

М. Г. Манвелян, Г. Г. Бабаян, С. В. Геворкян, Д. Г. Асланян

Изучение обменной реакции между метасиликатом кальция и карбонатом натрия

В литературе описано более 15 различных гидросиликатов кальция, некоторые из которых найдены в природе, а большинство получено гидротермальным способом.

Синтезом гидросиликатов кальция в широком интервале отношений CaO/SiO_2 при температурах до 200°C и при различной продолжительности занимались многие исследователи [1]. При отношениях CaO/SiO_2 до 3 при низких температурах и температурах $100-180^\circ$ и непродолжительной выдержке (не более 3-х часов) получался гидрометасиликат кальция $\text{CaSiO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ с небольшой примесью гидроокиси и карбоната кальция. При выдержке в 15—43 часа при отношении 4:1 осадки гидросиликатов кальция содержали до 30—37% CaO .

Работами Гринберга [2] доказано, что метагидросиликат кальция имеет слоистую структуру и окись кальция находится между слоями.

Кроме того, были синтезированы различные гидросиликаты также из неводных растворов [3]. В качестве исходных продуктов брались спиртовые растворы этилового эфира ортокремневой кислоты и хлористого кальция. В случае мономолекулярного состава исходных растворов можно синтезировать гидросиликаты кальция с любым отношением CaO/SiO_2 .

Реакция взаимодействия метасиликата кальция с карбонатом натрия почти не изучена. В литературе [4] имеется лишь указание на то, что при взаимодействии дисиликата кальция с содой образуется силикат натрия и карбонат кальция.

Экспериментальная часть

Изучение обменной реакции между гидрометасиликатом кальция и содой производилось взбалтыванием (130 колебаний/мин.) запаянных ампул в воздушном термостате, где температура регулировалась с помощью реле с точностью до $\pm 0,2^\circ\text{C}$. В качестве исходных продуктов служили метагидросиликат кальция, полученный из растворов силиката натрия и хлористого кальция, и безводный карбонат натрия классификации ч.д.а. Применяемый силикат кальция имел следующий средний состав: п.п.п.—40,55%, CaO —25,75, SiO_2 —33,25. Опыты производились в стеклянных ампулах, куда предварительно загружались сухой порошок метасиликата кальция и раствор карбоната натрия. Жидкая фаза и осадок отделялись фильтрованием, после чего осадок тщательно

отмывался от остатков фильтрата горячей дистиллированной водой. Определение кремнезема в промывных водах и в осадке производилось солянокислым разложением и последующим прокаливанием SiO_2 . Определение окиси кальция в осадке производилось осаждением оксалатом аммония.

Влияние продолжительности опыта на ход реакции взаимодействия между метасиликатом кальция и содой было изучено при исходном отношении $\frac{\text{Na}_2\text{CO}_3}{\text{CaSiO}_3} = 1:1$, времени от 0,5 до 144 часов и $t = 50^\circ\text{C}$ (табл. 1).

Таблица 1

Время в часах	Исходное количество SiO_2 в г	Определено SiO_2 в г			% перехода SiO_2 в раств.
		в растворе	в осадке	по балансу	
0.5	2,76	1,03	1,69	2,72	37,3
1.0	"	1,17	1,58	2,75	42,4
2.0	"	1,09	1,61	2,70	41,8
4.0	"	1,15	1,53	2,68	44,6
6.0	"	1,18	1,53	2,70	45,7
12.0	"	1,20	1,52	2,72	45,0
24.0	"	1,35	1,32	2,67	52,3
48.0	"	1,36	1,31	2,67	52,6
72.0	"	1,45	1,31	2,76	53,0
144.0	"	1,46	1,25	2,71	54,8

С увеличением продолжительности опыта (табл. 1, рис. 1) от 0,5 до 114 часов процент перехода кремнезема в раствор увеличивается

