

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

И. С. КАЙНАРСКИЙ и Э. В. ДЕГТЯРЕВА

К ВОПРОСУ О МЕХАНИЗМЕ ДЕЙСТВИЯ МИНЕРАЛИЗАТОРОВ ПРИ  
ТРИДИМИТИЗАЦИИ КРЕМНЕЗЕМА И О КРИТЕРИИ ИХ ОЦЕНКИ

(Представлено академиком Н. В. Беловым 2 VIII 1954)

Полиморфное превращение любой из форм кремнезема в  $\alpha$ -тридимит происходит только в присутствии минерализующей добавки, образующей расплав, выделяющий  $\alpha$ -тридимит <sup>(1)</sup>. Физико-химические условия, обеспечивающие перекристаллизацию в небольшом количестве жидкости, были сформулированы А. А. Байковым <sup>(2)</sup>.

В настоящее время жидкое состояние около точки плавления представляется близким к твердому и обладающим ближним порядком. В жидкости непрерывно образуются и распадаются небольшие области упорядоченного состояния, приближающегося к кристаллическому. В этих условиях, по Н. В. Белову <sup>(3)</sup>, процесс кристаллизации сводится к замене одного лишь ближнего порядка на дальний порядок путем небольших взаимных поворачиваний уже существовавших ранее правильных групп и к расположению их параллельно группам из ближайшего центра кристаллизации. В связи с этим закономерно предположить, что тридимитизирующее действие на кремнезем минерализующих добавок и его интенсивность должны находиться во взаимосвязи со структурой расплавов, образуемых этими добавками.

Электролитическая диссоциация силикатных расплавов приводит к образованию в них катионов металлов и кремнекислородных анионов <sup>(4)</sup>. Сложность этих анионных комплексов зависит от химического состава расплава, определяемого в значительной степени содержанием в нем кремнезема, и может быть оценена отношением  $O : Si$ . Поэтому в силикатных расплавах могут существовать анионы от простейших  $SiO_4^{4-}$  и  $[SiO_3^{2-}]_n$  до более сложных  $[Si_2O_5^{2-}]_m$  и  $Si_xO_y^{z-}$  <sup>(5)</sup>. Если анионы  $SiO_4^{4-}$  представляют отдельные тетраэдры, а  $[SiO_3^{2-}]_n$  цепочки из них, то анионы  $[Si_2O_5^{2-}]_m$  образуют уже слои из шестерных колец.

Кристаллическая решетка  $\alpha$ -тридимита представляет неограниченное количество слоев в виде плоских гексагональных сеток из кремнекислородных тетраэдров, соединенных вершинами. Поэтому, чтобы силикатный расплав был способен интенсивно строить решетку  $\alpha$ -тридимита, его ближний порядок должен содержать достаточное количество анионных комплексов из слоев кремнекислородных тетраэдров, т. е. быть возможно более близким к структурным элементам решетки  $\alpha$ -тридимита. Однако он не должен полностью переходить в бесконечную пространственную вязь кремнекислородных тетраэдров, типичную для кварцевого стекла <sup>(6)</sup>. Кварцевое стекло в  $\alpha$ -тридимит не кристаллизуется без введения добавок <sup>(7)</sup>; последние разрушают бесконечную вязь кремнекислородных тетраэдров своими катионами, разрывающими связи между их вершинами.

Таким образом, необходимо, чтобы силикатный расплав, образуемый минерализаторами, содержал сложные кремнекислородные анионные комплексы, но чтобы они обладали еще необходимой подвижностью для построения кристаллической решетки тридимита. Н. В. Белов отмечает <sup>(3)</sup> возрастающую трудность кристаллизации силикатов по мере усложнения их состава от отношения  $O:Si = 4$  до

