

М. Г. Манвелян, А. А. Ханамirian, Б. А. Талишвили,
Б. В. Никогосян, Л. Г. Олобикиан и М. Г. Степанян

Обескремнивание натрий-калиевых алюминатных растворов

Основные закономерности процесса обескремнивания натриевых [1] и калиевых [2] алюминатных растворов были установлены ранее.

В данной работе представлены результаты изучения процесса обескремнивания алюминатных растворов, содержащих одновременно оба вида щелочи.

Экспериментальная часть

Опыты проводились в автоклавах из нержавеющей стали при температурах 175 и 200° и экспозициях 2 и 3 часа.

Методика приготовления исходных растворов и проведения опытов была описана в работе [2].

Содержание карбонатной щелочи в исходных алюминатных растворах составляло $R_2O_{карб.}$ — 33 г/л, содержание глинозема Al_2O_3 — 85 г/л; количество кремнезема менялось (0,5; 2,5; 3,7 г/л), поскольку в производственных условиях алюминатные растворы также содержат разное количество SiO_2 .

Соотношение и содержание щелочей в исследованных исходных алюминатных растворах представлены в таблице 1.

Опыты проводились без добавок и с добавками различных количеств извести (2,5—25,0 г/л CaO).

Обескремнивание алюминатных растворов, содержащих 3,7 г/л SiO_2 . Результаты проводимого без добавок обескремнивания смешанных щелочных алюминатных растворов с 3,7 г/л SiO_2 представлены в таблице 2.

Как видно из нее, замена первых 10% K_2O в калиевом алюминатном растворе на Na_2O не улучшает, а несколько ухудшает результаты обескремнивания. Объяснение этому непонятному на первый взгляд явлению будет дано после всестороннего физико-химического изучения твердых фаз процесса.

Таблица 1
Соотношение и содержание щелочей
в исходных натрий-калиевых алюминатных
растворах

Соотношение $Na_2O : K_2O$ в исходном растворе в вес. долях	$R_2O_{общ.}$ в исходном растворе 130 г/л (по K_2O), из них	
	Na_2O в г/л	K_2O в г/л
K_2O	—	130,00
1:9	12,36	111,24
2:8	23,55	94,20
3:7	33,74	78,72
4:6	43,04	64,57
5:5 (1:1)	51,60	51,60
8:2	73,44	18,36
9:1	79,20	8,80
Na_2O	85,52	—

При замене вторых 10% K_2O в калиевом алюминатном растворе на Na_2O ($Na_2O : K_2O = 2 : 8$) в твердую фазу переходит еще 0,52 г/л SiO_2 . Замена следующих 10% K_2O ($Na_2O : K_2O = 3 : 7$) способствует удалению дополнительно 0,30 г/л SiO_2 ; дальнейшее увеличение содержания Na_2O в алюминатных растворах от 50 до 100% изменяет содержание SiO_2 в обескремненных растворах всего на 0,16 г/л.

Таким образом, соотношение $Na_2O : K_2O = 1 : 1$ является переломным для алюминатных растворов с 3,7 г/л SiO_2 , обескремнивание которых проводится без добавок (I кривая рис. 1), т. е. дальнейшее увеличение содержания

Таблица 2

Обескремнивание натрий-калиевых алюминатных растворов, содержащих 3,7 г/л SiO_2 , без добавки извести

Соотношение в исходном растворе $Na_2O : K_2O$ в вес. долях	Содержание SiO_2 в фильтрате после обескремнивания			
	175°		200°	
	2 часа	3 часа	2 часа	3 часа
K_2O	1,350	1,040	1,045	0,768
1:9	1,520	1,200	1,050	0,850
2:8	1,000	0,920	0,900	0,800
3:7	0,700	0,602	—	—
4:6	0,480	0,459	—	—
5:5 (1:1)	0,374	0,352	0,342	0,334
8:2	0,300	0,276	0,270	0,251
9:1	0,242	0,218	0,196	0,148
Na_2O	0,214	0,188	—	—

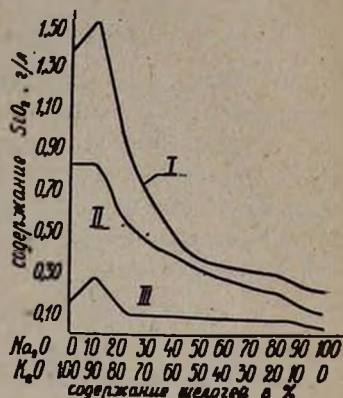


Рис. 1. Зависимость степени обескремнивания алюминатных растворов, содержащих 3,7 г/л SiO_2 , от содержания в них Na_2O и K_2O . I — температура 175°, экспозиция—2 часа, без добавок CaO ; II — температура 175°, экспозиция—2 часа, добавка 2,5 г/л CaO ; III — температура 175°, экспозиция—2 часа, добавка 15 г/л CaO .

