

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

## Изучение системы $\text{Na}_2\text{SiO}_3 - \text{Ca}(\text{OH})_2 - \text{H}_2\text{O}$ при 25 С и условий адсорбции едкого натра на осадке метасиликата кальция

Для выяснения условий образования метасиликата кальция из разбавленных растворов, содержащих метасиликат натрия, нами была изучена при 25 система  $\text{Na}_2\text{SiO}_3 - \text{Ca}(\text{OH})_2 - \text{H}_2\text{O}$  методами физико-химического анализа—растворимости, измерения электропроводности, вязкости и измерения кажущегося объема осадков. Были также исследованы условия адсорбции натриевой щелочи на получающемся осадке метасиликата кальция. Указанная система в литературе не описана. Краткий обзор по получению метасиликата кальция был приведен ранее [1].

### Методика эксперимента

В качестве исходных продуктов для изучения системы  $\text{Na}_2\text{SiO}_3 - \text{Ca}(\text{OH})_2 - \text{H}_2\text{O}$  были взяты растворы метасиликата натрия, содержащего 122,9 г/л  $\text{SiO}_2$ , и насыщенного известкового молока.

Для проведения опытов в мерную 250 мл колбу вводилась 1 мл концентрированного раствора метасиликата натрия и возрастающее от опыта к опыту количество известкового молока; смесь доводилась до метки дистиллированной водой и после перемешивания переносилась в ампулу, которая запаивалась и устанавливалась в воздушном термостате до установления равновесия, которое происходило за 1 час. После этого ампула вынималась из термостата, отпаивалась, и фильтрованием жидкая фаза отделялась от осадка. В фильтрате определялось содержание  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{SiO}_2$  и  $\text{CaO}$ .

Состав осадка рассчитывался по разнице между концентрациями исходной смеси и фильтрата. Определение  $\text{CaO}$  и  $\text{Na}_2\text{O}$  производилось комплексометрическим и объемным титрованием, а определение  $\text{SiO}_2$ —колориметрически—по желтому комплексу с молибдатом аммония, производилось также измерение электропроводности и вязкости растворов.

В таблице 1 приведены результаты анализов исходных смесей и полученных фильтратов, а также составы выпавших осадков. Из данных таблицы видно, что по мере повышения соотношения  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$  в исходной смеси от 0,2 до 0,5 происходит уменьшение количества кремнезема в растворе и образование осадка с переменным составом (по  $\text{CaO}$ ). При дальнейшем изменении соотношения окиси кальция к

Исходная смесь

CaO в виде насыщ. р-ра Ca(OH) <sub>2</sub>			SiO <sub>2</sub> в виде р-ра Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>			отнош. CaO/SiO <sub>2</sub> в молях
в мл	в г	в молях	в мл	в г	в молях	
20	0,0225	0,0040178	1	0,1229	0,0020581	0,2
40	0,0450	0,008033	1	0,1229	0,0020581	0,4
50	0,0563	0,0010053	1	0,1229	0,0020581	0,5
60	0,0675	0,0012053	1	0,1229	0,0020581	0,6
80	0,090	0,0016071	1	0,1229	0,0020581	0,8
100	0,1125	0,0020077	1	0,1229	0,0020581	1,0
120	0,135	0,00242836	1	0,1229	0,0020581	1,2
140	0,1575	0,0028128	1	0,1229	0,0020581	1,4
150	0,1636	0,0030107	1	0,1229	0,0020581	1,5
160	0,180	0,0032143	1	0,1229	0,0020581	1,6
180	0,2025	0,0036161	1	0,1229	0,0020581	1,8

