

М. Г. Манвелян, А. А. Айрапетян, В. Д. Галстян

Получение метасиликата кальция

Сообщение II. Получение метасиликата кальция обескремниванием
щелочного раствора метасиликата калия известью

Нефелиновые сиениты раньше обрабатывались раствором едкого натра, и получались щелочно-кремнеземистые растворы, содержащие в основном натриевую и отчасти калиевую щелочи. Обескремнивание таких растворов при различных отношениях натриевой и калиевой щелочи, происходит несколько различно. Для выяснения этого различия нами проводилось специальное исследование, посвященное обескремниванию щелочно-кремнеземистых растворов, содержащих только калиевые щелочи.

В настоящей работе изучалось получение метасиликата кальция путем обескремнивания калиевого щелочно-кремнеземистого раствора известью или известковым молоком при разных температурных условиях, а также получение метасиликата кальция в процессе переработки нефелиновых сиенитов раствором КОН. Раствор едкого кали после обработки нефелиновых сиенитов изучался с точки зрения установления условий обескремнивания известью и получения свободного от кремнезема щелочного раствора, годного для переработки новых порций нефелино-сиенитовой породы.

Экспериментальная часть

Опыты обескремнивания проводились в бомбовых автоклавах емкостью 75 мл. Изучаемые щелочно-кремнеземистые растворы метасиликата калия были приготовлены из безводной кремневой кислоты и гидрата окиси калия марок „ч“. В опытах применяли калиевый кремнеземистый раствор с содержанием КОН—438,28 г/л, SiO_2 —65,98 г/л и около 20,73 г/л K_2CO_3 (из-за поглощения углекислого газа), измельченную известь с содержанием CaO —97,53; SiO_2 —0,68; влажность—0,37; ппп—0,56%.

Во вращающийся автоклав помещалось 60 мл калиевого щелочно-кремнеземистого раствора, добавлялось требуемое по расчету количество извести; автоклав помещался в термостат, температуру которого повышали равномерно на $1,5^\circ$ в минуту. После завершения опыта выключался нагрев термостата, и его охлаждение производилось подачей воздуха. Автоклав охладили погружением в воду, и при 30 — 35° разгрузили. Полученную жидкую пульпу фильтровали, промывали горячей водой до исчезновения следов щелочи в промывных водах. Получение метасиликата кальция из нефелиновых сиенитов

производилось следующим образом: нефелиновая порода подвергалась обработке в автоклаве раствором КОН следующего состава: КОН—424 г/л, K_2CO_3 —20,7 г/л. На каждый кг породы добавлялось 2,3 л раствора.

Условия опыта: температура 220°C, продолжительность процесса 15 минут, отношение Ж:Т принималось равным 3 (по весу). После опыта пульпа фильтровалась и фильтрат подвергался обескремниванию путем обработки его известью. Состав обескремнивающегося раствора: КОН—379,4 г/л, K_2CO_3 —27,6 г/л, SiO_2 —61,34 г/л, NaOH—24,27 г/л*.

Для обескремнивания к литру указанного состава раствора добавлялось 99,8 г CaO. Процесс обескремнивания проводился в трехлитровой емкости при температуре процесса 80° и продолжительности один час.

После фильтрования получены: один литр раствора и 400 г промытого до исчезновения щелочности сухого метасиликата кальция. Раствор после обескремнивания содержал всего 5,02 г/л SiO_2 . Такой раствор путем добавления к нему определенного количества свежей щелочи применялся далее для обработки новых количеств нефелиновой породы.

Результаты опытов

В ходе процесса обескремнивания было установлено, что при медленном повышении температуры автоклава (1,5° мин.) до 160° пульпа представляет собой жидковатую суспензию. При температуре 160° пульпа загустевает, т. е. осадок полностью впитывает всю жидкую фазу и превращается в густую мажеобразную массу. Дальнейшее повышение температуры до 250° не дает изменений в физическом состоянии пульпы. При относительно быстром повышении температуры автоклава (3—3,5° в минуту) сгущение пульпы наступает при более высокой температуре (210°).

