

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

Получение метасиликата кальция

Сообщение III. Получение метасиликата кальция обескремниванием натриево-калиевого щелочнокремнеземистого раствора известью

В настоящей работе проводится изучение условий обескремнивания натриево-калиевого щелочно-кремнеземистого раствора известью или известковым молоком с целью выяснения степени удаления из раствора SiO_2 . Для этого были поставлены две серии опытов:

- а) в зависимости от молярного отношения $\text{K}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ в растворе;
- б) от температуры обескремнивания.

Методика работы

Опыты проводились методами, описанными ранее [1]. Во всех опытах первой серии молярное отношение $\text{CaO}/\text{SiO}_2=1,0$, учтен при этом расход CaO для связывания CO_2 в растворе: $\text{CaO}/\text{CO}_2=1,0$; экспозиция опытов 2 часа.

Условия опытов серии при 160 С, данные о составе исходных растворов и полученных осадков приводятся в таблице.

В малых объемах опыты обескремнивания проводились в двух маленьких бомбовых автоклавах емкостью по 75 мл. Автоклавы специальным приспособлением закреплялись на вращающемся вале, помещенном в сушильный аппарат. Для лучшего и равномерного перемешивания пульпы в каждый автоклав помещались по 4—5 шт. металлических шариков диаметром 10 мм.

Кроме этого, опыты обескремнивания в большем масштабе были проведены в автоклаве емкостью 2 л, снабженном мешалкой и внешним обогревом.

После 2-часовой выдержки при требуемой температуре автоклав опорожняли и пульпу в горячем виде фильтровали. Осадок промывали горячей водой до исчезновения в промывных водах щелочи. Процесс обескремнивания проводился при температурах: 120, 160, 200 и 240°.

Результаты опытов

В опытах первой серии пульпа по внешнему виду похожа на пульпу, полученную при обескремнивании чистого натриевого щелочно-кремнеземистого раствора известью. Образовавшееся соединение имеет химический состав, соответствующий формуле $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{CaO}$.

$\cdot 2\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Молярное соотношение $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ в полученных соединениях колеблется незначительно и в среднем составляет 0,45—0,47 (опыты 1—4, табл. 1).

Таблица 1

Анализ исходных щелочно-кремнеземистых растворов				Условия опыта		Анализ осадков							
K_2O г/л	Na_2O г/л	SiO_2 г/л	молярное отношение $\text{K}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$	кол-во р-ра в л	кол-во изв. в г	SiO_2	R_2O_3	CaO	K_2O	Na_2O	H_2O при 400°С	ппп	сумма
—	251,88	74,89	—	1,80	159,70	33,57	0,41	40,15	—	15,72	4,30	5,11	99,26
125,93	174,42	68,27	0,48	1,80	152,50	32,43	0,20	40,44	сл.	15,95	2,63	6,81	98,46
168,95	146,10	59,75	0,76	1,80	128,50	32,47	0,18	39,93	—	15,31	4,51	5,99	98,39
218,50	146,59	63,56	1,23	1,47	112,30	33,15	1,05	39,52	0,27	15,35	1,89	7,12	98,35
294,50	56,49	63,68	3,43	1,47	109,3	38,27	0,82	42,24	0,20	0,23	14,47	3,54	99,77
299,69	55,56	66,07	3,55	1,12	5,60	42,12	1,03	42,56	0,12	—	7,93	5,27	99,03
356,32	25,10	65,70	9,34	1,47	115,5	41,15	0,31	48,05	0,43	0,07	5,17	3,77	98,95
382,10	—	65,98	—	0,12	9,4	42,76	0,81	44,17	—	0,09	4,85	6,70	99,38
390,08	—	64,68	—	1,47	112,4	39,30	0,26	44,85	0,40	0,25	10,10	4,32	99,48

Данные анализов осадков, полученных при 160, приводятся в таблице 1. Из нее видно, что при обескремнивании калий-натриевого щелочно-кремнеземистого раствора известью с молярным отношением окиси калия и окиси натрия до 1,23 образуется гидросиликат натрий-кальция. Окись калия в реакцию не входит и химически не связывается с полученным осадком. В осадке обнаруживается только весьма незначительное количество окиси калия, чем практически можно пренебречь.

Изменением модуля $\text{K}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ в щелочно-кремнеземистом растворе в сторону увеличения окиси калия (опыты № 5—9) резко меняется характер процесса обескремнивания: в процессе обескремнивания получается силикат кальция, в составе которого щелочной компонент количественно почти отсутствует (модуль $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ в исходном растворе доходит до 0,86, тогда как окись натрия связывается с окисью кремнезема в виде натриевого дикальций-дисиликата при модуле 0,46—0,47).