Таблица 1

Связь составов расплавов, образуемых добавками при расстекловывании стекол при  $1400^\circ$ , с количеством выделяющегося тридимита

| Добавка    | Группа | Состав расплава, % |                 |       | Отношение $O:Si$ | Колич., тридимита, % |
|------------|--------|--------------------|-----------------|-------|------------------|----------------------|
|            |        | $SiO_2$            | $R_2O$ или $RO$ | $FeO$ |                  |                      |
| $Li_2O$    | 1      | 89,5               | 10,5            | —     | 2,23             | 98                   |
| $Na_2O$    |        | 86,7               | 13,3            | —     | 2,16             | 95                   |
| $K_2O$     |        | 87,1               | 12,9            | —     | 2,10             | 88                   |
| $MnO, FeO$ | 2      | 60                 | 7               | 33    | 2,56             | 60                   |
| $CaO, FeO$ |        | 58                 | 29              | 13    | 2,72             | 50                   |
| $SrO$      |        | 53                 | 47              | —     | 2,52             | 40                   |
| $MnO$      | 3      | 50                 | 50              | —     | 2,84             | 35                   |
| $MgO, FeO$ |        | 48                 | 19              | 33    | 3,16             | 25                   |
| $FeO$      |        | 43                 | —               | 57    | 3,12             | 20                   |

$O:Si = 2$ . Этим выявляется противоречивость условий, необходимых для выделения  $\alpha$ -тридимита из расплава.

Приведенное показывает желательность того, чтобы расплавы, образуемые минерализующими добавками, имели высокое содержание кремнезема и малое отношение  $O:Si$ ; в этом случае можно ожидать максимального тридимитизирующего действия введенной добавки.

Для экспериментальной проверки правильности подобной концепции были проведены плавки кварцевого стекла с введением в сырьевую смесь различных добавок. Количество их рассчитывалось на образование в процессе последующего (30-часового) расстек-

ловывания при  $1400^\circ$  одинакового количества расплава — 12%. Подсчет количества выделившегося тридимита производился под микроскопом в тонких шлифах. Этими экспериментами было установлено, что существует зависимость между количеством тридимита, выделившегося из кварцевого стекла при его расстекловывании, и содержанием кремнезема в равновесном расплаве, образованном введенным минерализатором при температуре расстекловывания, а также отношением в равновесном расплаве  $O:Si$  (см. табл. 1).

Приведенными данными выявляется, что максимальная степень тридимитизации кварцевого стекла достигается при введении добавок  $R_2O$ . В образующихся в этом случае расплавах отношение  $O:Si = 2,1 \div 2,2$ , оно больше отношения 2, дающего каркасный тип кремнекислородных радикалов, и меньше отношения 2,5, дающего радикалы в виде слоев из шестерных колец. Возможность наличия в расплаве подобных анионных комплексов подтверждается О. А. Есиным и Б. М. Лепинских <sup>(8)</sup>, по которым анионы  $[Si_2O_5^{2-}]_m$  являются устойчивыми в присутствии катионов  $Na^+$ . Таким образом, сильное тридимитизирующее действие добавок  $R_2O$  объясняется как следствие благоприятных структурных особенностей образуемых ими богатых кремнеземом расплавов.

Вторая группа расплавов имеет отношение  $O:Si$  больше 2,5 и меньше 2,75 (лента из шестерных колец). Наличие в этих расплавах катионов  $Ca^{2+}$  и  $Fe^{2+}$ , по О. А. Есину и Б. М. Лепинских <sup>(8)</sup>, должно приводить к малой устойчивости комплексов  $[Si_2O_5^{2-}]_m$ . В согласии с этим тридимитизирующее действие расплавов этой группы оказывается значительно меньше, чем предыдущей — с катионами  $R^+$ . Дальнейшее повышение в расплаве отношения  $O:Si$  до 2,85 и выше 3 (цепочки из тетраэдров) делает эти расплавы малоэффективными для

тридимитизации кремнезема. В этой группе добавок расплав в системе  $\text{SiO}_2 - \text{FeO}$  обладает минимальной тридимитизирующей способностью, что следует поставить в связь с тем, что в присутствии катионов  $\text{Fe}^{2+}$  комплексные кремнекислородные анионы  $[\text{Si}_2\text{O}_5^{2-}]_n$  и даже  $[\text{SiO}_3^{2-}]_n$  неустойчивы <sup>(8)</sup>.

В описанных экспериментах окись натрия вводилась в стекло при плавке карбонатом, вследствие чего в расплав не вводился посторонний анион. При введении же окиси натрия с нелетучим анионом ее тридимитизирующее действие значительно уменьшается, вплоть до полной его ликвидации (см. табл. 2), что является дальнейшим подтверждением развиваемой концепции.

