

Г. Г. Бабаян, Э. А. Саямян, А. П. Гюнашян, Э. Б. Оганесян и  
С. С. Восканян

## Исследование растворимости в системе $K_2SiO_3-K_2CO_3-H_2O$ при 0 и 20°C

В результате обменной реакции между поташом и метасиликатом кальция были получены растворы, содержащие метасиликат и карбонат калия. В ранее проведенных нами исследованиях [1, 2, 3, 4] были выяснены некоторые вопросы поведения и условия выделения второго компонента из калиевых силикатных растворов. Представляет интерес выяснить возможность максимального выделения поташа с целью получения свободного от поташа метасиликата калия.

В литературе данные по растворимости системы  $K_2SiO_3-K_2CO_3-H_2O$  отсутствуют.

### Экспериментальная часть

Изучение диаграммы растворимости системы  $K_2SiO_3-K_2CO_3-H_2O$  при 0 и 20° производилось методом установления равновесия исходного пересыщенного раствора в термостате при постоянных температурах 0 и 20°. Исходными веществами были карбонат калия марки „XЧ“, едкий кали и кремневая кислота.

Время установления равновесия определялось путем систематического аналитического контроля за составом жидкой фазы; растворы выдерживались в среднем от 4 часов до 10 дней, контрольные образцы более месяца. Осуществлялось непрерывное перемешивание при 20° и периодическое при 0°. После отделения фильтрата от осадка производился их анализ. Состав твердой фазы устанавливался методом „остатков“ Шрейнемакерса. Твердая фаза исследовалась на пирометре Курнакова. При помощи полученных данных были построены изотермы растворимости системы  $K_2SiO_3-K_2CO_3-H_2O$  при 0 и 20°. Изотерма растворимости при 0° (табл. 1, рис. 1) характеризуется наличием одного поля кристаллизации, отвечающего выделению поташа, содержащего 1,5 молекулы воды. Увеличение концентрации силиката калия приводит к выделению поташа: так, например, если растворимость  $K_2CO_3$  при 0° составляет 51,9%, то при содержании  $K_2SiO_3$ , равном 55%, растворенное количество  $K_2CO_3$  уменьшается до 3,2%, т. е. на 93,9%. Таким образом, повышение концентрации силиката калия отрицательно влияет на растворимость  $K_2CO_3 \cdot 1,5H_2O$ , и содержание его в растворе значительно уменьшается.

Таблица 1

Система  $K_2SiO_3-K_2CO_3-H_2O$  при  $0^\circ$ 

№ п/п	Фильтрат в %		Осадок в %		Влажность по разн. в %	Состав твердой фазы
	$K_2SiO_3$	$K_2CO_3$	$K_2SiO_3$	$K_2CO_3$		
1	5,4	46,5	19,2	44,7	36,1	$K_2CO_3 \cdot 1,5H_2O$
2	9,0	44,5	17,9	52,61	29,49	.
3	12,0	39,2	10,2	63,6	26,2	.
4	18,65	33,0	2,56	87,5	10,0	.
5	20,99	31,62	5,6	67,43	22,85	.
6	22,0	29,65	3,86	71,1	25,04	.
7	22,5	28,6	5,6	71,55	27,87	.
8	26,7	25,4	7,65	68,0	24,35	.
9	26,41	24,77	7,4	70,06	22,54	.
10	32,0	21,2	6,0	72,2	21,8	.
11	55,0	3,2	22,0	51,96	26,4	.

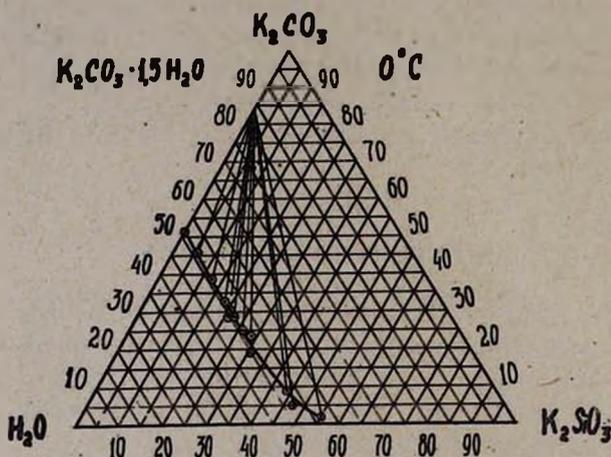


Рис. 1.