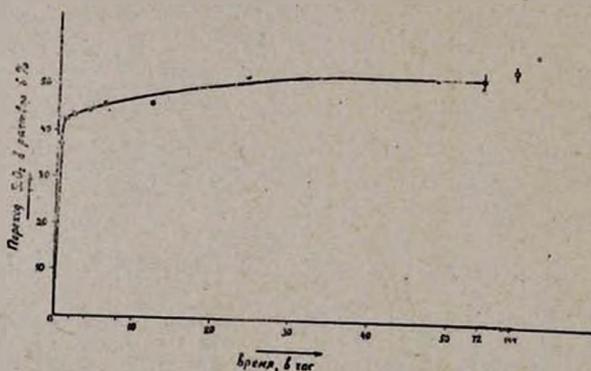


Рис. 1. Влияние продолжительности на ход реакции взаимодействия между метасиликатом кальция и содой при 50° и $\frac{\text{Na}_2\text{CO}_3}{\text{CaSiO}_3} = 1:1$.

ется с 37,3 до 54,8%. Следует заметить, что за первые 2 часа переход кремнезема составляет $\sim 42\%$, в 24 часа 52,3%, а в последующие 144 часа увеличивается лишь до 54,8%.

Влияние концентрации раствора карбоната натрия. Из экспериментальных данных (рис. 2, табл. 2) следует, что с повышением

концентрации раствора соды или с увеличением отношения $\frac{\text{Na}_2\text{CO}_3}{\text{CaSiO}_3}$ в исходной смеси от 0,5 до 2,0 переход кремнезема в раствор увеличивается с 24,0 до 52,4% (50°, продолжительность—2 ч.).

Таблица 2

Взято соды в г/30 мл воды	Отношение $\frac{\text{Na}_2\text{CO}_3}{\text{CaSiO}_3}$ моль/моль	Взято SiO_2 в г	Получено SiO_2 по анализу в г			% перехода SiO_2 в раствор в г
			в растворе	в осадке	всего	
2,25	0,5	2,76	0,66	2,06	2,76	24,0
4,50	1,0	.	1,09	1,61	2,70	41,8
6,75	1,5	.	1,32	1,46	2,74	47,8
9,00	2,0	.	1,44	1,26	2,70	52,4

При изменении количества насыщенного раствора соды от 30 до 90 см³ (50° и продолж. 2 ч.) процент перехода кремнезема в раствор изменяется незначительно (табл. 3).

Таблица 3

Кол-во насыщенного раствора соды в см ³	Взято исходного SiO_2 в г	Получено по анализу SiO_2 в г		% перехода SiO_2 в раствор
		в растворе	в осадке	
30	2,76	1,44	1,32	52,4
60	.	1,57	1,19	56,8
90	.	1,01	1,15	58,4

Из данных таблицы 4 видно, что при одном и том же исходном отношении компонентов в смеси, равном 4,0, 50° и продолжительности 2 часа процент перехода кремнезема в раствор больше в

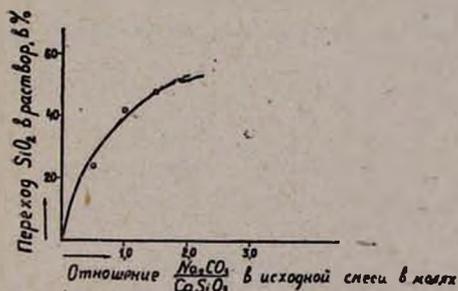


Рис. 2. Влияние концентрации раствора соды на ход реакции между метасиликатом кальция и содой при 50° и времени 2 часа.

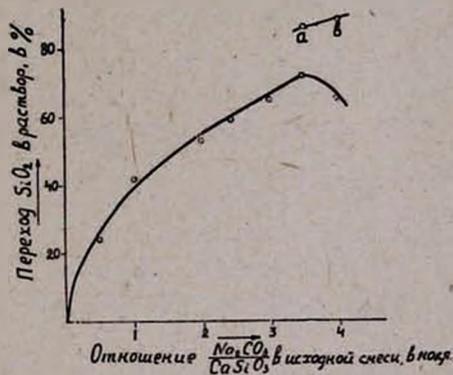


Рис. 3. Влияние избытка сухой соды на реакцию взаимодействия между метасиликатом кальция с содой при 50° и времени 2 часа.