Na_2O в таких растворах незначительно изменяет степень их обескремнивания.

На рисунках 2—6 показаны результаты обескремнивания разных по соотношению $Na_2O : K_2O$ алюминатных растворов с добавками извести. Зависимость удаления SiO_2 из алюминатных растворов от изменения добавки CaO перед обескремниванием представлена в виде четырех изотерм, соответствующих (сверху вниз): 1—температуре 175°, экспозиции—2 часа; 2—температуре 175°, экспозиции—3 часа; 3—температуре 200°, экспозиции—2 часа; 4—температуре 200°, экспозиции—3 часа. Для сравнения на каждый рисунок нанесены изотермы (175°, 2 часа) обескремнивания чисто калиевого и чисто натриевого алюминатных растворов.

В случае обескремнивания с добавками извести также наблюдается уменьшение кремневого модуля раствора, в котором $Na_2O : K_2O = 1 : 9$, по сравнению с чисто калиевым раствором. При добавке небольших количеств CaO (2,5 г/л) наблюдается резкое уменьшение кремнезема при обескремнивании алюминатных растворов, в которых содержится до 40% Na_2O . Увеличение содержания Na_2O выше 40%

мало сказывается на степени обескремнивания алюминатных растворов. Так, если при обескремнивании с добавкой 2,5 г/л CaO калиевых алюминатных растворов при 175° и экспозиции 2 часа в фильтрате остается 0,82 г/л SiO_2 , то после обескремнивания алюминатных растворов с $\text{Na}_2\text{O} : \text{K}_2\text{O} = 2 : 8$ в тех же условиях фильтрат содержит 0,56 г/л



Рис. 2. Обескремнивание алюминатных растворов, содержащих 3,7 г/л SiO_2 , с соотношением $\text{Na}_2\text{O} : \text{K}_2\text{O} = 1 : 9$.



Рис. 3. Обескремнивание алюминатных растворов, содержащих 3,7 г/л SiO_2 , с соотношением $\text{Na}_2\text{O} : \text{K}_2\text{O} = 2 : 8$.

SiO_2 , а растворов с $\text{Na}_2\text{O} : \text{K}_2\text{O} = 3 : 7$ —0,44 г/л SiO_2 (II кривая рис. 1). Дальнейшее увеличение содержания Na_2O в алюминатных растворах от 40 до 100% способствует уменьшению SiO_2 в фильтратах после обескремнивания с 0,40 до 0,12 г/л, т. е. можно считать отношение

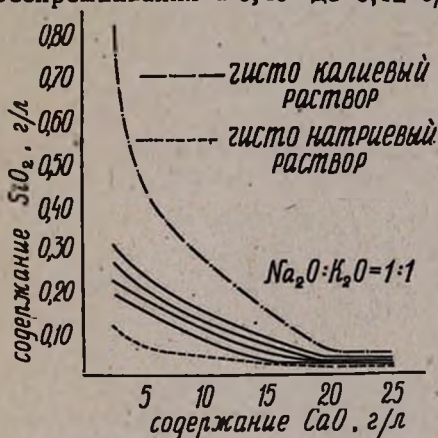


Рис. 4. Обескремнивание алюминатных растворов, содержащих 3,7 г/л SiO_2 , с соотношением $\text{Na}_2\text{O} : \text{K}_2\text{O} = 1 : 1$.



Рис. 5. Обескремнивание алюминатных растворов, содержащих 3,7 г/л SiO_2 , с соотношением $\text{Na}_2\text{O} : \text{K}_2\text{O} = 8 : 2$.

$\text{Na}_2\text{O} : \text{K}_2\text{O} = 3 : 7$ в алюминатных растворах переломным для кривой II рисунка 1.

Резкие различия в достигаемой степени обескремнивания разных по содержанию Na_2O и K_2O алюминатных растворов, наблюдаемые при обескремнивании без добавки извести (I кривая рис. 1) или с до-

бавкой небольших (2,5 г/л CaO) количеств ее (II кривая рис. 1), становятся мало заметными, когда обескремнивание проводится в присутствии значительных количеств извести (15–20 г/л CaO).

