

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 60, №1, 2007 Химический журнал Армении

УДК 661.1.022

МОДИФИКАЦИОННОЕ ПРЕВРАЩЕНИЕ ДИАТОМИТА
В β -КРИСТОБАЛИТ

Г.О. ГРИГОРЯН, А. А. ХАЧАТРЯН и К. Г. ГРИГОРЯН

Институт общей и неорганической химии им. М.Г. Манвеляна
НАН Республики Армения, Ереван

Поступило 16 V 2006

Исследовано модификационное превращение диатомита в β - кристобалит. Установлено, что в отличие от β - кварца процесс кристобалитизации аморфного SiO_2 диатомита начинается при 1050°C .

Рис. 5, библи. ссылок 2.

Процесс кристобалитизации β -кварца с образованием α -кристобалита происходит выше 1470°C , а его превращение в β - кристобалит – при медленном охлаждении при 230°C [1]. Температурная зависимость образования α -кристобалита и его превращение в β - кристобалит из диатомита в литературе не приводится.

В данной работе нами исследован процесс кристобалитизации диатомита Джрадзорского месторождения Армении и аморфного SiO_2 , полученного из силиката натрия.

Диатомиты относятся к группе осадочных кремнеземистых пород. Размеры диатомей очень малы, колеблются от 0,003 до 0,1 мм [2]. По данным микроскопического и рентгенофазового исследований, эти диатомиты характеризуются как аморфные вещества, имеющие состав (масс. %): SiO_2 – 86,40; Fe_2O_3 – 1,16; Al_2O_3 – 4,32; CaO – 1,86; MgO – 0,99; R_2O – 0,36; CO_2 – 1,07; ппп – 5,24.

Экспериментальная часть и обсуждение результатов

Обжиг диатомита проводился в печи Nabertherm марки LH - 15/14 при 950, 1050, 1150 и 1250°C без минерализатора и с минерализатором Li_2CO_3 в количестве 1, 2 и 3 масс.%. Обожженные образцы подверглись

дилатометрическому (дилатометр "ДКВ-4") и рентгенофазовому анализам ("Дрон-3").

В качестве связующего при изготовлении образцов для дилатометрических исследований был использован гипс α -модификации. При нагреве в температурном интервале 220-475 $^{\circ}$ C α -гипс дает усадку в результате перехода растворимого ангидрита в нерастворимую форму. Объемное расширение в этом же интервале температур свойственно для кристобалита, поэтому резкий подъем кривой при 300 $^{\circ}$ C не выражает действительную величину расширения.

Однако дилатометрическая кр. 5 (рис.1) образца (4x4x0,5 мм), состоящего из 70% (100%) β -кристобалита и 30% α -гипса позволяет по величине относительного удлинения (ΔL ,%) оценить степень превращения SiO_2 диатомита в β -кристобалит.

На рис. 1 представлены дилатогаммы образцов диатомита, обожженных при 950, 1050, 1150 и 1250 $^{\circ}$ C.

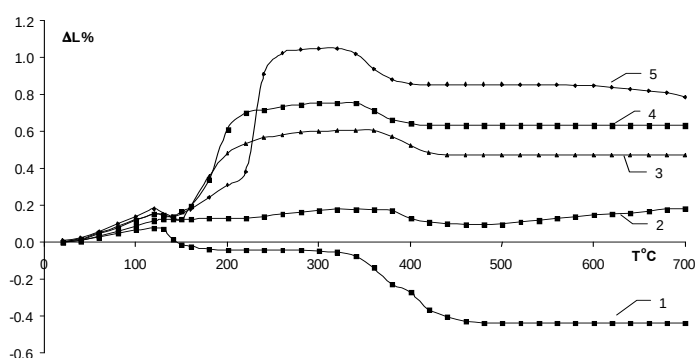


Рис. 1. Дилатогаммы образцов диатомита, обожженных при температурах: 1 - 950; 2 - 1050; 3 - 1150; 4 - 1250 $^{\circ}$ C и 5-эталонной смеси α -гипса (30%) и β - кристобалита (70%), обожженной при 1250 $^{\circ}$ C.

По характеру дилатогамм можно судить о том, что процесс кристобалитизации начинается при 1050 $^{\circ}$ C. Для образцов, обожженных при 1150 и 1250 $^{\circ}$ C, значения линейного расширения (300 $^{\circ}$ C) равны 0,6 и 0,75%, что соответствует 57 и 71% превращения SiO_2 в кристобалит.

На рис. 2 приведены дилатогаммы образцов диатомита, обожженных при 950, 1050, 1150 и 1250 $^{\circ}$ C в присутствии 2 масс.% минерализатора.