Как уже было показано [3, 4], метасиликат калия не удалось осадить из растворов, содержащих  $Na_2SiO_3$ ; аналогичная картина наблюдается и в этой системе: при этих условиях  $K_2SiO_3$  не выделяется из раствора, в связи с чем при достижении концентрации  $K_2CO_3$  в 3,2% кристаллизация прекращается. Поле, отвечающее кристаллизации  $K_2SiO_3$ , отсутствует.

Равновесная кривая (табл. 2, рис. 2), полученная для изотермы  $20^\circ$ , проходит параллельно равновесной кривой, полученной для  $0^\circ$ , с тем отличием, что она несколько сдвинута к углу  $K_2CO_3$ . Поле, отвечающее выделению силиката калия, как и на изотерме  $0^\circ$ , отсутствует. Следует указать на небольшое изменение растворимости поташа в зависимости от температуры: так, если взять конечные составы на кривых равновесия, то при  $0^\circ$  имеем 3,2%, а при  $20^\circ$  — 4,18%. В пределах концентраций 0,66—7,83%  $K_2SiO_3$  (изотерма  $20^\circ$ ) полученный осадок растворяется в воде частично, и при построении кривой по Шрейнемакерсу происходит отклонение от общей закономерности.

Таблица 2

Система  $K_2SiO_3-K_2CO_3-H_2O$  при 20°

№	Фильтрат в %		О с а д о к в %				Состав твердой фазы
	$K_2SiO_3$	$K_2CO_3$	$K_2SiO_3$	$K_2CO_3$	влажность по анал.	влажность по разн.	
1	2,71	51,01	0,87	62,05	—	37,08	$K_2CO_3 \cdot 1,5H_2O$
2	13,8	39,63	2,38	75,82	21,5	27,80	·
3	15,87	37,07	1,82	79,0	19,5	19,18	·
4	20,96	33,10	3,80	76,18	20,6	20,02	·
5	23,37	31,35	3,86	73,97	20,9	22,17	·
6	27,10	27,80	4,97	73,25	21,05	21,78	·
7	30,4	24,3	5,73	70,8	21,4	23,47	·
8	38,0	18,0	11,77	64,25	23,2	23,98	·
9	41,7	18,5	12,04	63,26	24,4	24,70	·
10	49,66	7,98	14,56	59,78	21,5	25,66	·
11	50,17	8,26	17,94	59,35	22,9	22,71	·
12	52,45	5,70	15,08	60,8	22,9	24,12	·
13	54,78	4,18	18,80	59,51	23,4	21,69	·

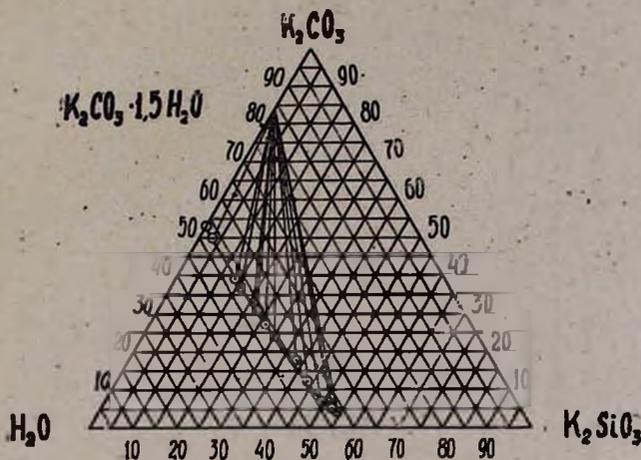


Рис. 2.

Один из нерастворимых осадков был подвергнут анализу путем спекания его с содой. Разложение и анализ спека дает содержание  $K_2SiO_3-17\%$ ,  $K_2CO_3-12,8\%$  и влажность  $74,7\%$ .

С целью определения возможности выделения поташа из силикатных растворов калия при различных температурах были исследованы пересыщенные растворы с исходными отношениями  $K_2CO_3/K_2SiO_3=9:1$ ,  $7:3$ ,  $1:1$ ,  $3:7$  и  $1:9$ . Раствор в количестве примерно 0,5 л устанавливался в водяной термостат, где поддерживалась температура 20, 40, 60 и 80° с точностью  $\pm 2^\circ$ .