Так, например, когда обескремнивание проводится при добавлении 15 г/л CaO, для всех рассмотренных соотношений $\text{Na}_2\text{O}:\text{K}_2\text{O}$ в

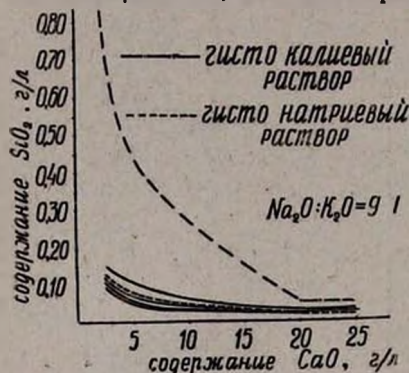


Рис. 6. Обескремнивание алюминатных растворов, содержащих 3,7 г/л SiO_2 , с соотношением $\text{Na}_2\text{O}:\text{K}_2\text{O} = 9:1$.

алюминатных растворах получают близкие значения SiO_2 в фильтрах (III кривая рис. 1). Исключение по-прежнему составляет алюминатный раствор с соотношением $\text{Na}_2\text{O}:\text{K}_2\text{O} = 1:9$, при обескремнивании которого содержание SiO_2 в фильтрате превышает содержание кремнезема в чисто калиевом алюминатном растворе. Как видно из кривой III рисунка 1, переломным в алюминатном растворе является соотношение щелочей $\text{Na}_2\text{O}:\text{K}_2\text{O} = 2:8$, которое наиболее близко к производственным алюминатным растворам, получаемым при калиевом обогащении нефелиновых сиенитов.

Обескремнивание алюминатных растворов, содержащих 2,5 и 0,5 г/л SiO_2 . На рисунках 7 и 8 представлены изотермы (температура

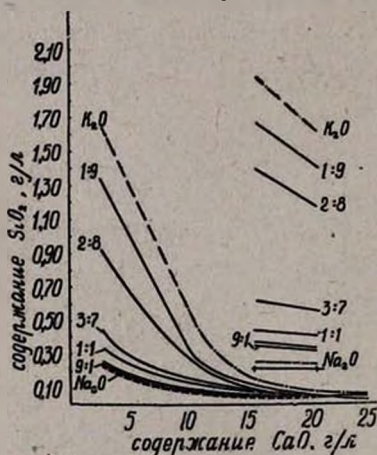


Рис. 7. Обескремнивание натрий-калиевых алюминатных растворов, содержащих 2,5 г/л SiO_2 , при 175° с добавкой и без добавки извести.

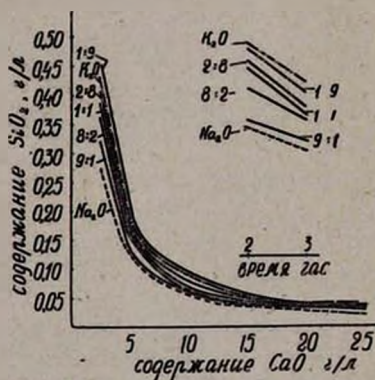


Рис. 8. Обескремнивание натрий-калиевых алюминатных растворов, содержащих 0,5 г/л SiO_2 , при 175° с добавкой и без добавки извести.

175°, экспозиция 2 часа) обескремнивания алюминатных растворов, содержащих соответственно 2,5 и 0,5 г/л SiO_2 , с разными добавками извести, а в правом углу рисунков—изотермы (175°) обескремнивания этих растворов без извести при экспозициях 2 и 3 часа.

Как видно из рисунка 7, имеется большая разница в степени обескремнивания между чисто калиевыми алюминатными растворами, содержащими 2,5 г/л SiO_2 , и растворами, в которых Na_2O находится в количестве 10—30%. Добавка небольшого количества CaO несравненно больше способствует обескремниванию преимущественно калиевых алюминатных растворов (10—20 вес. % Na_2O), чем растворов, содержащих 30 и более процентов Na_2O .

Для алюминатных растворов, содержащих 0,5 г/л SiO_2 , независимо от соотношения в них $\text{Na}_2\text{O} : \text{K}_2\text{O}$, при обескремнивании без извести получают близкие значения SiO_2 в фильтратах (рис. 8).

Для растворов всех соотношений $\text{Na}_2\text{O} : \text{K}_2\text{O}$, содержащих 0,5 г/л SiO_2 , при обескремнивании с добавкой 2,5—7 г/л CaO содержание кремнезема резко снижается, а дальнейшее увеличение добавки CaO мало сказывается на результатах обескремнивания.