Объемный вес высушенного осадка, полученного промывкой сгустившейся пульпы горячей водой, в 2—3 раза ниже объемного веса осадка из несгустившейся пульпы. Эти осадки во всех случаях представляют собой белое порошковое вещество.

В таблице 1 приводятся результаты химического анализа промытых и высушенных осадков силиката кальция, полученных в результате обескремнивания калиевого щелочно-кремнеземистого раствора известью в температурном интервале 80—250°.

Ранее нами было выяснено, что при обескремнивании натриевых щелочно-кремнеземистых растворов с помощью извести или известкового молока при молярном отношении $CaO/SiO_2 + CO_2 = 1,0$ в зависимости от температуры опыта получается: ниже 100°—метасиликат кальция, практически свободный от окиси натрия, в температурном

* Натриевая щелочь в растворе появляется вследствие перехода из породы при процессе его обработки.

интервале $100-160^{\circ}$ —силикат кальция с содержанием $1-12\%$ окиси натрия, а с повышением температуры процесса выше 160° и до 180° образуется натрий-кальций-силикат, по составу соответствующий формуле $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

Таблица 1

Т. реак-ции в $^{\circ}\text{C}$	Химический состав осадка в весовых процентах								
	SiO_2	R_2O_2	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	H_2O при 400°	ппп	Сумма
80	44,65	0,49	42,71	—	—	0,09	7,37	4,45	99,82
120	43,67	0,54	43,75	0,04	—	0,09	6,84	4,07	99,00
160	42,76	0,81	44,17	—	—	0,09	4,85	6,70	99,38
200	43,78	0,53	42,97	—	0,15	0,13	6,09	5,17	98,78
230	41,63	2,75	42,54	—	0,95	0,11	5,69	3,03	99,90
240	44,06	0,53	43,45	0,15	0,53	0,11	4,56	6,00	99,39
250	42,18	1,22	41,22	—	—	—	9,11	5,85	99,58

Из таблицы 1 видно, что при обескремнивании калиевого щелочно-кремнеземистого раствора известью, в отличие от обескремнивания натриевого щелочно-кремнеземистого раствора, в температурном интервале $80-250^{\circ}$ образуется осадок, химический состав которого с повышением температуры реакции не меняется. Полученный осадок по химическому составу соответствует соединению метасиликата кальция.

Изменение физического состояния пульпы с повышением температуры объясняется повышением абсорбционных свойств полученного осадка.

При обескремнивании калиевого щелочно-кремнеземистого раствора с помощью извести при повышении температуры реакции выше 160° осадок связывает незначительное количество, $0,15-0,95\%$, щелочи, что можно объяснить также активацией абсорбционной способности и недостаточной промывкой осадка, так как связанная щелочь не пропорциональна температуре реакции.

В процессе обескремнивания калиевого щелочного кремнеземистого раствора известью с молярным отношением $\text{CaO}/\text{SiO}_2-1,0-1,5$ CaO количественно связывается с SiO_2 и осаждается только в виде CaSiO_3 . Излишек CaO остается в свободном состоянии, но SiO_2 во всех случаях полностью не связывается, в растворе остается около 3 г/л SiO_2 .

Данные химического анализа промытого и высушенного метасиликата кальция, полученного обработкой нефелиновых сиенитов, приведены в таблице 2.

Таблица 2

Т. процесса в °С	Химический состав осадка в %						
	SiO ₂	R ₂ O ₃	K ₂ O	CaO	влажн.	ппп	сумма
80	30,76	0,36	0,82	37,61	5,58	24,32	99,45
80	32,84	0,34	0,82	39,06	7,08	19,78	99,88

Как видно из таблицы 2, при соотношении $\text{CaO/SiO}_2 = 1$ получается 6—7%-ный избыток CaO, обусловленный присутствием карбоната кальция.

При промывании свежевыделенного осадка горячей водой метасиликат кальция в незначительном количестве постепенно разлагается на CaO и SiO₂, причем CaO переходит в раствор в значительно большем количестве, чем SiO₂, переходящий в гелевидное состояние.