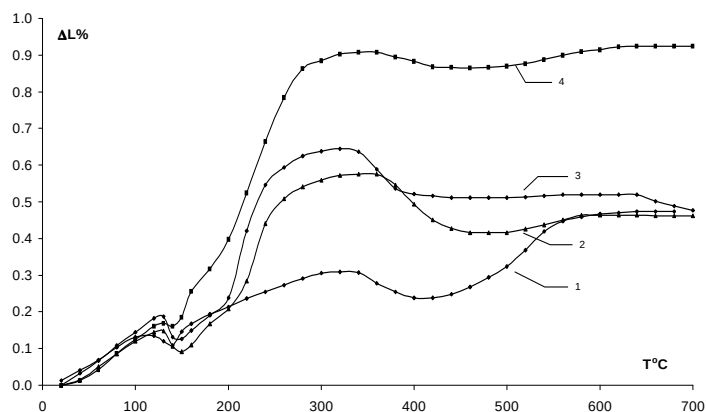


Рис. 2. Дилатограммы образцов диатомита, содержащих минерализатор и обожженных при температурах: 1 - 950; 2 - 1050; 3 - 1150; 4 - 1250°C

При содержании в образцах 2% минерализатора (рис. 2) образование β -кристобалита замечено уже при 950°C. Значения ΔL (300°C) образцов, обожженных при 950, 1050, 1150 и 1250°C, соответственно равны 0,31; 0,56; 0,64; 0,89%, что отвечает 30; 53; 61; 85 % превращению диатомита в β - кристобалит.

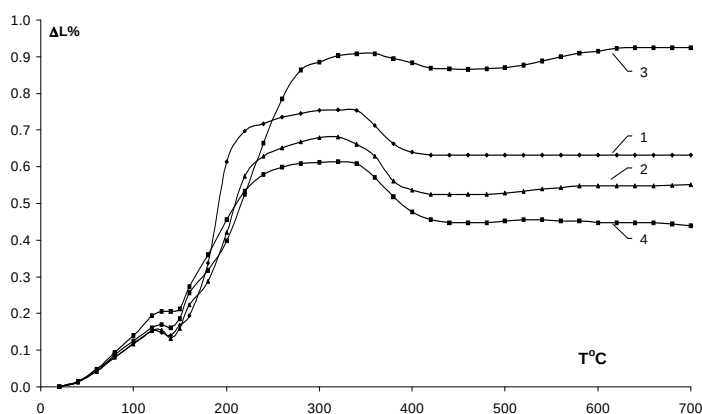
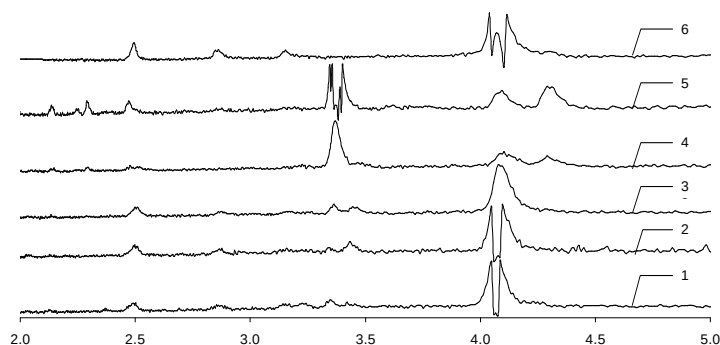


Рис. 3 Дилатограммы образцов диатомита, содержащих минерализатор и обожженных при 1250°C: кр.1 – 0; 2 – 1; 3 – 2; 4 – 3 (масс. %).

На рис. 3 представлены дилатограммы образцов, обожженных при 1250°C в присутствии 0, 1, 2 и 3 масс. % минерализатора. Как следует из приведенных кривых, максимальное значение ΔL получено при содержании 2% минерализатора (кр. 3). Уменьшение количества минерализатора до 1% и увеличение его количества до 3% приводит к уменьшению значения ΔL от 0,89 до 0,68 и 0,61 %.

Необходимо отметить, что без добавки минерализатора для ΔL получено значение 0,75 (кр. 1), т. е. выше, чем при добавке 1 и 3% минерализатора. При добавке 2% минерализатора значение ΔL увеличивается на 19 %.

На рис. 4 приведены рентгенограммы образцов диатомита и аморфного SiO_2 , обожженных при различных температурах и количествах минерализатора.



d/n

Рис. 4. Рентгенограммы образцов диатомита, обожженных при температурах: 1 – 1250°C (без минер.), 2 – 1250, 3 – 1150, 4 – 950 °C (с минер.) и аморфного SiO_2 : 5 – 1000°C (с минер.), 6 – 1200°C (без минер.).