Сравнение приведенных данных по обескремниванию натрий-калиевых алюминатных растворов, содержащих разные количества SiO_2 , показывает, что для всех растворов наблюдаются общие закономерности и различия.

Так, независимо от содержания кремнезема в исходных алюминатных растворах, степень их обескремнивания увеличивается при повышении температуры, экспозиции процесса и количества добавляемой извести.

Независимо от содержания SiO_2 в исходных алюминатных растворах изотермы обескремнивания преимущественно калиевых алюминатных растворов (10—30% Na_2O) имеют более крутой характер, чем изотермы обескремнивания растворов, содержащих 50—100 вес. % Na_2O .

При обескремнивании с добавкой больших количеств извести (20—25 г/л), независимо от содержания SiO_2 в исходном растворе, получают фильтраты с очень близкими значениями SiO_2 для растворов всех соотношений $\text{Na}_2\text{O} : \text{K}_2\text{O}$.

При рассмотрении рисунков 9—12 можно заключить, что SiO_2 удаляется из преимущественно калиевых алюминатных растворов тем труднее, чем меньше содержалось в них кремнезема. Эта разница становится значительно менее заметной при увеличении содержания Na_2O в растворе.

Если в алюминатном растворе, содержащем 3,7 г/л SiO_2 , обескремнивание проводится с добавкой 2,5 г/л CaO , то в таком растворе на 1 моль CaO приходится 1,38 моля SiO_2 . При наличии такого количества извести обескремнивание проходит одновременно за счет и щелочного, и кальциевого алюмосиликатов.

В растворах, содержащих 2,5 или 0,5 г/л кремнезема, после добавления 2,5 г/л CaO на 1 моль CaO приходится соответственно 0,98 и 0,19 моля SiO_2 . В этих случаях количество прибавляемой CaO должно быть достаточным не только для осуществления желаемой степени обескремнивания за счет образования кальциевого алюмоси-

ликата, но и для неизбежного связывания извести в кальциевые алюминаты. Поэтому при обескремнивании калиевых алюминатных растворов

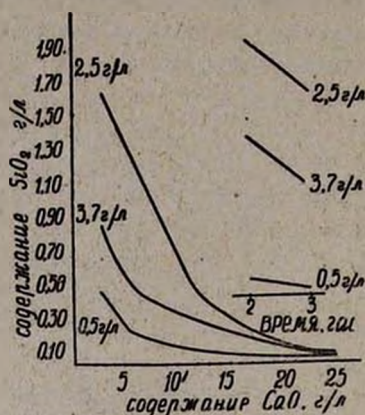


Рис. 9. Обескремнивание чисто калиевых алюминатных растворов при 175° в зависимости от содержания в них SiO_2 .

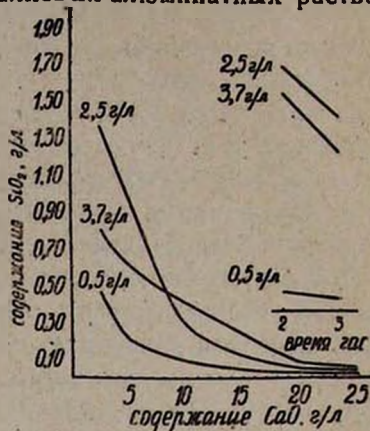


Рис. 10. Обескремнивание алюминатных растворов с соотношением $\text{Na}_2\text{O}:\text{K}_2\text{O} = 1:9$ при 175° в зависимости от содержания в них SiO_2 .

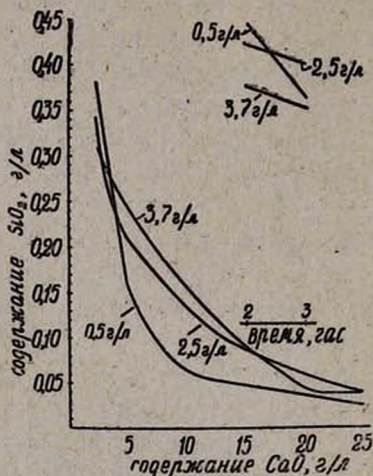


Рис. 11. Обескремнивание алюминатных растворов с соотношением $\text{Na}_2\text{O}:\text{K}_2\text{O} = 1:1$ при 175° в зависимости от содержания в них SiO_2 .

