

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 548.51

КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ НАТРИЕВЫХ ЕРЕВАНИТОВ  
 С РАЗЛИЧНЫМ СОДЕРЖАНИЕМ СОДЫ

К. Б. ОГАНЕСЯН и К. Г. ГРИГОРЯН

Институт общей и неорганической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 1 VIII 1979

Изучен процесс кристаллизации натриевых ереванитов-25, -15, -10 и -4 (содусодержащие кремнеземы). Показано, что при  $t < 800^\circ$  в ереванитах образуется  $\alpha$ -кристобаллит, а при  $t > 1000^\circ$  имеет место совместное образование  $\alpha$ -кристобаллита и  $\alpha$ -тридимита.

Рис. 4, библиографические ссылки 16.

В работах [1, 2] исследовалось влияние термической обработки на текстуру натриевых ереванитов-25\* и -10. В частности, было показано, что при термообработке ереванитов ( $200\text{--}1300^\circ$ ) спекание, кристаллизация и стеклование [5] проходят при более низких температурах по сравнению с тонкодисперсными механическими смесями  $\text{SiO}_2$  и соды аналогичных составов. При кристаллизации ереванитов отмечалось образование кристаллов различного габитуса.

Цель настоящей работы — идентифицировать эти кристаллические новообразования и выяснить влияние процентного содержания соды на процесс кристаллизации силикатных материалов. Исследовались ереваниты-25, -15, -10 и -4, которые, как было показано в [6], различаются не только количеством соды, входящим в состав силикатного материала, но и характером ее распределения в кремнеземе. В ереваните-25 сода находится в виде мелкокристаллических друз размером  $1000\text{--}2000 \text{ \AA}^{**}$  (примерно 10%); столько же в состоянии содовой оболочки толщиной  $\sim 50 \text{ \AA}$ , которая «склеивает» глобулы размером  $50\text{--}150 \text{ \AA}$  в крупные корпускулы размером  $400\text{--}800 \text{ \AA}$ ; примерно 2,3%  $\text{Na}_2\text{O}$ , эквивалентных  $\sim 4\%$  соды, находится в состоянии ионной свя-

\* Натриевый ереванит-25 — новый силикатный материал [3], получаемый при комплексной переработке нефелиновых снетитов [4]. Цифра указывает на процентное содержание соды; остальное — аморфная  $\text{SiO}_2$  с  $S = 340 \text{ м}^2/\text{г}$ .

\*\*  $\text{ \AA}$  — ангстрем.

зи с поверхностными атомами кремния ( $\rightarrow$  Si—ONa группировки) [6, 7]. В ереваните-15 свободнокристаллическая сода отсутствует; в остальном он аналогичен ереваниту-25. Ереванит-10 имеет мелкоглобулярное строение скелета с  $D_{гн.} = 50-150$  А, поверхность которых покрыта содовой оболочкой толщиной  $\sim 20$  А. В таком состоянии в образце находится примерно  $\sim 5\%$  соды, а остальное количество натрия связано с поверхностными атомами кремния. В ереваните-4 имеются только поверхностные  $\rightarrow$  Si—ONa группировки. Переход от ереванита-25 к ереванитам-15, -10 и -4, который отмечается при последовательном удалении  $\sim 10, 15$  и  $20\%$  соды, сопровождается переходом крупнокорпускулярной структуры в глобулярную и ростом поверхности от 1,4 до 9,8; 17,4 и  $340$  м<sup>2</sup>/г, соответственно.

О морфологических изменениях в структуре ереванита-25 при выведении отмеченных количеств соды можно судить по электронно-микроскопическим снимкам, представленным на рис. 1, 1—4а.