случае, если избыток соды (относительно насыщенного раствора) находится в сухом виде. Исходя из этого, нами было изучено влияние количества сухого избытка соды на реакцию взаимодействия метасиликата кальция с содой. Из рисунка 3 и таблицы 5 видно, что с уве-

личением избытка сухой соды переход кремнезема в раствор увеличивается от 52.4 до 72% (при 50° и продолж. 2 ч.).

Таблица 4

Кол-во сухой Na_2CO_3 в г	Исходное кол-во SiO_2 в г	Отношение $\frac{\text{Na}_2\text{CO}_3}{\text{CaSiO}_3}$	Кол-во SiO_2 в г		% перехода SiO_2 в растворе
			в растворе	в осадке	
18/60 см ²	2,76	4,0	1,57	1,19	56,8
9/30 см ²			1,80	0,91	65,3

Таблица 5*

Кол-во сухой избытка Na_2CO_3 в г	Отношение $\frac{\text{Na}_2\text{CO}_3}{\text{CaSiO}_3}$ в исходн. смеси	Взято SiO_2 в г	Кол-во SiO_2 в г			% перехода SiO_2 в растворе
			в растворе	в осадке	по балансу	
0	2,0	2,76	1,44	1,26	2,70	52,4
2,25	2,5	.	1,64	1,10	2,74	59,5
4,50	3,0	.	1,78	0,93	2,71	64,5
5,63	3,25	.	1,89	0,86	2,75	68,5
6,75	3,5	.	1,99	0,74	2,73	72,0
9,0	4,0	.	1,79	0,98	2,77	65,0

*В таблице приведены средние значения опытов.

Однако при дальнейшем увеличении количества сухой соды в исходной смеси переход кремнезема в раствор уменьшается до 65,0%.

На рисунке 4 совмещены данные рисунков 2 и 3, из которых следует, что с повышением отношения $\frac{\text{Na}_2\text{CO}_3}{\text{CaSiO}_3}$ в исходной смеси до 3,5 переход кремнезема в раствор возрастает, а при дальнейшем увеличении этого отношения до 4,0 несколько уменьшается.

Влияние температуры. Опыты по изучению влияния температуры были проведены при исходном отношении $\frac{\text{Na}_2\text{CO}_3}{\text{CaSiO}_3} = 2,0$ и оптимальном времени реакции 2 часа.

С повышением температуры (рис. 5, табл. 6) реакция взаимодействия силиката кальция с карбонатом натрия смещается вправо и

Таблица 6

Т. в °С	Взято исходного SiO_2 в г	Получено по анализу SiO_2 в г		% перехода SiO_2 в растворе
		в растворе	в осадке	
20	2,76	0,71	2,05	25,75
35	.	0,98	1,78	35,50
50	.	1,44	1,32	52,20
65	.	1,60	1,16	58,00
80	.	1,79	0,97	65,00

процент перехода кремнезема в раствор увеличивается. Так, при 20° он составляет 25,65, а при 80°—65%. Однако это повышение с ростом температуры происходит неравномерно: при температурном изменении от 35° до 50° и от 50° до 65° и т. д., т. е. при градиенте

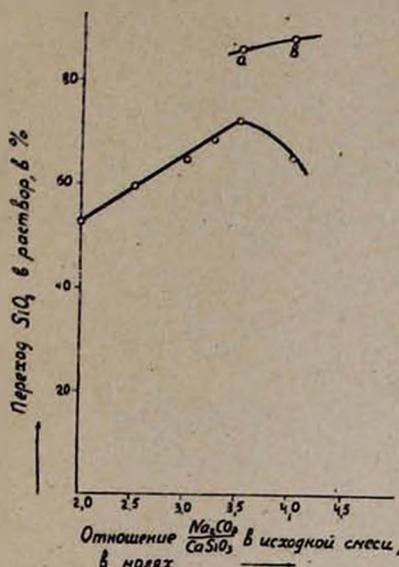


Рис. 4. Влияние отношения $\frac{Na_2CO_3}{CaSiO_3}$ в смеси на ход реакции между метасиликатом кальция и содой при 50° и времени 2 часа.