Таблица 1

Фильтрат				Осадок				Отнош. CaO/SiO <sub>2</sub> в молях
CaO		SiO <sub>2</sub>		CaO		SiO <sub>2</sub>		
в г	в молях	в г	в молях	в г	в молях	в г	в молях	
0,00385	0,00006875	0,0792	0,00132	0,01249	0,0002195	0,0437	0,0007283	0,02
0,00525	0,00009375	0,0997	0,001658	0,03359	0,0005998	0,0822	0,001370	0,4375
0,00420	0,000075	0,0555	0,0009167	0,04589	0,0008195	0,0679	0,001132	0,7241
0,00265	0,00004732	0,0475	0,0009717	0,05869	0,001048	0,0754	0,001257	0,8339
0,0028	0,000050	0,0231	0,000385	0,03104	0,001417	0,0998	0,001663	0,8700
0,0042	0,0000750	0,0236	0,000396	0,10214	0,001824	0,0992	0,001653	1,1040
0,0238	0,000325	0,0244	0,000406	0,10504	0,001876	0,0986	0,001643	1,1420
0,0280	0,000500	0,0075	0,000125	0,12334	0,002203	0,1150	0,001923	1,1452
0,03083	0,00055015	0,00214	0,000357	0,13174	0,002353	0,12076	0,002013	1,1689
0,04505	0,0008045	0,00221	0,000361	0,12879	0,00230	0,12069	0,002011	1,1434
0,0441	0,001145	0,00179	0,000298	0,13224	0,002361	0,12111	0,002019	1,1699
0,08143	0,001454	0,00165	0,000263	0,13741	0,002454	0,12129	0,002022	1,2138
0,1005	0,001797	0,00143	0,000283	0,14084	0,002515	0,121172	0,002020	1,2453
0,12995	0,002321	0,00179	0,000298	0,14404	0,002572	0,121114	0,002019	1,2742

кремнезему от 0,5 до 1,0 состав получающегося осадка приближается к единице. Метасиликат кальция получается в случае, если соотношение исходных компонентов равно 0,95. При изменении соотношения исходных компонентов от 1,0 до 2,5 соотношение окиси кальция к кремнезему в осадке изменяется незначительно, оставаясь в пределах 1,1—1,27.

Электропроводность растворов измерялась по мостовой схеме компенсационным методом.

Из рисунка 1 и таблицы 2 видно, что с увеличением соотношения  $\text{CaO/SiO}_2$  в исходной смеси от 0,2 до 1,0 электропроводность растворов линейно растет. При изменении соотношения окиси кальция к кремнезему от 1,0 до 1,4 она продолжает расти, но в точках 1,0 и 1,4 меняет направление. Далее,

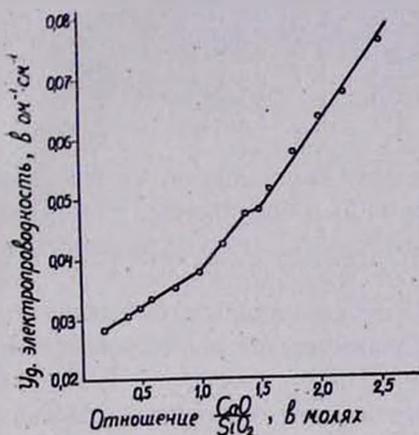


Рис. 1.

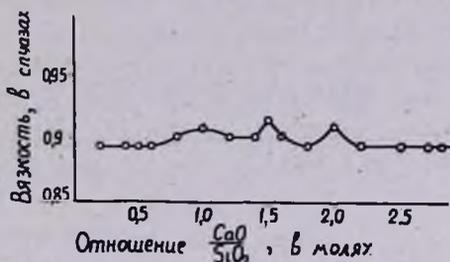


Рис. 2.

при  $\text{CaO/SiO}_2=1,4$  до 2,5 электропроводность продолжает линейно увеличиваться.

Вязкость растворов измерялась в капиллярном вискозиметре типа ВК системы Тинкевича, установленном в водяном термостате, при  $25 \pm 0,1^\circ$ . Калибровка вискозиметра производилась дистиллированной водой.

Вязкость растворов рассчитывалась из выражения  $M=0,06345 \cdot \tau$ , где 0,06345 константа сосуда, рассчитанная по воде.

Из таблицы 2 и рисунка 2 видно, что с увеличением соотношения  $\text{CaO/SiO}_2$  от 0,2 до 1,0 вязкость растворов увеличивается, достигая некоторой величины, а при дальнейшем возрастании этого соотношения от 0,1 до 1,5—уменьшается и потом снова увеличивается, достигая максимальной величины, а далее, при изменении соотношения от 1,5 до 2,5, вновь проходит максимум при соотношении исходных компонентов, равном 2,0.

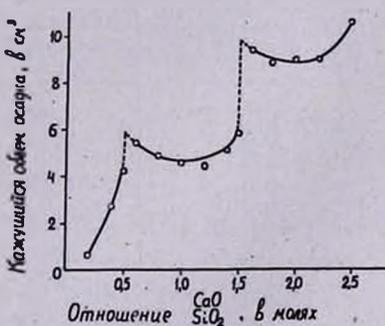


Рис. 3.

