Доклады Академии наук СССР
1955. Том 101, № 1

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

Э. К. КЕЛЕР и А. И. ЛЕОНОВ

ВЛИЯНИЕ ПРИМЕСЕЙ В КОАЛИНЕ НА ПРОЦЕССЫ, ПРОИСХОДЯЩИЕ В НЕМ ПРИ НАГРЕВАНИИ

(Представлено академиком Г. Г. Уразовым 4 X 1954)

В обзорной статье ([1]) были приведены некоторые данные, относящиеся к изучению влияния примесей на кинетику образования муллита в каолине при нагревании. Исследования эти велись над каолинами и глинами, уже от природы содержащими значительные количества примесей, наличие которых затрудняло изучение вопроса. В целях изучения влияния отдельных примесей нами было предпринято сравнительное термографическое исследование поведения при нагревании естественного каолина (просяновского) и искусственного аллофаноида * как без добавок, так и с добавками.

Для лучшего смешения добавляемых окислов с аллофаноидом и каолином добавки вводились в виде растворимых в воде солей: хлористого магния, хлористого кальция и сернокислого железа, которые при нагревании разлагались с образованием окислов.

Таблица 1

Химический состав просяновского каолина

Окислы	SiO_2	Al_2O_2	Fe_2O_3	TiO_2	CaO	MgO	$K_2O + Na_2O$	П. п. п.	Сумма
Содерж. в %	47,64	37,34	0,21	0,38	0,58	0,37	1,20	12,83	100,55

Применение искусственного аллофаноида обусловливалось двумя причинами.

Во-первых, ранее проведенное исследование ([2]) показало, что как каолин, так и искусственный аллофаноид, нагретые до 800°, состоят из аморфных кремнезема и глинозема, но связанных в химическое соединение. Кремнезем и глинозем обезвоженного каолина мы называем аморфными, точнее рентгено-аморфными, потому что рентгеновский анализ не обнаружил в этом веществе кристаллической структуры. По данным электронографического анализа ([3]) в каолине, нагретом до 700°, обнаруживались аморфный кремнезем и тонкокристаллический гамма-глинозем.

Во-вторых, искусственный аллофаноид является препаратом высокой чистоты. Отношение $SiO_2 : Al_2O_3 = 2 : 1$.

Рентгенографическое исследование кремнезема, глинозема, каолина и искусственного аллофаноида при нагревании от 600 до 1400° проводилось в Физической лаборатории института.

На кривой нагревания искусственного аллофаноида нами обнаружены следующие эффекты (см. рис. 1): эндотермика (70—300°) и интенсивная

* Искусственный аллофаноид получался путем сливания растворов алюмината натрия и силиката натрия и последующей очистки образовавшегося осадка от щелочи электродиализом ([2]).

экзотермика (930—1000°). Других эффектов на термограмме при нагревании до 1400° не было обнаружено. Рентгенографически было установлено, что указанный экзотермический эффект (930—1000°) вызван образованием муллита.

При введении в искусственный аллофаноид добавок MgO, CaO, CaF_2, MgF_2 в количестве 2% кривые нагревания получались такие же, как и для чистого аллофаноида.

Окись железа, добавленная в количестве 2%, коренным образом изменяла течение превращений в аллофаноиде. Первая экзотермика (930—1000°) была меньше по величине по сравнению с таковой у чистого аллофаноида, появились вторая (1140—1270°) и третья (1310—1370°) экзотермики.

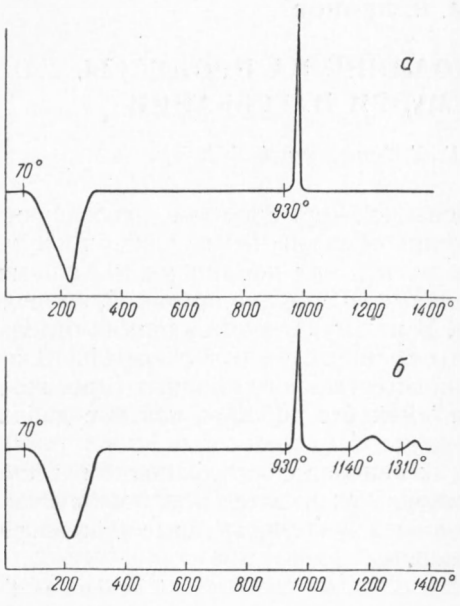


Рис. 1. Кривые нагревания искусственного аллофаноида (*а*) и искусственного аллофанона с добавкой 2% окиси железа (*б*)

Рентгенографически в образцах аллофаноида с добавкой окиси железа, нагретых до 1000° (конца первой экзотермики), обнаружен гамма-глинозем.