Диатомит рентгеноаморфен и не имеет собственных линий. Появившиеся на рентгенограммах дифракционные максимумы принадлежат β -кристобалиту, который имеет линии с d/n – 4,04; 3,13; 2,83; 2,48Å и т. д. На рентгенограммах имеются линии β -кварца, самое интенсивное из которых 3,34Å.

Для обожженного при 950°C диатомита характерные линии β -кварца более интенсивны, чем β -кристобалита (рис. 4, кр.4). Это на дилатограмме (рис. 2, кр. 1) проявляется подъемом кривой при ~570°C и соответствует модификационному превращению β -кварца в α -кварц.

Для выяснения роли влияния примесей на процесс кристобалитизации диатомита были сопоставлены дилатограммы образцов аморфного кремнезема ("ч.д.а."), обожженных при 1000 и 1200°C.

Из дилатограмм образцов следует, что β -кварц и кристобалит при 1000°C образовались только в присутствии минерализатора (2% Li_2CO_3) (рис. 5, кр. 2). Это видно и на рентгенограмме (рис. 4, кр. 5): помимо слабых линий β -кристобалита, присутствуют сильные линии β -кварца. При 1200°C даже без минерализующей добавки происходит полное превращение аморфного кремнезема в β -кристобалит, что видно из кр. 3 рис. 5, (при 300°C $\Delta L = 1,04\%$) и кр. 6 рис. 4.

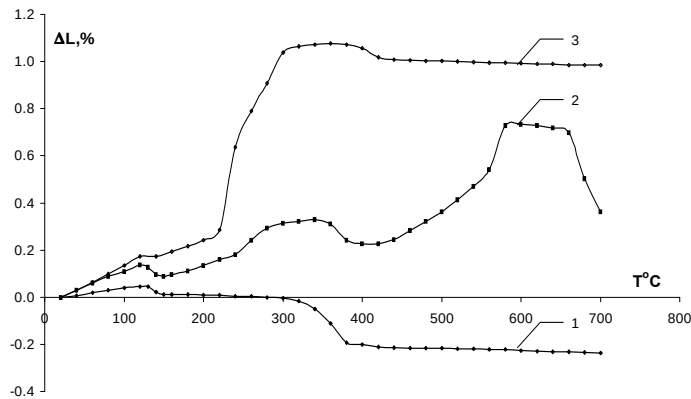


Рис. 5. Дилатогаммы образцов аморфного SiO₂, обожженных при температурах: 1 – 1000; 2 – 1000 (с минер.) и 3 – 1200°С.

Таким образом, установлено, что в отличие от β-кварца процесс кристобалитизации аморфного SiO₂ диатомита начинается при 1050°С.

ԴԻԱՏՈՄԻՏԻ ՄՈՂԻՖԻԿԱՑԻՈՆ ՓՈԽԱԿԵՐՊՈՒՄԸ β-ԿՐԻՍՏՈԲԱԼԻՏԻ

Գ. Հ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ, Ա. Ա. ԽԱՉԱՏՐՅԱՆ և Կ. Գ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ

Ուսումնասիրված է Ջրաձորի հանքավայրի դիատոմիտի փոխակերպումը β-կրիստոբալիտի: Պարզված է, որ, ի տարբերություն β-քվարցի (1470°С), դիատոմիտի կրիստոբալիտիզացումը սկսվում է 1050°С-ում: Միներալիզատորի առկայությունը իջեցնում է դիատոմիտը կրիստոբալիտի փոխակերպվելու ջերմաստիճանը մինչև 950°С, ընդ որում առաջանում է նաև β-քվարց: Ի տարբերություն քիմիապես մաքուր ամորֆ SiO₂-ի, դիատոմիտի փոխակերպումը կրիստոբալիտի ընթանում է ավելի բարձր ջերմաստիճանում:

MODIFICATION TRANSITION OF DIATOMITE INTO β - CRISTOBALITE

G. H. GRIGORYAN, A. A. KHACHATRYAN and K. G. GRIGORYAN

Modification transition of diatomite of Jradzor deposit, Armenia into β-cristobalite have been studied. As it turned out, cristobalitesation of diatomite begins at 1050°С, while the transition temperature for β-quartz is 1470°С. Presence of mineralizer reduces the transition temperature down to 950°С with the obtainment of β-quartz. Diatomite turns into cristobalite at reduced temperatures as different to chemically pure SiO₂.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Ральф К. Айлер.* Химия кремнезема. М., Мир, т. 1, 1982, с. 74.
- [2] *Арутюнян А.А.* Месторождения диатомитов Арм. ССР. Сырьевая база кремнистых пород СССР, М., Наука, 1974, с. 66.