Таблица 2

Исходное отношение $\text{CaO}/\text{SiO}_2$	Состав фильтрата в г/л		Сопротивление в ом·см	Электропроводность в $\text{ом}^{-1} \text{см}^{-1}$	Вязкость в сантипуазах
	CaO	$\text{SiO}_2$			
0,2	0,01440	0,3168	1270	0,002837	0,894
0,4	0,02100	0,3988	1170	0,003079	0,894
0,5	0,01680	0,2200	1130	0,003188	0,894
0,6	0,01140	0,1900	1074	0,003354	0,894
0,8	0,01120	0,0924	1020	0,003532	0,901
1,0	0,06180	0,0944	950	0,0087929	0,908
1,2	0,0952	0,0976	850	0,0042389	0,901
1,4	0,01680	0,0800	760	0,0047409	0,901
1,5	0,12332	0,00856	750	0,004804	0,914
1,6	0,18020	0,00834	688,5	0,005151	0,901
1,8	0,2564	0,00716	627,7	0,0057401	0,894
2,0	0,32572	0,00644	586	0,006148	0,908
2,2	0,4020	0,00572	532,4	0,0067676	0,894
2,49	0,51980	0,00716	481	0,0074908	0,894

При изменении соотношения между компонентами в исходном растворе, когда образуются малорастворимые соединения, изменяется количество образующегося осадка, что можно наблюдать визуально. При графическом изображении величины кажущегося объема осадков, в зависимости от состава исходной смеси, получается диаграмма состав—свойство, на которой при образовании новых соединений могут получаться перегибы.

Для измерения кажущегося объема осадков в градуированные цилиндры емкостью 25 мл вводился исходный раствор метасиликата натрия в количестве 0,1 мл и все возрастающее от опыта к опыту количество раствора насыщенного известкового молока, содержимое цилиндров доводилось дистиллированной водой до 25 мл. После этого смесь перемешивалась в течение 30 минут, цилиндры быстро стави-

Таблица 3

Исходное отношение $\text{CaO}/\text{SiO}_2$ в молях	кажущийся объем осадков в $\text{см}^3$
0,2	0,642
0,4	2,725
0,5	4,22
0,6	5,445
0,8	4,92
1,0	4,73
1,2	4,46
1,4	5,14
1,5	5,86
1,6	9,035
1,8	8,95
2,0	9,21
2,2	9,25
2,49	10,75

лись в штатив, и производился отсчет объема осадков через определенное время. Результаты опытов наносились на график, в котором ординатой служил кажущийся объем осадков, а абсциссой—соотношение  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$  в исходной смеси в молях.

Из рисунков 3 и 4 и таблицы 3 видно, что с повышением отношения исходных компонентов от 0,5 до 1,0 кажущийся объем осадков несколько уменьшается, достигая минимума в точке, соответствующей  $\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 1,0$ . В дальнейшем объем осадка

увеличивается до отношения  $\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 1,5$ , а затем, проходя второй минимум, расположенный выше первого, снова увеличивается при отношении исходных компонентов от 2,0 до 2,5.

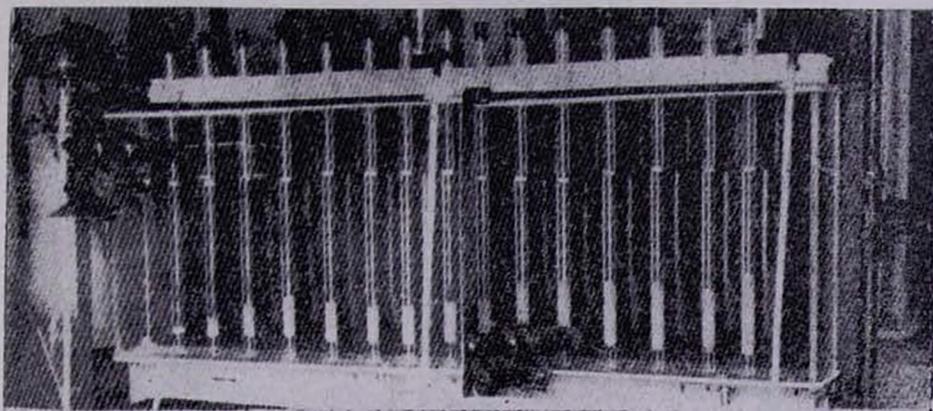


Рис. 4.

