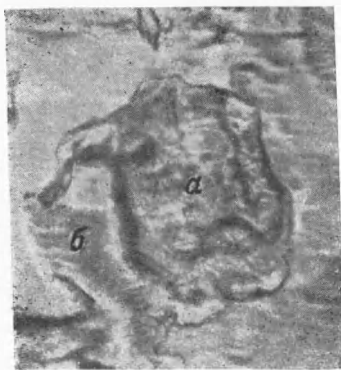


Рис. 3. Корродированное зерно периклаза (*а*), окруженное светлой каемкой юмита (*б*). Иммерсионный препарат $N = 1,600$; $\times 560$; николи 1

Под налетом стенки тигля имели корродированную поверхность. Наиболее сильно корродирована нижняя часть тигля от дна и выше на 20—25 мм, т. е. примерно до высоты помещенного в него цилиндра из смеси SiO_2 и CaF_2 . Кверху, с уменьшением мощности налета, уменьшается и коррозия стенок тигля и там, где налет отсутствует, стенки тигля ровные и гладкие. Как показало микроскопическое исследование, фазовый состав стенок в той части, где налет отсутствовал (мало измененная часть), и под налетом неодинаков.

Таблица 2

Химический и фазовый состав налета (в %)

		Куспидин $3\text{CaO} \cdot \text{CaF}_2 \cdot 2\text{SiO}_2$	Норбергит $\text{MgF}_2 \cdot \text{Mg}_2\text{SiO}_4$	Хондродит $\text{MgF}_2 \cdot 2\text{Mg}_2\text{SiO}_4$	Юнит $\text{MgF}_2 \cdot 3\text{Mg}_2\text{SiO}_4$	Периклаз MgO	Стекловидное вещество
SiO_2	27,10	0,34	3,87	9,34	12,45	—	1,10
Al_2O_3	0,70	—	—	—	—	—	0,70
Fe_2O_3	0,18	—	—	—	—	0,18	—
CaO	0,65	0,65	—	—	—	—	—
MgO	62,40	—	7,62	15,22	19,62	19,91	—
Щелочи	0,19	—	—	—	—	—	0,19
F	8,10	0,11	2,42	2,92	2,65	—	—
П. п. п.	1,04	—	—	—	—	—	—
Сумма	100,36	1,10	13,91	27,48	34,72	20,12	1,99

Мало измененная часть тигля характеризуется „порфиробластовой“ структурой. Порфиробласты имеют размеры от 0,2 до 1 мм. Состоят они из бесцветных, угловатых, плотно друг к другу прилегающих зерен периклаза размером от 0,05 до 0,25 мм. Связующей массой являются отдельные более мелкие зерна периклаза, обычно окруженные тонкой силикатной оболочкой. Показатель преломления периклаза порфиробластов и связующей массы одинаков, 1,736. Силикаты представлены преимущественно монтichelлитом и только изредка форстеритом. Показатели преломления их нормальные. Количество силикатов 5—6%.

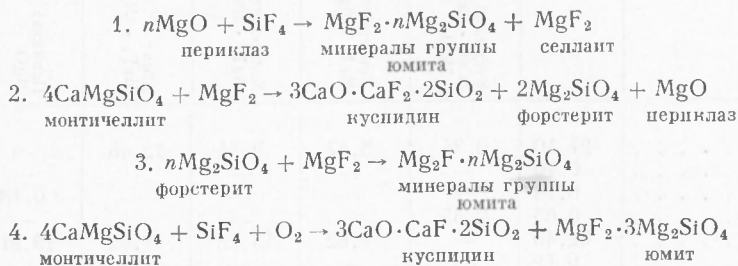
В нижней части стенки тигля, непосредственно под налетом, пористость силикатов и количество их резко увеличиваются, а количество периклаза уменьшается. В связующей массе преобладают силикаты, а зерна периклаза сохранились в небольшом количестве. Поверхность порфиробластов сильно корродирована. Увеличилось количество зерен периклаза с трещинами спайности по кубу. Количество силикатов достигает 20% и постепенно уменьшается по мере приближения к наружной стенке тигля, где количество их не превышает 10%. Под налетом силикаты представлены норбергитом и куспидином. Норбергит обладает нормальными оптическими константами: $N_g = 1,588 \pm 0,002$, $N_p = 1,562 \pm 0,002$, погасание прямое, в сходящемся свете видна фигура двухосного положительного кристалла. В виде включений в нем наблюдаются мелкие, сильно корродированные зерна периклаза. Куспидин присутствует в значительно меньшем количестве, в виде мелких призматических кристаллов, в некоторых из них видны полисинтетические двойники. Поры в большом количестве, неправильной формы, размером до 0,8 мм.

На внешней стороне тигля, в нижней его части до высоты 20 мм, наблюдается желтоватая стекловидная корочка толщиной до 0,1 мм, переходящая в верхней и нижней своей части в пылеватый налет. Под микроскопом видно, что стекловидная корочка состоит из зерен куспидина, содержащих в виде включений мелкие, округлые зерна периклаза размером от 5 до 15 μ .

Как видно из приведенных данных, при нагревании смеси, состоящей из флюорита и кварца, вследствие их взаимодействия образуется псевдоволластонит и пройдонит (SiF_4) по хорошо известной реакции:



SiF_4 , выделяющийся по порам из нагреваемой смеси и вступающий в реакцию с минералами тигля, образует ряд минералов группы юмита, а также куспидин. При этом могут происходить следующие реакции:



Селлаит нами обнаружен не был. Это объясняется тем, что при температуре 1221° он плавится вспучиваясь, чем, возможно, вызвана большая пористость внутренних стенок тигля под налетом. Куспидин из налета в верхней части тигля, повидимому, образовался в результате взаимодействия продуктов возгона CaF_2 и SiF_4 . Какие при этом происходят реакции, осталось неясным. Интересно отметить, что на внутренней поверхности тигля образуются куспидин и минералы группы юмита: норбергит, хондродит и юмит, тогда как глубже в стенках тигля присутствуют только норбергит и куспидин.

Из всего изложенного видно, что налет на стенке тигля является, главным образом, продуктом взаимодействия летучих компонентов смеси с минералами тигля.

Приведенные данные указывают, что периклазовые (магнетитовые) огнеупоры могут сильно разрушаться не только на контакте с жидкими шлаками, содержащими CaF_2 , но и выше его уровня, под воздействием продуктов возгона.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт огнеупоров
Харьков

Поступило
1 XII 1953

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. С. Бережной, Допов. АН Укр. РСР, № 4 (1951). ² Е. В. Ермолаева, Л. И. Карякин, ДАН, 77, № 4 (1951). ³ В. С. Соболев, Зап. Всеросс. минер. общ., 64, № 1 (1935). ⁴ В. В. Лапин, ДАН, 31, № 7 (1941). ⁵ Д. П. Григорьев, Зап. Всеросс. минер. общ., 64, № 2 (1935). ⁶ Д. П. Григорьев, там же, 68, № 3 (1939).