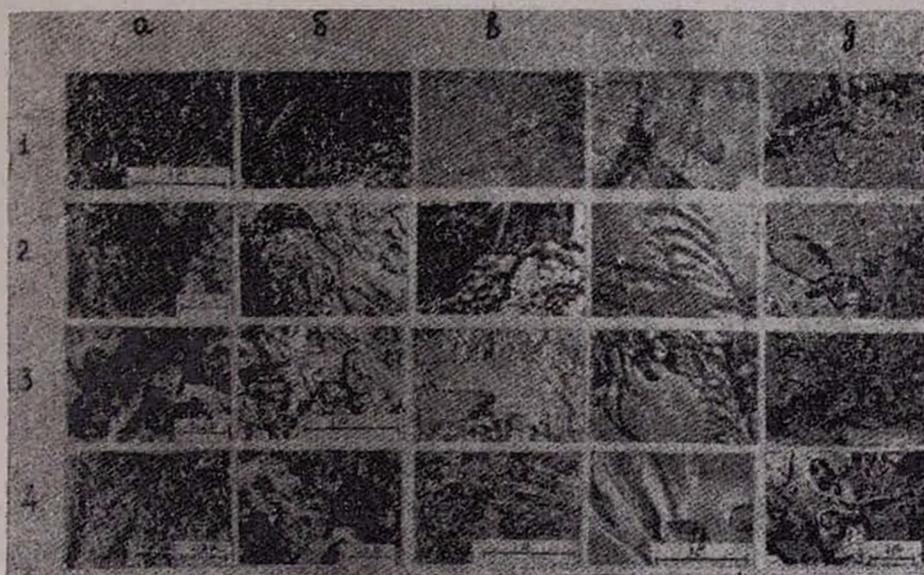


Рис. 1. Электронно-микроскопические снимки реплик натриевых ереванитов— 25 (1), —15 (2), —10 (3) и —4 (4) в исходном состоянии (а) и прогретых при 600 (б), 800 (в), 1000 (г) и 1300° (д).

Термическая обработка ереванитов, предварительно высушенных при комнатной температуре, проводилась при 200, 600, 800, 1000 и 1300° в течение 4 час. ( $\Delta t = 7$  град/мин). Полученные образцы исследовались методами электронной микроскопии [8] и рентгенофазового анализа (на дифрактометре ДРОН-1,5), межплоскостные расстояния определялись по таблицам [9].

В исходном состоянии и после прогрева при  $200^\circ$  все ереваниты рентгеноаморфны (за исключением ереванита-25, на дифрактограмме которого отмечались слабые пики, относящиеся к  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ). Электронно-микроскопические снимки образцов, прогретых при  $200^\circ$ , подобны снимкам ереванитов в исходном состоянии, представленным на рис. 1, 1—4а. При  $600^\circ$  в ереванитах-25, -15 и -10 отмечается образование кристаллической фазы (рис. 1, 1—3б) — призматические кристаллы, чаще всего спаянные в блоки, и небольшое число тонких игольчатых кристаллов, которые, в основном, наблюдались при просмотре реплик ереванита-25. На дифрактограммах образцов этой группы (рис. 2а) имеются пики со значениями  $d_2/n$  4,02; 3,12 и 2,83 А, совпадающими со значениями межплоскостных расстояний  $\alpha$ -кristобалита, и очень слабые — 3,03; 2,51; 2,41, соответствующие кристаллическому  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  (кристаллы в форме „игл“ образуются в стекловидном метасиликате натрия при  $550^\circ$ ) [10, 11]. Ереванит-4, прогретый при  $600^\circ$ , рентгеноаморфен. При этой температуре в ереваните-4 происходит лишь „срастание“ глобул в агрегаты (рис. 1, 4б).

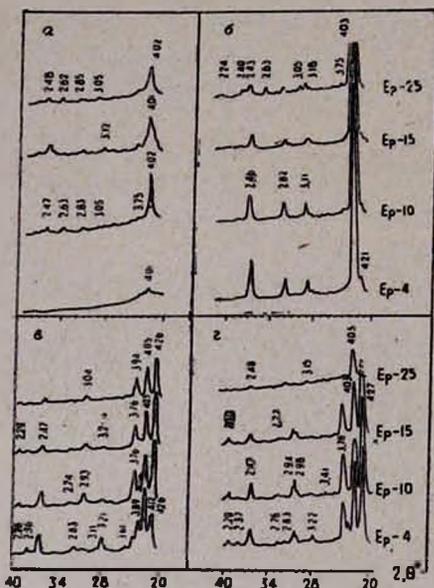


Рис. 2. Фрагменты дифрактограмм натриевых ереванитов-25÷4, термически обработанных при  $600^\circ$  (а),  $800^\circ$  (б),  $1000^\circ$  (в) и  $1300^\circ$  (г).