#### Адсорбция едкого натра на осадке метасиликата кальция

При образовании осадка метасиликата кальция из известкового молока и раствора метасиликата натрия происходит адсорбция щелочи из раствора на поверхности  $\text{CaSiO}_3$ .

Для выяснения условий минимальной адсорбции едкого натра в случае, если получающийся осадок имеет  $\text{CaO}/\text{SiO}_2=1,0$ , нами были поставлены опыты с разным количеством свободного едкого натра в растворе. Для этого к исходной смеси добавлялось заранее рассчитанное количество фиксаля 0,2 н.  $\text{NaOH}$  (0,155 и 0,310 г  $\text{Na}_2\text{O}$ ), смесь доводилась дистиллированной водой до 250 мл, переносилась в ампулу, запаивалась и выдерживалась при перемешивании в термостате в течение часа, после чего в фильтрате определялось содержание  $\text{Na}_2\text{O}$  титрованием 0,1 н.  $\text{HCl}$  в присутствии индикатора метилоранжа.

Из данных таблицы 4 следует, что при 25° (серия 1), при одной и той же температуре, увеличение содержания свободной щелочи не влияет на величину адсорбции. При повышении температуры адсорбция едкого натра на поверхности метасиликата кальция сначала увеличивается и достигает максимума при 50°, а затем с ростом температуры до 65° уменьшается, достигая минимальной величины при 25°. Дальнейшее повышение температуры с 65 до 80° не влияет на адсорбцию едкого натра на осадке метасиликата кальция. Однако возрастание температуры выше 80°, например до 90°, заметно увеличивает количество адсорбционного едкого натра. Так, если при 80° адсорбция составляет 0,0258 г  $\text{Na}_2\text{O}$ /1 г  $\text{CaSiO}_3$  или ~0,05 молей  $\text{Na}_2\text{O}$  на каждый моль метасиликата кальция, то при 90° она соответственно равна 0,039 г  $\text{Na}_2\text{O}$  или 0,073 моля  $\text{Na}_2\text{O}$  на моль  $\text{CaSiO}_3$ .

Таблица 4

№ серии	№ оп.	Т. в С	Количество свобод. $\text{Na}_2\text{O}$ , добавл. к исх. смеси, в %	Величина общего адсорбированного $\text{Na}_2\text{O}$ в %	Адсорбция $\text{Na}_2\text{O}$ на 1 г сухого $\text{CaSiO}_3$	Адсорбция $\text{Na}_2\text{O}$ в молях на 1 моль сухого $\text{CaSiO}_3$
I	1	25	0,155	0,0077	0,025846	0,0484
	2		0,310	0,0077	0,025846	0,0484
	3		—	—	—	—
II	1	40	—	0,0116	0,038970	0,0729
	2		0,155	—	—	—
	3		—	—	—	—
III	1	50	0	0,00385	0,012927	0,0236
	2		0,155	0,0155	0,052061	0,0978
	3		0,310	0,0155	0,052061	0,0978
IV	1	58	—	—	—	—
	2		0,155	0,0116	0,038970	0,0729
	3		—	—	—	—
V	1	65	0	0,00385	0,012927	0,0236
	2		0,155	0,0077	0,025846	0,0484
	3		0,310	0,0077	0,025846	0,0484
VI	1	80	0	0,00885	0,012927	0,0236
	2		0,155	0,0077	0,025846	0,0494
	3		0,310	0,0077	0,025846	0,484
VII	1	90	0	0,00385	0,012927	0,0236
	2		0,155	0,0116	0,088970	0,0729
	3		0,310	0,0116	0,038970	0,0729

## Обсуждение результатов

На рисунке 5 совмещены данные, полученные по измерению электропроводности и вязкости растворов, а также кажущегося объема осадков при изменении соотношения окиси кальция к кремнезему в исходной смеси.