Для растворов с исходным отношением  $K_2CO_3/K_2SiO_3=9:1$  наблюдается увеличение содержания  $K_2CO_3$  в растворе в интервале температур 20—80° на 155,25 г (табл. 3, рис. 3), соответственно происходит уменьшение содержания  $K_2SiO_3$  с 115,0 до 139,52 г/л, плотность растворов меняется закономерно. При отношении в исходном растворе

Таблица 3

Равновесные данные кристаллизации поташа системы  $K_2CO_3-K_2SiO_3-H_2O$   
при  $K_2CO_3/K_2SiO_3=9:1$

№№ опытов	Исходный раствор в г			Температура кристаллизации в °С	Продолжительность кристаллизации в часах	Количество осадка в г	Количество фильтрата в мл	Плотность фильтрата	Анализ осадка в %			Анализ фильтрата в г/л	
	$K_2CO_3$	$K_2SiO_3$	$H_2O$						$K_2CO_3$	$K_2SiO_3$	влажность	$K_2CO_3$	$K_2SiO_3$
1	484	64	280	20	4	305	330	1,570	76,80	1,22	20,80	654,75	139,52
2	470	63	280	40	4	239	350	1,590	76,90	1,20	21,90	770,0	134,01
3	470	63	280	60	4	215	360	1,595	75,28	3,03	21,19	784,87	115,84
4	484	63	280	80	4	140	400	1,603	79,34	0,36	20,0	810,0	115,0

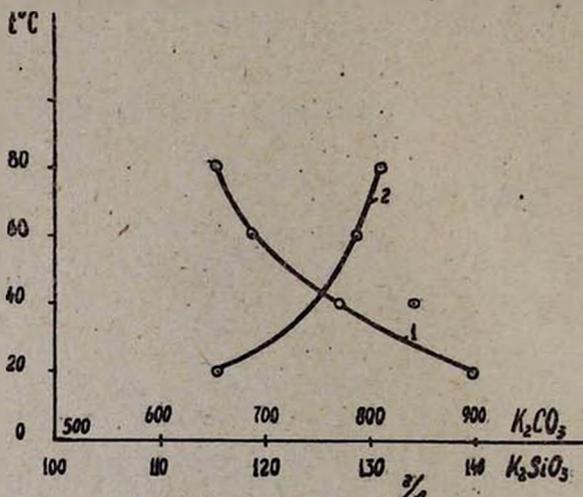


Рис. 3.

$K_2CO_3/K_2SiO_3=7:3$  (табл. 4, рис. 4) количество выделившегося  $K_2CO_3$  в интервале температур 20—80° несколько уменьшается (129,24 г). Кристаллизация идет однако нормально, и, как в первом случае, происходит осаждение поташа с содержанием воды, равным 1,5 молям.

Таблица 4

Равновесные данные кристаллизации поташа системы  $K_2CO_3-K_2SiO_3-H_2O$   
при  $K_2CO_3/K_2SiO_3=7:3$

№№ опытов	Исходный раствор в г			Температура кристаллизации в °С	Продолжительность кристаллизации в часах	Количество осадка в г	Количество фильтрата в мл	Плотность фильтрата	Анализ осадка в %			Анализ фильтрата в г/л	
	$K_2CO_3$	$K_2SiO_3$	$H_2O$						$K_2CO_3$	$K_2SiO_3$	влажность	$K_2CO_3$	$K_2SiO_3$
1	360	180	220	20	4	289	285	1,625	73,80	5,19	20,95	448,3	436,48
2	360	180	220	40	4	223	320	1,633	72,23	5,65	21,00	485,0	398,3
3	360	177	220	60	4	224	315	1,634	74,61	3,58	20,50	503,8	387,48
4	360	180	220	80	4	186	350	1,660	75,80	2,94	19,57	577,54	376,57

Равновесные данные кристаллизации поташа из растворов с исходным отношением  $K_2CO_3/K_2SiO_3=1:1$  (табл. 5, рис. 5) показывают, что ранее описанная закономерность соблюдается и для этих растворов, содержание поташа сокращается с 288,19 до 189,7 г/л, т. е. на

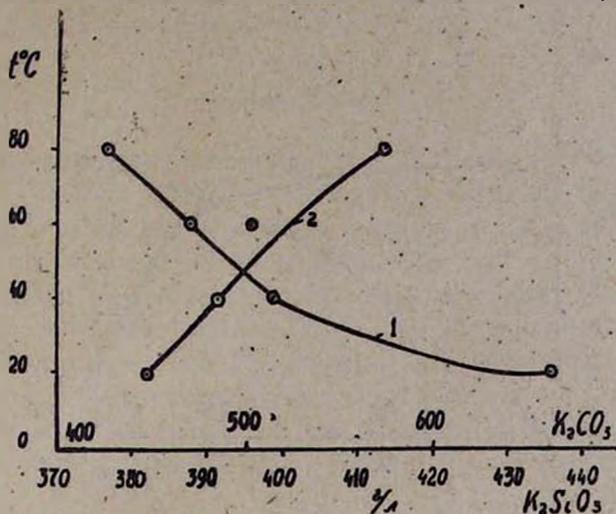


Рис. 4.