Из результатов поставленных опытов определенно видно, что в щелочно-кремнеземистом растворе замена окиси натрия до определенного модуля окисью калия ($\text{K}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}=1,23$) не влияет на ход процесса обескремнивания раствора в смысле прохождения процесса в сторону выделения $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

С образовавшимся силикатом кальция химически взаимодействует только окись натрия, т. е. в результате обескремнивания выше 120 образуется только натрий-дикальций гидродисиликат— $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. При увеличении модуля $\text{K}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ в исходном щелочно-кремнеземистом растворе ($\text{K}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}=3,43$ и выше) в процессе обескремнивания раствора получается только метасиликат кальция без содержания натриевой щелочи.

Были приготовлены калиево-натриево-щелочно-кремнеземистые растворы с разными молярными отношениями K_2O/Na_2O , т. е. = 4,57, 5,30 и 7,31; при этом сохранялась общая щелочность ~ 250 г/л по Na_2O .

Результаты анализов полученных осадков приведены в таблице 2.

Таблица 2

Анализ исходных щелочно-кремнеземистых растворов				Условия опыта				Анализ осадков						
K_2O г/л	Na_2O г/л	SiO_2 г/л	молярное отношение K_2O/Na_2O	к-во р-ра в мл	к-во известн. н.	макс. т. опыта	SiO_2	R_2O_3	CaO	K_2O	Na_2O	H_2O при 400°C	ппп	сумма
311,58	44,85	61,89	4,57	120	8,56	700	41,74	1,11	42,84	0,50	8,04	8,04	5,35	99,78
311,58	44,85	61,89	4,57	120	8,56	220	36,08	3,02	37,79	0,62	11,20	4,84	5,74	99,09
311,58	44,85	61,89	4,57	120	8,56	210	35,77	5,09	37,35	1,25	9,80	5,31	5,36	99,89
319,17	39,63	61,67	5,30	120	9,22	700	39,83	2,09	42,68	0,51	0,19	8,00	6,49	99,79
319,17	39,63	61,67	5,30	120	9,22	220	35,16	3,02	29,85	0,82	9,77	4,75	6,76	100,13
319,17	39,63	61,67	5,30	120	9,22	240	36,08	6,84	38,53	0,53	7,14	4,90	5,61	99,63
326,55	34,80	59,45	6,18	120	8,52	240	39,37	2,34	41,34	0,96	3,70	7,81	5,27	100,79
326,55	34,80	59,45	6,18	120	8,52	260	36,01	3,75	45,21	0,56	2,99	3,87	6,73	99,12
334,72	30,12	66,00	7,31	120	8,50	250	37,01	4,92	45,33	0,31	1,36	7,14	5,12	99,19

Как видно из нее, при обескремнивании щелочно-кремнеземистых растворов указанных составов известью с уменьшением содержания окиси натрия в исходном щелочно-кремнеземистом растворе (так, например, когда молярное отношение $K_2O/Na_2O=4,57$) в осадках содержание Na_2O увеличивается с повышением температуры процесса от 200 до 240°. Если в растворах одного и того же состава при 200° Na_2O в осадке составляет 0,22%, то при 220° — 11,20%, а при 240° — 9,7%. При составе раствора $K_2O/Na_2O=5,3$ в осадках содержание Na_2O соответственно с повышением температуры от 200 до 240° составляет 0,19 и 7,14%. При дальнейшем увеличении отношения K_2O/Na_2O до 6,18 и 7,13 содержание Na_2O в осадках при тех же температурных условиях уменьшается, а при 250° Na_2O уменьшается до 1,36%.

Как показали результаты проведенных опытов, во всех опытах этой серии окись калия не входит в реакцию с образовавшимся силикатом кальция и в осадках присутствует в очень малых количествах в виде примеси.

Результаты термографического и рентгенофазового анализов показывают, что те из осадков (см. табл. 2), которые в своем составе содержат менее 7,14% Na_2O , по своему составу сходны с чистым метасиликатом кальция (рис. 1) [1]. А те осадки, в которых содержание Na_2O более 7,14% по составу примерно соответствуют составу $Na_2O \cdot 2CaO \cdot 2SiO_2 \cdot nH_2O$ (рис. 2) [1].