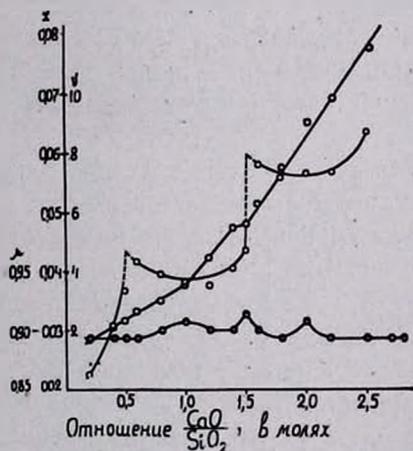
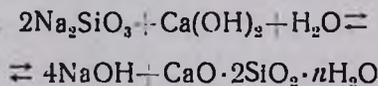


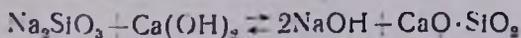
Рис. 5.

На кривой изменения кажущегося объема осадков при  $\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 0,5$  замечается изменение направления кривой, из чего можно заключить, что возможно протекание следующей реакции:



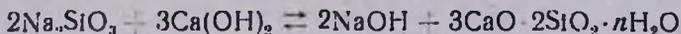
В то же время из табличных данных видно, что при соотношении  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$  от 0,2 до 0,5 в осадке содержание кальция несколько завышенное.

При отношении  $\text{CaO}/\text{SiO}_2 > 0,5$  начинается выделение новой твердой фазы — метасиликата кальция по уравнению:



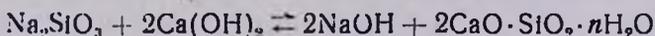
Метасиликат кальция образуется при соотношении компонентов в исходной смеси от 0,5 до 1,0. Осадок при этом состоит из смеси  $\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ . Точка, соответствующая отношению  $\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 1,0$ , характеризуется перегибом на кривой электропроводности (изменением направления на кривой), небольшим максимумом на кривой вязкости растворов и минимумом объема осадка на кривой изменения кажущегося объема осадков.

В интервале отношений  $\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 1,0-1,5$ , вероятно, имеет место образование силиката кальция— $3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  по реакции:



Осадок при этом состоит из смеси метасиликата кальция и указанного силиката кальция. В точке, имеющей отношение  $\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 1,4$ , на кривой электропроводности имеется перегиб, который нами пока не может быть объяснен. Полное образование вышеуказанного силиката по реакции характеризуется перегибом на кривой электропроводности, максимумом на кривой изменения кажущегося объема осадков и небольшим максимумом вязкости.

При отношении исходных компонентов от 1,5 до 2,0 мы предполагаем вероятность образования дикальциевого силиката:



Осадок на этом участке состоит из смеси  $3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  и  $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ . Конец образования  $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  характеризуется минимумом объема осадков на кривой кажущегося объема осадков и небольшим максимумом на кривой вязкости.

Таким образом, возможно, что при изменении отношения исходных компонентов от 1,0 до 2,5 образуются силикаты  $3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  и  $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ . Данные же анализов дают изменение отношения  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$  в осадке от 1,0 до 1,27, т. е. заниженное содержание окиси кальция в осадке. По-видимому, этот факт имеет место из-за частичного гидролиза силикатов, при котором ионы кальция переходят в раствор, что уменьшает их количество в осадке.

Из всех силикатов самым компактным, имеющим наименьший объем осадка, является метасиликат кальция, и для получения чистого осадка его (т. е.  $\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 1,0$ ) отношение  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$  в исходной смеси должно быть равным 0,95. При наличии в растворе свободной щелочи осадок метасиликата кальция адсорбирует из раствора едкий натр. Причем нужно заметить, что выше определенной концентрации  $\text{Na}_2\text{O}$  в растворе увеличение свободной щелочи не влияет на величину адсорбции. Из данных таблицы 4 видно, что повышение температуры от 25 до 50° увеличивает адсорбцию  $\text{Na}_2\text{O}$ , а повышение от 50 до 80° уменьшает ее. Дальнейшее повышение температуры от 80 до 90° вдвое увеличивает количество адсорбированной на осадке щелочи и

это объясняется тем, что выше 90 идет частичное образование соединения  $2\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ .

Минимальная величина адсорбции составляет  $\sim 0,026$  г  $\text{Na}_2\text{O}$  или 0,05 моля его на 1 моль образующегося метасиликата кальция.