Таблица 5

Равновесные данные кристаллизации поташа системы  $K_2CO_3-K_2SiO_3-H_2O$  при  $K_2CO_3/K_2SiO_3=1:1$

№№ опытов	Исходный раствор в г			Температура кристаллизации в °C	Продолжительность кристаллизации в часах	Количество осадка в г	Количество фильтрата в мл	Плотность фильтрата	Анализ осадка в %			Анализ фильтрата в г/л	
	$K_2CO_3$	$K_2SiO_3$	$H_2O$						$K_2CO_3$	$K_2SiO_3$	влажность	$K_2CO_3$	$K_2SiO_3$
1	255	317	185	20	4	330	235	1,725	61,46	14,63	23,91	189,7	784,4
2	255	317	185	40	4	260	280	1,715	63,26	11,23	22,30	199,67	773,50
3	255	317	185	60	4	241	290	1,717	67,98	9,98	21,60	232,0	762,40
4	555	317	185	80	4	234	290	1,713	60,95	14,87	23,68	288,19	653,57

98,49 г. Влажность осадка колеблется в пределах 21,6—23,91% (для сырого осадка), состав его отвечает  $K_2CO_3 \cdot 1,5H_2O$ . Характерной особенностью растворов с исходным отношением  $K_2CO_3/K_2SiO_3=3:7$  является то, что кристаллизация поташа значительно ухудшается (табл. 6), при 80° вообще кристаллизация не происходит. Из растворов с модулем  $K_2CO_3/K_2SiO_3=1:9$  выделение поташа практически невозможно. Таким образом, данные для политерм кристаллизации в интервале температур 20—80° хорошо совпадают с результатами, полученными для изотерм 0 и 20°, т. е. кристаллизация поташа с увеличением содержания метасиликата калия, начиная с определенной концентрации, прекращается. Следует также указать, что, по литературным данным [5], температурная зависимость растворимости поташа в воде очень небольшая: так, если при 0° она составляет 51,9%, то при 100° всего

60,9%, т. е. изменение температуры на 100° приводит к изменению концентрации всего на 9,0%. Это свойство растворов поташа сохраняется и в случае присутствия третьего компонента —  $K_2SiO_3$ . На основании полученных данных нами были построены изотермы кристал-

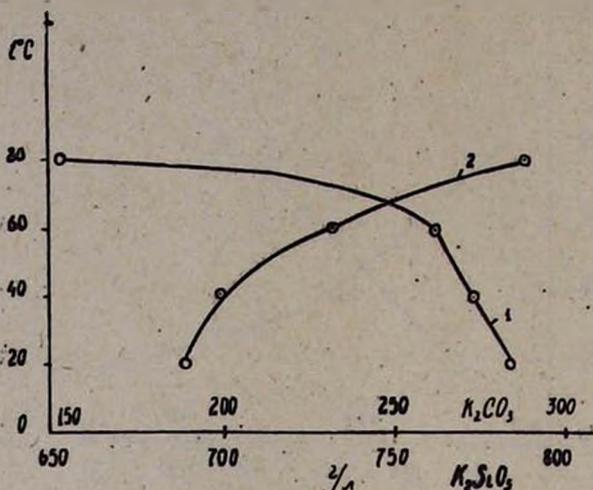


Рис. 5.

Таблица 6  
Равновесные данные кристаллизации поташа системы  $K_2CO_3-K_2SiO_3-H_2O$   
при  $K_2CO_3/K_2SiO_3=3:7$

№.№ опытов	Исходный раствор в г			Температура кристаллизации в °С	Продолжительность кристаллизации в часах	Количество осадка в г	Количество фильтрата в мл	Плотность фильтрата	Анализ осадка в %			Анализ фильтрата в г/л	
	$K_2CO_3$	$K_2SiO_3$	$H_2O$						$K_2CO_3$	$K_2SiO_3$	влажность	$K_2CO_3$	$K_2SiO_3$
1	160	443	200	20	4	200	340	1,732	58,96	15,69	23,31	77,8	886,5
2	160	443	200	40	4	198	340	1,732	59,97	16,54	22,02	85,7	896,0
3	160	443	200	60	4	185	360		58,85	16,67	24,48	163,8	813,3
4	160	443	200	80	4	не осела							

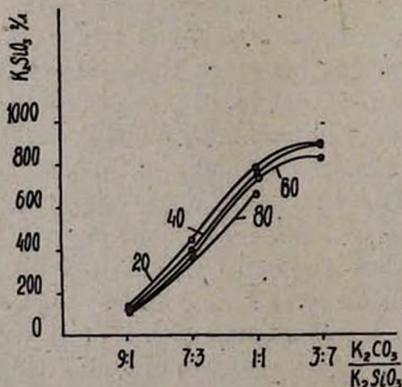


Рис. 6.