Как известно, при обескремнивании натриевого щелочно-кремнеземистого раствора при 80° образуется метасиликат кальция. Независимо от модуля Na_2O/SiO_2 в исходном растворе полученный мета-

силикат кальция не содержит окиси натрия. Нас интересовал характер влияния окиси калия при 80° на полученный продукт в основном в смысле содержания в нем щелочи. Данные анализа полученных осадков при 80° приведены в таблице 3.

Таблица 3

Анализ щелочно-кремнеземистых растворов				Условия опыта		Анализ осадков						
K ₂ O г/л	Na ₂ O г/л	SiO ₂ г/л	молярное отношение K ₂ O/Na ₂ O	кол-во р-ра в л	кол-во известки в г	SiO ₂	R ₂ O ₃	CaO	H ₂ O при 400°С	ппп	сумма	SiO ₂ в фильтрате г/л
88,38	198,51	53,12	0,29	300	19,84	36,66	0,31	49,50	12,45	4,38	99,70	5,04
132,66	173,86	53,98	0,50	300	20,75	36,80	0,25	47,70	10,12	5,22	99,79	5,66
175,95	140,21	52,67	0,82	300	20,04	35,99	0,25	46,61	11,56	5,60	100,01	5,45
220,96	104,93	52,30	1,39	300	20,44	35,40	0,33	46,35	11,63	5,98	99,69	5,33
260,70	82,90	54,75	2,06	300	21,33	35,46	0,75	46,35	11,48	5,70	99,74	6,24
305,85	55,43	54,87	3,65	300	21,53	34,61	0,94	46,59	10,97	6,44	99,55	6,21

Как видно из нее, наличие окиси калия в щелочно-кремнеземистом растворе в интервале молярного отношения $K_2O/Na_2O=0,29-3,65$ не влияет на ход процесса обескремнивания щелочно-кремнеземистого раствора и в результате обескремнивания получается метасиликат кальция— $CaSiO_3 \cdot nH_2O$, т. е. тот же продукт, что и при обескремнивании натриевого кремнеземистого раствора. Излишек 8—10% в осадках CaO в сравнении с содержанием SiO₂ обусловлен прибавлением излишка CaO, который находится, по-видимому, в виде Ca(OH)₂ и CaCO₃. После процесса обескремнивания щелочно-кремнеземистого раствора при 80° в растворе остается около 5 г/л SiO₂. Полученный метасиликат кальция не содержит щелочи.

Для определения влияния концентрации калий-натриево-щелочно-кремнеземистого раствора на ход реакции обескремнивания были поставлены опыты также при температуре 160°, с разным молярным отношением $K_2O/Na_2O=1,86-13,70$.

Результаты опытов приведены в таблице 4.

Таблица 4

Анализ исходных щелочно-кремнеземистых растворов				Условия опыта		Анализ осадков							
K ₂ O г/л	Na ₂ O г/л	SiO ₂ г/л	молярное отношение K ₂ O/Na ₂ O	кол-во р-ра в л	кол-во известки в г	SiO ₂	R ₂ O ₃	CaO	K ₂ O	Na ₂ O	H ₂ O при 400°С	ппп	сумма
—	169,65	40,02	—	1,47	69,44	38,61	0,31	38,23	—	9,01	8,14	5,08	99,31
168,06	59,41	40,23	1,86	1,60	74,86	40,73	1,20	46,10	0,06	0,12	7,30	3,95	99,46
195,98	41,35	40,35	3,12	1,60	75,07	42,29	0,83	45,78	0,20	0,16	6,89	3,63	99,78
224,10	22,69	40,29	6,50	1,60	73,45	41,20	0,84	46,42	0,33	0,18	7,72	3,24	99,43
240,70	11,55	40,29	13,70	1,60	74,20	33,20	0,72	37,54	0,51	0,25	23,06	4,45	99,73
275,5	—	40,11	—	1,60	76,20	39,80	1,30	46,57	0,70	0,57	8,05	3,62	100,61

Из нее видно, что на ход реакции влияют как абсолютное количество окиси натрия в исходном щелочно-кремнеземистом растворе, так и общая щелочность исходного раствора. Так, при обескремнивании щелочно-кремнеземистого раствора общей щелочностью 260,4 г/л по Na_2O , с содержанием $\text{Na}_2\text{O}=116,59$ г/л и молярным отношением $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2=1,77$ (табл. 1, опыт 4) образуется натрий-кальций-силикат, отвечающий формуле $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. При обескремнивании раствора общей щелочностью по Na_2O 169,65 г/л, содержанием Na_2O 169,65 г/л и молярным отношением $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ 4,10 в растворе при той же температуре обескремнивания—160° образуется соединение, в составе которого содержание окиси натрия в два раза меньше, чем в осадке опыта 4 (табл. 1). В дальнейшем, при постоянной щелочности 169—170 г/л по Na_2O и различных количествах Na_2O и K_2O (с таким расчетом, чтобы их молярное соотношение для раствора равнялось бы 1,86—13,7) при одних и тех же температурах, получается только метасиликат кальция, в котором количество щелочи незначительно.