### В ы в о д ы

1. Изучена система  $\text{Na}_2\text{SiO}_3\text{—Ca(OH)}_2\text{—H}_2\text{O}$  методами растворимости, электропроводности, вязкости, измерения кажущегося объема осадков при 25. Установлено, что:

а) в интервале отношений  $\text{CaO/SiO}_2=0,5\text{—}1,0$  образуется метасиликат кальция;

б) для получения осадка метасиликата кальция с  $\text{CaO/SiO}_2$ , максимально близким к единице, нужно отношение исходных компонентов брать равным 0,95, т. е. дать некоторый избыток метасиликата натрия.

2. Исследована адсорбция едкого натра на поверхности осадка метасиликата кальция при разном содержании свободной щелочи. Показано, что:

а) увеличение концентрации свободного едкого натра в растворе выше определенной величины не влияет на степень адсорбции;

б) для получения осадка метасиликата кальция, содержащего минимальное количество адсорбированного едкого натра, синтез метасиликата кальция следует проводить в интервале температур 65—80. При этом минимальная адсорбция составляет около 0,026 г на каждый грамм сухого  $\text{CaSiO}_3$  или 0,05 моля на каждый моль метасиликата кальция.

Институт химии  
Совнархоза АрмССР

Поступило 4 V 1961

Մ. Գ. Մանվելյան, Հ. Գ. Բաբայան, Ս. Վ. Գևորգյան, Դ. Գ. Առլանյան,  
Վ. Ց. Կարապետյան

25 C-ՈՒՄ  $\text{Na}_2\text{SiO}_3\text{—Ca(OH)}_2\text{—H}_2\text{O}$  ՍԻՍՏԵՄԻ ԵՎ ԿԱԼՑԻՈՒՄԻ  
ՄԵՏԱՍԻԼԻԿԱՏԻ ՆՍՏՎԱԾՔԻ ՎՐԱ ԿԾՈՒ ՆԱՏՐԻՈՒՄԻ ԱԴՍՈՐԲՑԻԱՅԻ  
ՊԱՅՄԱՆՆԵՐԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒՅՑՈՒՆԸ

Ա մ փ ո փ ու մ

Ուսումնասիրված է  $\text{Na}_2\text{SiO}_3\text{—Ca(OH)}_2\text{—H}_2\text{O}$  սիստեմը 25 C-ում ֆիզիկաքիմիական անալիզի մեթոդներով՝ լուծելիությամբ էլեկտրահաղորդականությամբ ու մածուցիկություն չափումներով, ինչպես և նստվածքների թվացող ծավալների չափմամբ:

Հաստատված է, որ ելալին խառնուրդում  $\text{CaO/SiO}_2$  հարաբերության փոփոխման դեպքում տեղի է ունենում կալցիումի տարբեր հիդրոսիլիկատների գոլացում: Ընդ որում  $\text{CaO/SiO}_2$  հարաբերությունների 0,5—1,0 ինտերվալում

գոյանում է կալցիումի մետասիլիկատ: Որպեսզի վերջինիս նստվածքում  $\text{CaO/SiO}_2$ -ի հարաբերության արժեքը լինի առավել մոտ 1-ի, ելալին կոմպոնենտների հարաբերությունը պետք է լինի 0,95: Ներկա աշխատանքում պարզված են կալցիումի մետասիլիկատի մակերեսի վրա գոյացող կծու նստրիումի նվազագույն ադսորբցման պայմանները:

Ցուլց է տրված, որ ազատ հիմքի կոնցենտրացիայի մեծացումը որոշակի սահմանից բարձր չի ազդում ադսորբցման աստիճանի վրա:

Որպեսզի կալցիումի մետասիլիկատի նստվածքը հնարավորին չափ քիչ պարունակի ադսորբցված նատրիումի հիդրօքսիդ, կալցիումի մետասիլիկատի սինթեզը պետք է կատարվի 65—80 C ջերմաստիճանային ինտերվալում: Այդ պայմանում ադսորբցման նվազագույն քանակը կազմում է մոտավորապես 0,05 մոլ  $\text{N}_2(\text{g})$  յուրաքանչյուր գոյացող  $\text{CaSiO}_3$ -ի մոլի պիմաց:

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. М. Г. Минвелын, Г. Г. Бабаян, С. В. Геворкян, Д. Г. Аслян, Изв. АН АрмССР, ХН 13, 235 (1961).
2. М. Г. Минвелын, А. А. Айрапетян, В. Д. Галстян, Изв. АН АрмССР, ХН 14, 15 (1961).