Призматические кристаллы, но в значительно больших количествах, наблюдаются на снимках ереванитов, прогретых при  $800^\circ$ . В этих условиях кристаллизация отмечается и в ереваните-4 (рис. 1, 1—4в). На дифрактограммах имеются интенсивные линии отражения, соответствующие межплоскостным расстояниям  $\alpha$ -кristобалита (рис. 2б). На дифрактограмме ереванита-25 имеется дополнительная, слабо выраженная группа пиков — 3,75; 3,18; 3,05; 2,63; 2,43 и 2,24 А, что свидетельствует об образовании небольших количеств кристаллических  $\text{Na}_2\text{Si}_3\text{O}_7$ ,  $\alpha\text{-Na}_2\text{Si}_3\text{O}_7$  и  $\gamma\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  [10]. Эти кристаллы также имеют форму „игл“. Ереванит-25 представлен на рис. 1, 1в участком, на котором отмечается скопление таких крупных игольчатых кристаллов сложных силикатов натрия. В целом же для него характерна картина, наблюдаемая на рис. 1, 2в.

На дифрактограммах образцов ереванитов, прогретых при  $1000^\circ$  (рис. 2в), в угловом интервале  $2\theta = 20\text{—}28^\circ$  отмечается дополнительная группа пиков со значениями  $d_2/n$  — 4,26; 3,76; 3,21 А, совпадающая с табличными данными межплоскостных расстояний  $\alpha$ -тридимита [10].

Судя по интенсивности основных пиков  $\alpha$ -кristобалита и  $\alpha$ -тридимита, при этой температуре в ереванитах-25, -15 и -10 образуется больше тридимита. На микрофотографиях образцов этой группы (рис. 1, 1—4г), наряду с уже идентифицированными кристаллическими образованиями, видны кристаллы гексагональной формы, единичные или сросшиеся в своеобразные, радиально расходящиеся цепочки. При 1000° игольчатые кристаллы силикатов натрия встречаются крайне редко.

Термическая обработка ереванитов-15, -10 и -4 при 1300° также приводит к образованию  $\alpha$ -кristобалита и  $\alpha$ -тридимита (рис. 2г). В ереваните-25 при этой температуре отмечается очень слабая кристаллизация и образуется только  $\alpha$ -кristобалит (наблюдается смещение пиков, например, основного до 4,05 А; интенсивность примерно такая же, как при 600°). На снимке образцов этой группы (рис. 1, 1—4д) видна грубодисперсная структура, состоящая из крупных кристаллов и участков стекловидной массы (почти полное стеклование ереванита-25).



Рис. 3. Электронно-микроскопический снимок реплики ереванита-10, прогретого при 1000°.

Анализ полученных результатов показывает, что процентное содержание соды в ереванитах определенным образом влияет на процесс кристаллизации и соотношение образующихся при этом кристаллических модификаций  $\text{SiO}_2$ . При больших содержаниях соды и высоких температурах прогрева, как правило, образуется больше тридимита (ср. рис. 2б, в). Судя по микрофотографии рис. 3, каждая из модификаций образуется в пределах ограниченной микрообласти (в левом нижнем углу снимка видна «россыпь» кристаллов гексагональной формы  $\alpha$ -тридимита, а в правом верхнем — сросшиеся кристаллы призматической формы кристобалита). И если кристаллы тридимита образуются и растут в объеме стекломассы, то для кристобалита характерно иное направление роста — от поверхности агрегатов наружу. На границах раздела микрообластей изредка отмечается совместное образование и рост кристаллов тридимита и кристобалита. Такие примеры

можно наблюдать на рис. 1, 1г, 3г. Все это позволяет считать, что при термообработке ереванитов в указанном температурном интервале имеет место совместное образование кристобалита и тридимита, а не полиморфное превращение кристобалита в тридимит, как это имеет место в системе  $\text{SiO}_2 + \text{Na}_2\text{O}$  [12, 13].