Для опытов второй серии, т. е. с целью выяснения влияния повышения температуры процесса на ход реакции обескремнивания калиево-натриевого щелочно-кремнеземистого раствора известью, были поставлены опыты при температурах 120, 160, 200 и 240°.

Данные анализов полученных осадков приведены в таблице 5.

Таблица 5

А н а л и з о с а д к о в								
SiO_2	R_2O_2	CaO	K_2O	Na_2O	H_2O при 400°С	ппп	сумма	Т. в °С
40,40	1,29	42,99	0,12	—	9,56	5,46	99,86	120
42,42	1,03	42,56	0,12	—	7,93	5,27	99,03	160
33,72	2,76	38,28	0,27	13,76	2,57	7,43	98,79	200
34,34	4,69	37,71	0,27	12,88	2,27	6,82	98,98	240

Как видно из нее, при обескремнивании калиево-натриевого щелочно-кремнеземистого раствора с модулем $\text{K}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}=3,55$ при температурах 120 и 160° образуется свободный от щелочей метасиликат кальция. При температуре 200° и выше окись натрия химически связывается с силикатом кальция.

При медленном повышении температуры автоклава до 160° пульпа бывает в состоянии жидковатой суспензии. При 160° пульпа загустевает, превращаясь в мазеобразную массу. При 200° полученная густая масса снова сжижается, превращаясь в жидковатую суспензию. В одно и то же время протекает процесс химического связывания окиси натрия с уже образовавшимся при более низких температурах метасиликатом кальция. Несмотря на то, что во взятых щелочно-кремнеземистых растворах содержание Na_2O вполне достаточно для образования $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, этого не происходит, и при 120, 160° образуется CaSiO_3 , а при 200 и 240° Na_2O входит в со-

став осадка и содержание щелочи в них доходит до 12—14%. Эти данные подтверждаются термографическим и рентгенофазовым анализом.

В ы в о д ы

1. Изучение обескремнивания натриево-калиевых щелочно-кремнеземистых растворов известью или известковым молоком показало, что:

а) Независимо от соотношения K_2O/Na_2O в исходном растворе и температуры опыта полученные осадки (метасиликат кальция и натриево-гидродикальций дисиликат) не содержат окиси кадмия.

б) При низких температурах (до 120°) полученный метасиликат кальция не содержит окиси натрия, а выше 120° идет образование $Na_2O \cdot 2CaO \cdot 2SiO_2 \cdot nH_2O$.

2. Полученные осадки изучены химическим, кристаллооптическим, рентгенографическим и термографическим методами.

Институт химии
Совнархоза АрмССР

Поступило 1 II 1961

Մ. Գ. Մանվելյան, Յ. Ա. Այրապետյան և Վ. Դ. Գալստյան

ԿԱԼՑԻՈՒՄԻ ՄԵՏԱՍԻԼԻԿԱՏԻ ՍՏԱՑՈՒՄԸ

Հաղորդում III: Կալցիումի մետասիլիկատի ստացումը, ճատրիում կալիումական սիլիկատային հիմնային լուծույրները կրով սիլիկատրկվելիս

Ա մ ֆ ո Վ ի ո շ մ

Ներկա աշխատանքում ցույց է տրված, որ սիլիկահողի նատրիում-կալիումական հիմնային լուծույթները կրով կամ կրակաթով սիլիկատրկվելիս, $80—240^\circ\text{C}$ ջերմաստիճանային ինտերվալում, ստացված կալցիումի մետասիլիկատը և $Na_2O \cdot 2CaO \cdot 2SiO_2 \cdot nH_2O$ միացութիւնները իրենց մեջ K_2O չեն պարունակում: Յածր ջերմաստիճաններում (մինչև 120°) ստացված կալցիումի մետասիլիկատը նատրիումի օքսիդ նույնպես չի պարունակում: 120° -ից բարձր ջերմաստիճաններում առաջանում է $Na_2O \cdot 2CaO \cdot 2SiO_2 \cdot nH_2O$ միացութիւնը:

Ստացված նստվածքները ուսումնասիրված են քիմիական, բյուրեղօպտիկական, ռենտգենաֆազային և թիմոգրաֆիկական 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 14, 15, 113 (1961).