при исходном отношении $\frac{Na_2CO_3}{CaSiO_3} = 3,5$, переход кремнезема в раствор увеличивается с повышением температуры с 50° (72%) до 80° (87,6%).

Многokратная обработка метагидросиликата кальция свежими порциями раствора карбоната натрия. С целью возможно более полного перевода кремнезема в раствор была произведена многokратная обработка осадка силиката кальция свежим раствором соды при 50° и $Na_2CO_3/CaSiO_3 = 2$.

При трехкратной обработке одной и той же порции силиката кальция (табл. 7) насыщенным раствором соды в течение 2 часов при 50° можно перевести в раствор до 84,0% исходного кремнезема.

Того же самого процента перехода кремнезема в раствор можно добиться двукратной обработкой осадка силиката кальция насыщенным раствором соды в течение 24 часов (50°, $Na_2CO_3/CaSiO_3 = 2$) каждый раз (табл. 8).

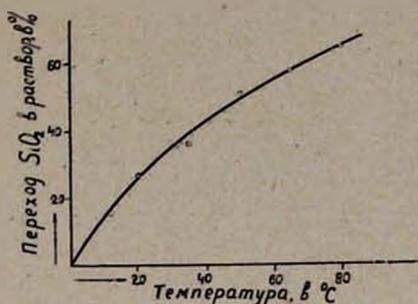


Рис. 5. Влияние температуры на реакцию взаимодействия между метасиликатом кальция и содой при $\frac{Na_2CO_3}{CaSiO_3} = 2:1$ и времени 2 часа.

температуры в 15°, наибольшее изменение процента перехода кремнезема в раствор (16%) наблюдается в интервале температур 35—50°.

В случае наличия в смеси избытка сухой соды в 6,75 г, т. е.

Таблица 7

№ № обработки	Время в часах	Исходное кол-во SiO ₂ в г	Кол-во SiO ₂ в г			% перехода SiO ₂ в раств.
			в раств.	в осадке	по балансу	
1	2,0	2,76	1,44	—	—	52,4
2	.	.	1,99	—	—	72,4
3	.	.	2,32	0,56	2,88	84,0

Таблица 8

№ № обработки	Время в часах	Исходное кол-во SiO ₂ в г	Кол-во SiO ₂ в г			% перехода SiO ₂ в раствор
			в раств.	в осадке	по балансу	
1	24	2,76	1,74	—	—	63,3
2	.	.	2,30	0,43	2,73	83,0

Таблица 9*

№ № обр.	Время в часах	Исходное количество SiO ₂ в г	Количество SiO ₂ в г			% перехода SiO ₂ в раств.
			в раств.	в осадке	по балансу	
1	2	2,76	1,97	—	—	71,40
2	.	—	0,64	—	—	94,75
3	.	—	0,14	0,06	2,81	99,64

* В таблице приведены средние данные 3-х опытов; воспроизводимость опыта по балансу составляет 1,92%.

Таблица 10

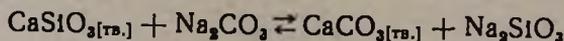
Расход карбоната натрия для перевода 1 моля силиката кальция в раствор в виде метасиликата при 80°C

№ № обработки	Время в часах	Исходное количество CaSiO ₃ (SiO ₂) в молях	Количество CaSiO ₃ (SiO ₂) перешед. в раст. в молях	% перехода SiO ₂ в раствор в молях	Расходное количество соды в молях
1	2	1,000	0,714	71,40	1,685
2	.	0,349	0,232	94,75	1,685
3	.	0,0543	0,0508	99,64	1,685
Всего: 2		1,000	1,000	100,0	5,055

При повышении температуры с 50° до 80° трехкратной обработкой осадка в течение 2 часов каждый раз можно перевести в раствор почти весь кремнезем (табл. 9, 10).

Обсуждение результатов

В результате взаимодействия метасиликата кальция с содой образуются силикат натрия и карбонат кальция по реакции:



Оптимальным временем реакции можно принять 2 часа.