Действительно, нелетучий анион воздействует на структуру расплава. Отсутствие данных о структурах подобных силикатных расплавов не позволяет детально рассмотреть этот вопрос. Однако в случае, например,  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ , полностью ликвидирующего тридимитизирующее действие окиси натрия, известно, что бор в тройной координации образует в стеклах структуру в виде вязи треугольников <sup>(9)</sup> и что некоторые боросиликатные стекла поэтому имеют микрогетерогенную структуру <sup>(10)</sup>. С другой стороны, в стеклах бор может переходить в четверную координацию, изоморфно замещая кремний <sup>(11)</sup>. Наличие в расплаве подобной структуры должно препятствовать перестройке групп из кремнекислородных тетраэдров в структуру  $\alpha$ -тридимита. Подобно бору должен вести себя и фосфор, являющийся стеклообразующим окислом и образующий в стеклах координационные полиэдры <sup>(12)</sup>.

Если исходить из аналогии со структурами кристаллов, то крупный комплексный анион  $[\text{MoO}_4]^{2-}$  должен находиться в пустотах, образуемых кремнекислородными тетраэдрами <sup>(13)</sup>, и тем самым измельчать их комплексы и затруднять перестройку последних в решетку  $\alpha$ -тридимита. Подобное же влияние анионов подтвердилось при замене  $\text{Na}_2\text{O}$  на  $\text{K}_2\text{O}$ .

В связи с этим показательно влияние на тридимитизацию кварца совместной с окисью натрия добавки окиси алюминия. По данным авторов, в этом случае тридимитизирующее действие окиси натрия резко уменьшается. Подобное влияние глинозема может быть связано или с гетеровалентным изоморфным замещением  $\text{Si}^{4+}$  в кремнекислородных тетраэдрах на  $\text{Al}^{3+}$  с компенсацией заряда за счет  $\text{Na}^+$ , или с ролью  $\text{Al}^{3+}$  как катиона, не образующего комплекса. При наличии окиси натрия изоморфное замещение в кристаллах  $\text{Si}^{4+}$  на  $\text{Al}^{3+}$  наиболее вероятно <sup>(14)</sup>. А. А. Аппеном показано <sup>(15)</sup>, что и в стеклах возможна замена  $\text{Si}^{4+}$  на  $\text{Al}^{3+}$  в структурной сетке и что представление о координации катионов, повидимому, может быть распространено и на расплавленное состояние силикатов <sup>(12)</sup>. В. Соболев допускает, что алюмокислородные тетраэдры и октаэдры являются структурной единицей частиц в растворе или расплаве <sup>(18)</sup>. Поэтому в нашем случае возникает связь  $\text{Si} - \text{O} - \text{Al}$  и, следовательно, ближний порядок из тетраэдров не может непосредственно перестроиться в решетку  $\alpha$ -тридимита.

Если  $\text{Al}_2\text{O}_3$  вводится в кварцевое стекло без одновременной добавки  $\text{Me}^+$  или  $\text{Me}^{2+}$ , то оно задерживает обычно легко осуществляе-

Таблица 2

Влияние анионов на тридимитизирующее действие добавки ( $1\frac{1}{2}\%$ )  $\text{Na}_2\text{O}$ . Расстекловывание 6 час. при  $1400^\circ$

| Добавка                            | Тридимит, % | Кристаллит, % | Стекло и кварц, % |
|------------------------------------|-------------|---------------|-------------------|
| $\text{Na}_2\text{CO}_3$           | 88          | 7             | 5                 |
| $\text{Na}_2\text{SO}_4$           | 88          | 7             | 5                 |
| $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$  | 85          | 13            | 2                 |
| $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ | 70          | 20            | 10                |
| $\text{Na}_2\text{WO}_4$           | 40          | 60            | 2                 |
| $\text{Na}_2\text{HPO}_4$          | 30          | 68            | 2                 |
| $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  | нет         | 98            | 2                 |
| $\text{Na}_2\text{MoO}_4$          | "           | 98            | 2                 |
| Без добавки                        | "           | 98            | 2                 |

мое расстекловывание его в кристобалит (7). Это свидетельствует о глубоком воздействии  $Al_2O_3$  на строение комплексов кремнекислородных тетраэдров. В этом случае  $Al^{3+}$  играет роль катиона в шестерной координации, глубоко разрушающего вязь кремнекислородных тетраэдров, и в то же время  $Al^{3+}$  может частично находиться в четверной координации (15).