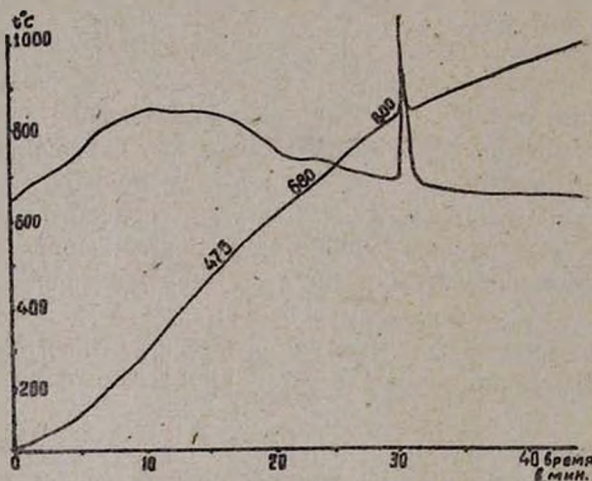


Рис. 1.

О физико-химических свойствах CaSiO_3 более подробно изложено в нашей предыдущей работе [1].

Для установления одностипности полученных осадков в температурном интервале от 80 до 250° применялись, кроме химических анализов, также и методы термического, кристаллооптического и рентгенофазового анализов. Результаты термических исследований осадков, полученных в процессе обескремнивания калиевого щелочно-кремнеземистого раствора известью или известковым молоком в температурном интервале от 80 до 250°, одинаковы. На термограммах имеются два эндотермических и один экзотермический эффект (рис. 1).

Результаты расшифровки термических эффектов химическим анализом и по потере веса приводятся в таблице 3.

Таблица 3

Т. нагрева в °С	Время нагрева в мин.	Потери веса в %	Состав в весовых процентах				
			SiO ₂	CaO	R ₂ O ₃	H ₂ O при 400°	ппп при 1000°
20	—	—	43,67	43,75	0,54	6,48	4,07
447	17	9,09	45,03	46,27	1,00	2,23	5,21
680	25	16,43	47,62	48,46	2,03	—	—
800	—	16,87	47,08	48,21	1,88	—	—

Из таблицы видно, что при температурах 447 и 680° из осадков удаляется как адсорбционная, так и кристаллизационная вода, которая составляет 16,87% осадка. Экзотермический эффект при температуре 800° соответствует переходу метасиликата кальция в волластонит, сопровождаемому резким сокращением объема осадка и изменением физических свойств. Образование волластонита подтверждается также данными рентгенофазового анализа.

Осадки изучены также кристаллооптическим методом, путем определения показателей преломления при помощи иммерсионных жидкостей. Все осадки имеют одинаковые показатели преломления: $N_g = 1,58$, $N_p = 1,57$.

Для установления однотипности полученных осадков пользовались методом рентгенофазового анализа. Последний заключается в снятии дебаеграмм веществ.

В таблице 4 приведены данные для межплоскостных расстояний и относительная интенсивность линий дифракционной картины полученных осадков.

Таблица 4

№ линий	d/n	Интен- сивность	№ линий	d/n	Интен- сивность
1	3,75	2	9	1,66	5
2	(3,337)	6	10	1,52	2
3	3,029	10	11	1,39	3
4	2,78	5	12	1,17	1
5	2,56	1	13	1,11	2
6	2,301	1	14	1,07	1
7	(2,017)	3	15	1,046	1
8	1,82				

Из представленных данных видно, что в температурном интервале от 80 до 250° полученные осадки имеют одинаковую дифракционную картину, следовательно, и одинаковую кристаллическую решетку.

Однотипность метасиликата кальция, полученного обработкой нефелиновых сиенитов щелочью, с метасиликатом кальция, полученным из калиево-кремнеземистого раствора путем обескремнивания известью, подтверждена нами, кроме химического анализа, также и методами термического, кристаллического и рентгенофазового анализов.