лизации ветви поташа для температур 20, 40, 60 и 80° (рис. 6); кривые почти параллельно располагаются одна под другой. Характерной особенностью проведенного исследования является отсутствие полей кристаллизации метасиликата калия, что хорошо совпадает с результатами ранее опубликованных нами работ.

### Выводы

Исследована изотерма растворимости системы  $K_2SiO_3-K_2CO_3-H_2O$  при 0 и 20°. Показано, что: а) с увеличением концентрации метасиликата калия количество растворенного поташа уменьшается, б) в системе происходит осаждение только поташа состава  $K_2CO_3 \cdot 1,5H_2O$ . Метасиликат калия не осаждается, т. е. на изотермах растворимости отсутствуют поля кристаллизации  $K_2SiO_3$ , в) при концентрации  $K_2SiO_3$  54,7—55% осаждение поташа прекращается, г) получены равновесные кривые (политермы) кристаллизации поташа для разных соотношений  $K_2CO_3/K_2SiO_3$  в исходном растворе, д) температурная зависимость растворения поташа в системе  $K_2SiO_3-K_2CO_3-H_2O$  небольшая.

Институт химии  
Совнархоза АрмССР

Поступило 16 III 1963

Հ. Գ. Բաբայան, է. Ս. Սայաճյան; Ս. Պ. Գյուլնաջյան,  
է. Բ. Հովհաննիսյան և Ս. Ս. Ոսկանյան

## ԼՈՒԾԵԼԻՈՒԹՅԱՆ ՀԵՏԱԶՈՏՈՒՄԸ $K_2SiO_3-K_2CO_3-H_2O$ ՍԻՍԵՄՈՒՄ 0 ԵՎ 20°C-Ի ԴԵՊՔՈՒՄ

### Ա մ փ ո փ ու մ

Լուծելիության իզոթերմը 0°-ում հատկանշական է բյուրեղացման մեկ դաշտի առկայությամբ, որը համապատասխանում է պոտաշի անջատմանը 1,5 մոլ ջրով: Կալիումի սիլիկատի կոնցենտրացիայի մեծացումը նպաստում է պոտաշի անջատմանը, որը և բացասաբար է ազդում նրա լուծելիության վրա: Այստեղ բացակայում է կալիումի մետասիլիկատի բյուրեղացման դաշտը: Հավասարակշռության կորը 20°C-ի իզոթերմի համար զուգահեռ անցնում է 0°C-ի հետ, միայն մի փոքր թեքված է  $K_2CO_3$ -ի կողմը:

20°C-ի դեպքում նույնպես բացակայում է  $K_2SiO_3$ -ի նստեցման դաշտը:

Սիլիկատային լուծույթներից տարբեր ջերմաստիճաններում պոտաշի նստեցումը որոշելու նպատակով կատարվել են ուսումնասիրություններ  $K_2CO_3/K_2SiO_3=9:1, 7:3, 1:1, 3:7, 1:9$  հարաբերությունների լուծույթներից և պարզվել է, որ 20—80°C-ի իզոթերմների տվյալները լավ համընկնում են 0 և 20°C իզոթերմների հետ, այսինքն՝ պոտաշի բյուրեղացումը կալիումի մետասիլիկատի կոնցենտրացիայի մեծացմամբ, սկսած որոշակի կոնցենտրացիայից, դադարում է:

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. М. Г. Манвелян, Г. Г. Бабаян, Э. А. Саямян, С. С. Восканян, Изв. АН АрмССР ХН **13**, 95 (1959).
2. М. Г. Манвелян, Г. Г. Бабаян, Э. А. Саямян, С. С. Восканян, Изв. АН АрмССР ХН **14**, 25 (1960).
3. М. Г. Манвелян, Г. Г. Бабаян, А. А. Абрамян, Э. А. Саямян, Материалы совещания по химии и технологии глинозема. Новосибирск, 1960, 185.
4. М. Г. Манвелян, Г. Г. Бабаян, Э. А. Саямян, С. С. Восканян, Э. Б. Оганесян ЖПХ **34**, 2154 (1961).
5. S. Pichering, J. Chem. Soc. **83**, 899 (1893); R. Forerand, С. г. **149**, 719 (1909); G. Akerlof, O. Short, J. Am. Chem. Soc. **59**, 1912 (1937); F. Holzl, Z. Elektrochem. **43**, 302 (1937).