Интересно, что в противоположность [2], здесь не отмечается образования кварца. Очевидно, это связано с тем, что в [2] термообработке подвергался влажный ереванит-25 (образец, содержащий ~ 44% влаги, загружался в муфель при заданной температуре). В таких условиях вода может «заплавляться» внутри силикатного материала [14] и оказывать минерализирующее действие, приводя к образованию прежде всего кварца [12, 15].

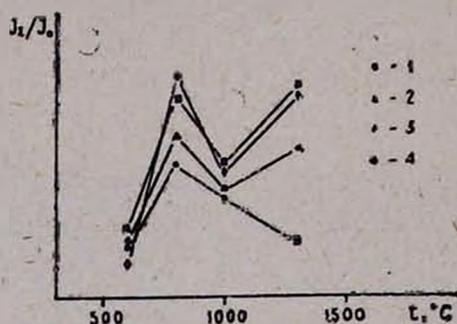


Рис. 4. Кривые зависимости интенсивности процесса кристаллизации натриевых ереванитов-25+4 от температуры и процентного содержания соды: 25 (1), 15 (2), 10 (3) и 4% (4).

На рис. 4 приведены кривые зависимости относительной интенсивности процесса кристаллизации ереванитов от  $t$  прогрева и содержания соды (натрия). За единицу отсчета принята интенсивность основного пика кристобалита образца ереванита-25, прогретого при  $600^\circ$ . При образовании двух кристаллических модификаций  $\text{SiO}_2$  определялась суммарная интенсивность основных пиков. Как видно из графика, наибольшее количество кристаллической фазы образуется при  $800^\circ$  и больше всего при термической обработке ереванита-4. При всех  $t$  прогрева с уменьшением содержания соды в ереванитах увеличивается степень кристаллизации.

В [1, 2, 5] было показано, что в ереванитах-25 и -10 уже при  $300^\circ$  имеет место твердофазное взаимодействие соды с кремнеземом, приводящее к замене содовой оболочки силикатной.

Твердофазному взаимодействию компонентов при температурах, намного меньших  $t_{пл}$  отдельных компонентов, способствует тонкодисперсное, в основном на макро- и надмолекулярном уровнях, распределение соды в кремнеземе (дисперсность, которой, как было показано в [6], нельзя достигнуть при самом тщательном перемешивании или пропитке кремнезема содой). При твердофазном взаимодействии на

поверхности глобул кремнезема образуется силикатный расплав, в первую очередь,  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ . На поверхности контакта силикатный расплав—кремнезем—становится возможной ориентированная перестройка кремнекислородных тетраэдров, зарождение и рост кристаллической фазы (уменьшение вязкости  $\text{SiO}_2$  в результате диффузии ионов натрия и разрыва  $\text{Si—O—Si}$  связей в структурной сетке кремнезема). Очевидно, что диффузия  $\text{Na}^+$  при  $600^\circ$  незначительна, т. к. при этой температуре образуется небольшое количество кристобалита — кристаллической модификации  $\text{SiO}_2$ , наиболее близкой по плотности к стеклообразному кремнезему. Поступление вещества, необходимого для роста кристаллов кристобалита, должно происходить из среды, богатой  $\text{SiO}_2$ , т. е. от глобул, что четко наблюдается на микрофотографиях. Судя по небольшому отклонению значений  $d_a/n$ , например, 4,02 вместо 4,03 Å, кристаллическая решетка кристобалита, образующегося при  $600^\circ$ , несовершенна.

С ростом  $t$  прогрева до  $800^\circ$  отмечается образование большего количества кристобалита, что связано с увеличением толщины слоя поверхностного расплава. Значения  $d_a/n$  кристобалита, образующегося при  $800^\circ$ , полностью отвечают значениям межплоскостных расстояний стандартного кристобалита.