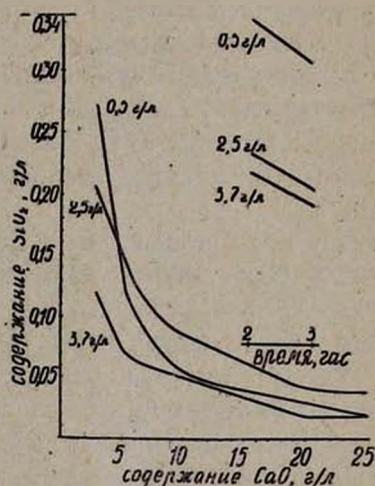


Рис. 12. Обескремнивание чисто натриевых алюминатных растворов при 175° в зависимости от содержания в них SiO_2 .

известью для предотвращения образования щелочных алюмосиликатов надо прибавлять значительный избыток извести.

Институт химии
Государственного комитета
цветных и черных металлов
при Госплане СССР

Получено 22 VI 1963

Մ. Գ. Մանվելյան, Ս. Ս. Խաճամբյան, Բ. Ս. Յալիաովիչ,
Բ. Վ. Նիկողոսյան, Լ. Հ. Օլոբկյան և Մ. Գ. Սեփանյան

ՆԱՏՐՈՒՄ-ԿԱԼԻՈՒՄԱԿԱՆ ԱԼՅՈՒՄԻՆԱՏԱՅԻՆ ԼՈՒԾՈՒՅՑՆԵՐԻ ՍԻԼԻԿԱԶՐԿՈՒՄԸ

Ա մ փ ո փ ու մ

Մենք հետազոտել ենք տարբեր քանակությամբ Na_2O և K_2O պարունակող ալկալիական ալյումինատային լուծույթների սիլիկազրկումը և հայտնաբերել, որ սիլիկազրկման արդյունքները կախված են ոչ միայն ջերմաստիճանի փոփոխությունից, փորձի տևողությունից, ավելացվող կրի քանակից, սկզբնական լուծույթում SiO_2 -ի քանակից, այլև հետազոտվող լուծույթում եղած $\text{Na}_2\text{O} : \text{K}_2\text{O}$ հարաբերությունից:

Ջուտ կալիումական կամ զուտ նատրիումական ալյումինատային լուծույթների համար սահմանված օրինաչափությունները պահպանվում են նաև խառը ալկալիական ալյումինատային լուծույթների դեպքում: Ջերմաստիճանի բարձրացման, ժամանակամիջոցի երկարացման և CaO -ի քանակության ավելացման հետ մեծանում է լուծույթի սիլիկազրկման աստիճանը:

3,7 գ/լ SiO_2 պարունակությամբ զուտ կալիումական ալյումինատային լուծույթներում 20—50% K_2O -ի փոխարինումը Na_2O -ով, կտրուկ կերպով մեծացնում է սիլիկազրկման աստիճանը:

Կրի միջոցով կատարվող սիլիկազրկման դեպքում սիլիկազրկման աստիճանի կտրուկ բարձրացում նկատվում է, երբ 3,7 գ/լ SiO_2 պարունակությամբ կալիումական ալյումինատային լուծույթում ավելացվում է մինչև 40% Na_2O :

Na_2O -ի քանակի հետագա բարձրացման դեպքում սիլիկազրկման աստիճանի փոփոխվելն աննշան է:

Հետազոտել ենք նույնպես 2,5 գ/լ և 0,5 գ/լ SiO_2 պարունակող խառը ալկալիական ալյումինատային լուծույթների սիլիկազրկման պրոցեսը: Կարելի է գալ այն հետևություն, որ CaO -ի բացակայությամբ կամ նրա աննշան քանակության ներկայությամբ կատարվող առավելագույն կալիումական ալյումինատային լուծույթների (10—40% Na_2O) սիլիկազրկման ժամանակ, սիլիկահողի հեռացումը ափսոսանքով ավելի է դժվարանում, որքան ավելի է փոքրանում սիլիկահողի քանակը ալյումինատային լուծույթում: Ջուտ կալիումական և խառը ալկալիական ալյումինատային լուծույթների սիլիկազրկման արդյունքների տարբերությունն զգալիորեն փոքրանում է կալիումական ալյումինատային լուծույթներում Na_2O -ի քանակը մեծացնելիս:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Труды ГИПХ (под редакцией И. С. Лилеева) 28, 120 (1936).
2. М. Г. Лейтейзен, Легкие металлы 10, 64 (1936).
3. Б. Х. Шварцман, Н. С. Волкова, Материалы Всесоюзного совещания по химии и технологии глинозема. Новосибирск, 1960, 125.
4. М. Г. Мангелян, А. А. Ханамирян, С. А. Бахчисарайцева, Н. Т. Мкртчян, Б. А. Талиашвили, Изв. АН АрмССР, ХН 14, 537 (1961).