При более высоких температурах, в области второй экзотермики, проходит интенсивная кристаллизация муллита. В интервале протекания третьей экзотермики (1310—1370°) обнаружена кристаллизация кристобалита. Возникновение третьего экзотермического эффекта в присутствии окиси железа может быть объяснено, протеканием в этих условиях указанной кристаллизации кристобалита в более узком температурном интервале. Предложение это требует дальнейшей проверки.

На кривой нагревания просяновского каолина (см. рис. 2) наблюдались две эндотермики (40—350° и 460—700°), а также первая (920—980°) и вторая (1160—1360°) экзотермики. Окись железа содержалась в каолине в количестве 0,21%; добавка 2% Fe_2O_3 не оказывала влияния на ход кривой нагревания. Установлено ([4], [5]), что в интервале температур протекания первой экзотермики в каолине и каолинитовых глинах происходит интенсивная кристаллизация гамма-глинозема и только начинается образование муллита. В интервале температур второй экзотермики наблюдается исчезновение гамма-глинозема и интенсивное образование муллита. Рентгенографические исследования образцов просяновского каолина подтвердили эти данные.

Окись магния, добавленная к каолину в количестве 3%, вызывала увеличение первой (920—980°) и уменьшение и снижение температуры протекания второй (1050—1140°) экзотермик. Аналогичное действие оказывали добавки CaO, CaF_2 и MgF_2. Как видно из рис. 2, усадка образца каолина с добавкой окиси магния при первой экзотермике больше, чем таковая для каолина без добавки. С дальнейшим повышением температуры в образце с добавкой окиси магния интенсивная усадка начиналась и протекала раньше (выше 1250° происходил рост образца).

Рентгеновский анализ каолина с добавкой окиси магния показал, что при первой экзотермике (920—980°) образовался муллит и незначительное количество гамма-глинозема. Выше 1300° в каолине отмечалось образование кристобалита.

Таким образом, в результате исследования найдено, что окись железа, окись кальция и окись магния, присутствующие во всех каолинах и глинах в качестве примесей, существенно влияют на протекание химических и фазовых превращений. Выявление этого обстоятельства проливает свет

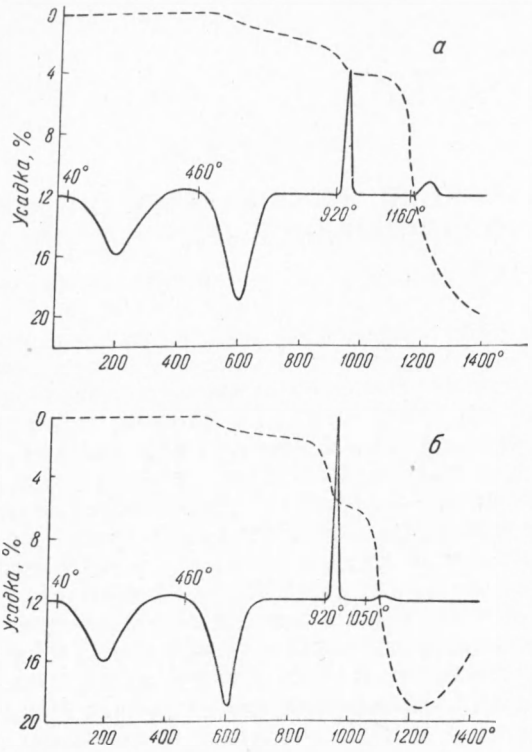


Рис. 2. Кривые нагревания и усадки просяновского каолина (*а*) и просяновского каолина с добавкой 2% окиси магния (*б*)

на многие разногласия, возникавшие при изучении природы экзотермических эффектов у каолинов ([1]). Присутствие тех или иных примесей изменяет и ход усадки и скорость спекания каолинов и глин при их нагревании.

Возможность регулирования указанных процессов на основе изучения роли различных добавок имеет большое значение для керамической, огнеупорной и других отраслей силикатной промышленности.

Институт химии силикатов
Академии наук СССР

Поступило
26 IX 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Э. К. Келер, А. И. Леонов, Усп. хим., **22**, в. 3, 350 (1953). [2] Э. К. Келер, А. И. Леонов, ДАН, **91**, № 3, 545 (1953). [3] O. E. Radczewski, Tonindustrie-Zeitung u. keramische Rundschau, **77**, № 17/18, 291 (1953). [4] H. Insley, R. H. Ewell, J. Res. Nat. Bur. Stand., **14**, 615 (1935). [5] H. M. Richardson, F. G. Wilde, Trans. Brit. Ceram. Soc., **51**, No. 7, 387 (1952).