При более высоких температурах ( $1000^\circ$  и выше) отмечается переход ереванитов в состояние вязкотекучего расплава (рис. 1, 1—г, д), в котором вследствие большого содержания натрия (переход всего натрия с поверхности глобул в объем) становится возможным образование тридимита. Совместное и независимое образование кристобалита и тридимита при  $t \geq 1000^\circ$  (рис. 3), по-видимому, связано с тем, что в силикатном расплаве имеются области неодинакового химического состава — микрообласти, обогащенные ионом натрия, или более кислые. В первых образуется тридимит, а во вторых — кристобалит. Электронно-микроскопические снимки, указывающие на возможность такого расслаивания, были получены в [2].

Судя по микрофотографиям, при  $1000^\circ$  в ереванитах происходит, в основном, переход твердого вещества в стеклообразное состояние, что вызывает некоторое торможение кристаллизации. В последующем при завершении процесса стеклования кристаллизация вновь возрастает (рис. 4). Исключение составляет ереванит-25, в котором при всех  $t$  прогрева доминирующим является процесс стеклообразования, что связано с большим содержанием соды (отношение  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} = 3$  — состав обычных стекольных шихт [11]). По этой же причине в ереваните-25 образуется больше кристаллических силикатов натрия — от мета- до трисиликата натрия (последнее увеличение  $\text{SiO}_2$  по мере взаимодействия  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  с дополнительными количествами кремнезема —  $n\text{Na}_2\text{O} \cdot m\text{SiO}_2$ ). При  $t \geq 1000^\circ$  в ереваните-25, по-видимому, образуется твердый раствор с кристобалитоподобной структурой, на что указывает некоторое уширение межплоскостных расстояний. Это может быть следствием диффузии ионов  $\text{Na}^+$  в кристобалит без перестройки его кристаллической решетки [12].

Основываясь на полученных результатах, можно предположить, что основную роль при образовании кристаллической  $\text{SiO}_2$  играет  $\text{Na}^+$ , который находится в состоянии химической связи с поверхностными атомами кремния, т. к. максимальная кристаллизация отмечается при термической обработке ереванита-4 и -10 (рис. 4). Действительно, если исходить из представлений, что на каждые 100 А предельно гидратированной поверхности  $\text{SiO}_2$  приходится 2,6 свободных ОН-групп [16], то, зная величину поверхности кремнезема, входящего в состав ереванитов ( $s = 340 \text{ м}^2/\text{г}$ ), нетрудно определить, что в ереваните-4 более половины всех свободных ОН-групп заменены на  $\text{ONa}$ , а в ереваните-10 имеет место полная замена. Остальная часть натрия, находящаяся в ереваните-10, образует на поверхности глобул оболочку толщиной не более 20 А. По сравнению с ними в ереванитах-25 и -15 имеется намного больше «избыточной» соды, особенно в ереваните-25—это и свободнокристаллическая сода, и содовая оболочка толщиной  $\sim 50$  А. «Избыточная» сода способствует переходу силикатного материала в стеклообразное состояние тем раньше, чем больше ее содержание.

Таким образом, термическая обработка ереванитов-25 ÷ 4 при  $t \leq 800^\circ$  сопровождается образованием кристобалита, а при  $t \geq 1000^\circ$  имеет место совместное и независимое образование кристобалита и тридимита, причем последний образуется в расплаве. Основную роль в процессе кристаллизации аморфной  $\text{SiO}_2$ , входящей в состав ереванитов, играет  $\text{Na}^+$ , связанный с поверхностным атомом кремния.