При увеличении концентрации раствора соды реакция сдвигается влево и наилучшие результаты получаются в случае насыщенных растворов (52,4%). Реакция может быть сдвинута влево также повышением температуры; при этом переход кремнезема в раствор увеличивается с 25,65 (при 20°) до 65% (при 80°). Однако при градиенте температуры в 15° наибольшее изменение перехода кремнезема в раствор (16%) происходит в интервале температур 35°—50°.

Так как реакция происходит на границе фаз твердый осадок—раствор, то изменение количества жидкой фазы на ход реакции заметным образом не влияет, а главное значение имеет концентрация раствора соды. Ввиду невозможности получить пересыщенные растворы соды увеличение отношения $\frac{\text{Na}_2\text{CO}_3}{\text{CaSiO}_3}$ достигалось прибавлением избытка сухой соды к насыщенному раствору.

Это, по-видимому, создавало на границе твердого осадка соды и раствора во всем ходе реакции насыщенное состояние, что положительно влияло на переход кремнезема в раствор. Так, для насыщенного раствора соды имели переход кремнезема в раствор 52,4%, а в случае избытка сухой соды в 6,75 г $\left(\text{при } \frac{\text{Na}_2\text{CO}_3}{\text{CaSiO}_3} = 3,5\right)$ — 72%.

Однако при дальнейшем увеличении количества сухой соды в смеси до 9 г переход кремнезема в раствор уменьшался до 65%. Это происходит, по-видимому, потому, что количество сухой соды в смеси бывает уже настолько большим, что последняя обволакивает частицы силиката кальция и ухудшаются условия проникновения раствора к силикату. В подтверждение последнего смеси (с 6,75 и 9,0 г избытка сухой соды) были выдержаны в термостате в течение двух суток и ввиду улучшения условий диффузии от продолжительности опыта переход кремнезема в раствор выравнился и увеличился до 86—88% (точки а и в рис. 3, 4).

Кроме того, нужно заметить, что при повышении температуры до 80° переход кремнезема в раствор в случае избытка в 6,75 г сухой соды увеличивается до 87,6% ввиду того, что за счет повышения температуры улучшаются условия диффузии раствора соды к осадку.

Так как наибольшее значение имеет концентрации раствора соды, то трехкратная обработка силиката кальция свежими порциями раствора в течение двух часов приводит к переходу кремнезема в раствор при 50° до 83%, а при 80° почти до 100%. Это происходит, вероятно, потому, что из сферы реакции удаляется конечный продукт—силикат натрия и при обработке оставшегося силиката кальция свежей порцией насыщенного раствора реакция сдвигается еще дальше влево.

Из термограммы промытого осадка (рис. 6) видно, что на ней имеются характерные эффекты при 100°, 375°, 785° и 850°C, отвечающие механической смеси силиката и карбоната кальция.

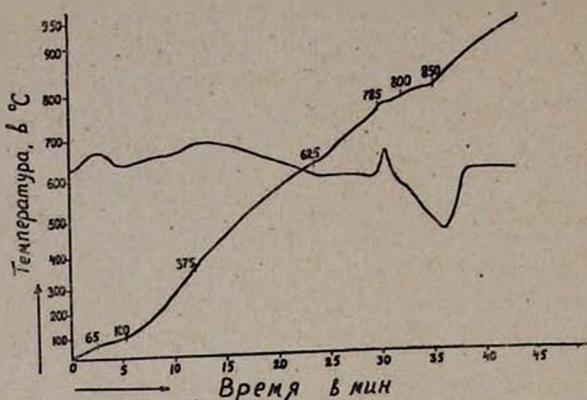


Рис. 6. Термограмма осадка, полученного при взаимодействии метасиликата кальция с содой при $\frac{\text{Na}_2\text{CO}_3}{\text{CaSiO}_3} = 2:1$, 50° и времени 2 часа.