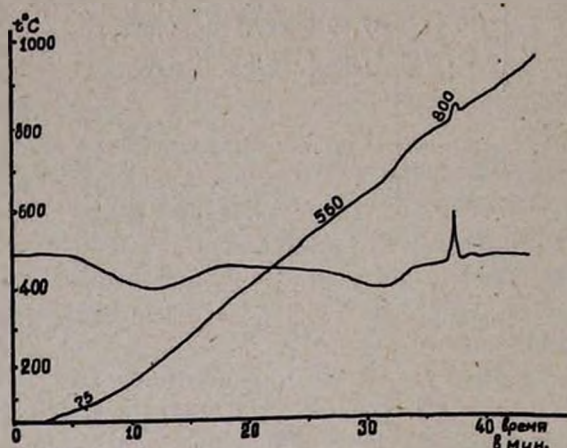


Рис. 2.

Результаты термических исследований метасиликата кальция, полученного обработкой нефелиновых сиенитов, приводятся на рисунке 2. На термограмме имеются два эндотермических и один экзотермический эффект. Результаты расшифровки термических эффектов химическим анализом и по потере веса приводятся в таблице 5.

Таблица 5

Т. нагрева в °C	Время нагрева в мин.	Потери веса в %	Состав в весовых процентах				
			SiO ₂	CaO	R ₂ O ₃	H ₂ O при 400°	ппп при 1000°
20	—	—	30,76	37,61	0,36	5,58	24,32
75	8	2,35	30,36	39,03	0,46		
560	28	17,17	35,90	45,53	0,54		
800	38	29,54	41,36	54,23	0,14		

Результаты изучения термографического и рентгенофазового анализов метасиликата кальция, полученного обработкой нефелиновых сиенитов, сходны с результатами исследований метасиликата, полученного из калиево-щелочно-кремнеземистого раствора известью.

Выводы

1. Изучены процессы обескремнивания калиевых щелочно-кремнеземистых растворов, содержащих метасиликат калия, известковым молоком в температурном интервале от 80—250°C. При этом установлено, что при обескремнивании щелочно-кремнеземистых растворов калия известью в температурном интервале от 80 до 250° получается метасиликат кальция, не содержащий щелочей. Идентичность полученных осадков установлена термографическим, кристаллооптическим и рентгенофазовым анализом.

2. Установлено, что метасиликат кальция, полученный обработкой нефелиновых сиенитов, полностью идентичен метасиликату кальция, полученному из калиевого щелочно-кремнеземистого раствора с известью.

Институт химии
Совнархоза АрмССР

Поступило 20 XI 1960

Մ. Գ. Մանվելյան, Ա. Ա. Հայրապետյան, Վ. Դ. Գալստյան

ԿԱԼՑԻՈՒՄԻ ՄԵՏԱՍԻԼԻԿԱՏԻ ՍՏԱՑՈՒՄԸ

Հաղորդում II: Կալցիումի մետասիլիկատի ստացումը կալցիումի մետասիլիկատի, ճիմնային լուծույթները կրով կամ կրակաքով սիլիկազրկելիս

Ա մ փ ո փ ու մ

Ներկա աշխատանքում ցույց է տրված, որ սիլիկահողի կալիումական հիմնային լուծույթները կրով կամ կրակաքով 80—250°C ինտերվալում սիլիկազրկելիս, անկախ լուծույթում եղած կալիումի մետասիլիկատի կոնցենտրացիայից, ստացվում է կալցիումի մետասիլիկատ, որը ըստ բաղադրության համապատասխանում է CaSiO_3 -ը բանաձևին:

Սիլիկահողի նաթրիումական հիմնային լուծույթները կրով սիլիկազրկելիս Na_2O -ը 120 և ավելի բարձր ջերմաստիճաններում միանում է կալցիումի մետասիլիկատին, առաջացնելով $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ միացությունը: Գալիումական մետասիլիկատի լուծույթների դեպքում նմանատիպ միացություն չի առաջանում, այսինքն K_2O -ը լրիվ մնում է լուծույթում, կալցիումի մետասիլիկատի բաղադրությունը չի փոխվում: Ստացված նստվածքները ուսումնասիրված են, բացի քիմիական անալիզից, նաև թերմիկ, բյուրեղագրական և ռենտգենաֆազային մեթոդներով:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. М. Г. Манвелян, А. А. Айрапетян, В. Д. Галстян, Изв. АН АрмССР, ХН 13, 15 (1960).