### ՍՈՒՂԱՅԻ ՏԱՐՔԵՐ ԲԱՂԱԻՐՈՒԹՅԱՆ ԵՍՏՐԻՈՒՄԱԿԱՆ ԵՐԵՎԱՆԻՏՆԵՐԻ ԲՅՈՒՐԵՂԱՅՈՒՄԸ

Կ. Բ. ՂՈՂԱՆՆԻՍՅԱՆ և Կ. Գ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ

Ուսումնասիրված է նատրիումական երևանիտների սոդա պարունակող ամորֆ  $\text{SiO}_2$ -ի բյուրեղացման պրոցեսը սոդայի տարբեր քաղաղրուժյունների պայմաններում: Ցույց է տրված, որ երևանիտների-25 ÷ 4  $800^\circ$  պայմաններում տեղի է ունենում  $\alpha$ -կրիստոբալիտի առաջացում,  $t \geq 1000^\circ$  պայմաններում միաժամանակ և համատեղ առաջանում են  $\alpha$ -կրիստոբալիտ և  $\alpha$ -տրիդիմիտ: Ցույց է տրված, որ նատրիումական երևանիտների բյուրեղացման պրոցեսում հիմնական դերը կատարում է նատրիումը, որը գտնվում է իոնական կապի մեջ մակերեսային Si ատոմների հետ: Սոդայի մնացած մասը առաջ է բերում սիլիկատային նյութի ապակեցում:

### CRYSTALLIZATION OF SODIUM YEREVANITES WITH VARIOUS COMPOSITION OF SODIUM CARBONATE

K. B. OGANESSIAN and K. G. GRIGORIAN

The crystallization process of sodium yerevanite containing amorphous  $\text{SiO}_2$  has been studied under a variety of soda composition. It has been

shown that at temperatures  $t \leq 800^\circ$  crystallization with the formation of  $\alpha$ -cristobalite takes place, while at temperatures  $t > 1000^\circ$  simultaneous formation of  $\alpha$ -cristobalite and  $\alpha$ -tridymite was observed. It has been shown that sodium ions bonded with silicon atoms on the surface play a great role in the crystallization process of amorphous  $\text{SiO}_2$ . The remaining part of soda assists in the vitrification of the silicate material.

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. М. Г. Манвелян, Э. Б. Оганесян, К. Б. Оганесян, М. С. Гаспарян, Изв. АН СССР, Неорг. матер., 14, 330 (1978).
2. М. Г. Манвелян, К. Б. Оганесян, Арм. хим. ж., 30, 882 (1977).
3. М. Г. Манвелян, Тр. Всесоюзн. совещ. по химии и технологии глинозема, Ереван, 1964, стр. 421.
4. М. Г. Манвелян, Авт. свид. № 72427, Бюлл. изобр. № 2, 1948, стр. 8.
5. М. Г. Манвелян, К. А. Костянян, А. А. Маркарян, Изв. АН Арм. ССР, сер. хим., 16, 291 (1963).
6. М. Г. Манвелян, Э. Б. Оганесян, К. Б. Оганесян, М. С. Гаспарян, Арм. хим. ж., 27, 458 (1974).
7. Э. Б. Оганесян, Б. С. Арутюнян, К. Б. Оганесян, Р. А. Абрамян, Арм. хим. ж., 29, 1011 (1976).
8. М. Г. Манвелян, Э. Б. Оганесян, К. Б. Оганесян, М. С. Гаспарян Арм. хим. ж., 26, 377 (1973).
9. Я. И. Гиллер, Таблицы межплоскостных расстояний, т. 2, Изд. «Наука», М., 1966.
10. Powder diffraction File, ASTM, 1969.
11. Б. И. Григорьев, А. А. Матвеев, Растворимое стекло, Промстройиздат, М., 1956.
12. O. W. Fildre, Ber. Dtsch. Chem. Ges., 32, 369 (1955); 36, 89 (1961).
13. Н. П. Торопов, В. П. Барзаковский, Высокотемпературная химия силикатных и других оксидов, Изд. АН СССР, М.—Л., 1963.
14. Р. Айлер, Коллоидная химия кремнезема и силикатов, Изд. Строймат., М., 1959, стр. 257.
15. А. В. Киселев, Ю. С. Никитин, Э. Б. Оганесян, Колл. ж., 40, 37 (1978).
16. А. В. Киселев, В. И. Лыгин, Инфракрасные спектры поверхностных соединений, Изд. «Наука», М., 1973, стр. 93.