Выводы

Изучено взаимодействие метасиликата кальция с содой. Установлено, что оптимальным временем реакции является 2 часа; при этом:

а) максимальный переход кремнезема в раствор (72%) происходит при отношении в исходной смеси $\frac{\text{Na}_2\text{CO}_3}{\text{CaSiO}_3} = 3,5$ и температуре 50°C ;

б) с повышением температуры от 20° до 80° переход кремнезема в раствор увеличивается с 25,65 до 65% (для отношения $\frac{\text{Na}_2\text{CO}_3}{\text{CaSiO}_3} = 2$);

в) изменение отношения жидкой фазы к твердой заметным образом не влияет на реакцию;

г) трехкратная обработка осадка свежей порцией насыщенного раствора в течение двух часов каждый раз при 80° приводит к практически полному переходу кремнезема в раствор;

д) произведено термографическое исследование осадков.

Институт химии
Совнархоза АрмССР

Поступило 15 III 1960

Մ. Գ. Մանվելյան, Գ. Գ. Բաբայան, Ս. Վ. Գևորգյան, Դ. Գ. Ասլանյան

ԿԱԼՑԻՈՒՄԻ ՄԵՏԱՍԻԼԻԿԱՏԻ ԵՎ ՍՈՌՏԱՅԻ ՄԻՋԵՎ ՏԵՂԻ ՈՒՆԵՑՈՂ
ՓՈՒԱՆԱԿՄԱՆ ՌԵԱԿՑԻԱՅԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒՄԸ

Ա մ փ ո փ ու մ

Ուսումնասիրված է սիլիկահողի փոխանցումը լուծույթին կախված շերտա-աստիճանից, ժամանակից, սողալի կոնցենտրացիայից և այլն:

Ապացուցվել է, որ ռեակցիայի օպտիմալ տեղում թվումը 2 ժամ է: Սի-
լիկահողի մաքսիմալ անցումը լուծույթի մեջ տեղի է ունենում սողայի հա-
ղեցած լուծույթի դեպքում, երբ նրա վրա ավելացվում է 6,70 գ չոր սողայի
ավելցուկ. այսինքն երբ $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{CaSiO}_3$ հարաբերությունը հավասարվում է
3,5-ի:

Սիլիկահողի անցումը լուծույթի մեջ կազմում է 72%, ջերմաստիճանը
20—80°Ց բարձրացնելիս սեղանի տեղափոխվում է դեպի աջ և սիլիկա-
հողի անցումը լուծույթի մեջ մեծանում է 25,65%-ից մինչև 52,4%
($\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{CaSiO}_3=1$ հարաբերության դեպքում):

Ելանյութերի հարաբերությունը 3,5-ի հավասարվելու և փորձի ջերմաս-
տիճանը 50-ից մինչև 80° դառնալու դեպքում սիլիկահողի անցումը լուծույթի
մեջ հասնում է 72—87,6%-ի:

Կալցիումի մետասիլիկատի նստվածքը սողայի թարմ պատրաստված
լուծույթով 3 անգամ երկուական ժամով 50°-ում մշակվելուց հետո սիլիկա-
հողը 81%-ով անցնում է լուծույթի մեջ, իսկ 80°-ում կալցիումի մետասի-
լիկատի համարյա ամբողջ սիլիկահողն է անցնում:

Հանված են ստացված նստվածքների թերմոդրամները:

ЛИТЕРАТУРА

1. A. E. Beltlich, J. Am. Chem. Soc. 80, 1832 (1932); A. И. Крягова, ЖОХ 8, 625 (1938);
К. Г. Красильников, А. В. Киселев, ЖФХ 18, 527 (1944); H. F. W. Taylor, J.
Chem. Soc. 3682 (1950); L. Heller, H. F. W. Taylor, J. Chem. Soc. 2397 (1951);
2535 (1952); G. O. Assorson, J. Phys. Chem. 61, 473 (1953).
2. S. A. Grzenberg, J. Phys. Chem. 58, 362 (1954).
3. В. А. Михальченко, ЖИХ 25, 805 (1952).
4. В. А. Мазель, Производство глинозема. Металлургиядат, Москва, 1950.