Приведенное показывает, что критерием для оценки тридимитизирующего действия минерализатора является структура равновесного силикатного расплава. Высокое содержание кремнезема в расплавах, образуемых при введении катионов  $Me^+$ , обуславливая подобие их ближнего порядка структуре равновесного в этих условиях  $\alpha$ -тридимита, обеспечивает весьма интенсивную тридимитизацию кремнезема. Понижение содержания кремнезема в равновесном расплаве введением катионов  $Me^{2+}$ , отдаляя ближний порядок расплава от структуры  $\alpha$ -тридимита, затрудняет тридимитизацию.

Введение совместно с эффективно минерализирующим катионом анионов, способных воздействовать на ближний порядок равновесного расплава, приводит к снижению эффективности действия минерализатора вплоть до полного его прекращения.

При тридимитизации кварцевого стекла под воздействием любых добавок промежуточной неравновесной фазой, как правило, является кристобалит (7). Поэтому в образуемом минерализатором расплаве растворяется кристобалит. Поскольку процесс тридимитизации  $\alpha$ -кварца также протекает через промежуточное образование неравновесной фазы  $\alpha$ -кристобалита (16), то можно полагать, что при тридимитизации кварца механизм тридимитизации и критерий для оценки тридимитизирующего действия добавок таковы же. Минерализатор образует равновесный расплав, ближний порядок которого благоприятствует построению решетки определенного минерала — в рассматриваемом случае  $\alpha$ -тридимита. Этим не исключаются, однако, другие механизмы действия минерализаторов, например Н. В. Белова (17), ибо процессы, протекающие в природе и технологии под воздействием минерализаторов, чрезвычайно разнообразны.

В случае превращения кремнезема в тридимит минерализатор не только воздействует на кинетику этого превращения, но и обуславливает самую возможность его осуществления. Вместе с тем за счет времени и количества добавки и при мало эффективном минерализаторе может быть обеспечена высокая степень тридимитизации кремнезема.

Повышение температуры интенсифицирует тридимитизацию, главным образом, за счет ускорения диффузионных процессов.

Всесоюзный научно-исследовательский  
институт огнеупоров  
Харьков

Поступило  
24 VI 1954

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> С. N. Fenner, Am. J. of Sci., (4), 36 (1913). <sup>2</sup> А. А. Байков, Собр. тр., 5, 1948, стр. 251. <sup>3</sup> Н. В. Белов, Тр. 4-го Совещ. по экспер. минерал. и петрогр., Изд. АН СССР, 2, 1953, стр. 133. <sup>4</sup> О. А. Есин, Электролитическая природа жидких шлаков, Свердловск, 1946. <sup>5</sup> О. А. Есин, Л. К. Гаврилов, Б. М. Лепинских, ДАН, 88, № 4 (1953). <sup>6</sup> В. Е. Warren, J. Biscoe, J. Am. Cer. Soc., 21, № 2 (1938). <sup>7</sup> И. С. Кайнарский, Э. В. Дегтярева, ДАН, 91, № 2 (1953). <sup>8</sup> О. А. Есин, Б. М. Лепинских, ДАН, 95, № 1 (1954). <sup>9</sup> J. Biscoe, C. S. Robinson, B. E. Warren, J. Am. Cer. Soc., 22, № 6 (1939). <sup>10</sup> С. П. Жданов, ДАН, 92, № 3 (1953). <sup>11</sup> А. А. Аппен, ЖИХ, 26, № 6 (1953). <sup>12</sup> А. А. Аппен, ЖИХ, 27, № 2 (1954). <sup>13</sup> В. Соболев, Введение в минералогия силикатов, Львов, 1949. <sup>14</sup> А. Н. Заварицкий, Введение в петрохимию, Изд. АН СССР, 1944. <sup>15</sup> А. А. Аппен, ЖПХ, 26, № 1 (1953). <sup>16</sup> И. С. Кайнарский, Л. И. Карякин, ДАН, 86, № 1 (1952). <sup>17</sup> Н. В. Белов, ДАН, 71, № 1 (1950). <sup>18</sup> В. Соболев, Минерал. сборн. Львовск. геол. общ., № 1 (1947).