

Г. Г. Бабаян и В. Д. Галстян

Влияние некоторых факторов на кристаллизацию девятиводного метасиликата натрия из щелочнокремнеземистых растворов

Несмотря на большое количество работ, посвященных изучению выделения девятиводного метасиликата натрия из водных растворов [1], в литературе полностью отсутствуют сведения о влиянии температуры кристаллизации, модуля $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$, концентрации щелочнокремнеземистого раствора и количества затравки на скорость кристаллизации и величину полученного кристалла. Изучение этих моментов представляет интерес, в частности, для подбора соответствующих режимов при получении девятиводного метасиликата натрия на вакуум-кристаллизационной установке.

Экспериментальная часть

Исходными продуктами для приготовления растворов были метасиликат натрия марки „ЧДА“ и едкий натр марки „Ч“. Ячейки с пересыщенным раствором устанавливались в термостат, регулирующий температуру с точностью $\pm 0,5^\circ\text{C}$. Осуществлялось непрерывное перемешивание; число оборотов мешалки (125 об/мин) поддерживалось постоянным путем подключения мотора в сеть через стабилизатор напряжения. Оптимальное время опыта 4 часа. Жидкая фаза отделялась от осадка фильтрованием, фильтр и осадок подвергались химическому анализу. Во всех опытах осадок имел состав $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. Кристаллооптическим анализом определялась максимальная, минимальная и средняя величина кристаллов.

Влияние модуля $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ и концентрации раствора на величину кристаллов девятиводного метасиликата натрия. Были приготовлены растворы с различным отношением $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$, равным в среднем 1,07; 2; 3,2, и концентрацией в пределах по едкому натру 115—266 г/л (табл. 1). Несмотря на некоторую неточность, неизбежную при определении средней величины кристалла, наблюдается вполне определенная закономерность, показывающая, что с увеличением концентрации раствора при сохранении модуля $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ более или менее постоянным средняя величина кристаллов значительно уменьшается (рис. 1); так, при увеличении концентрации по едкому натру в 1,7 раз (модуль 1,07) средняя величина кристаллов уменьшается в 3 раза. Следует указать, что количество осажженного метасиликата натрия при этом растет.

Таблица 1

Влияние модуля $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ и концентрации исходного щелочнокремнеземистого раствора на величину кристаллов $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ при 15°

Вес. отнош. $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$	Плотность исходного раствора	Состав исходного раствора в г/л			Плотность ра- створа после кристаллиза- ции	Состав раствора после кристаллизации в г/л			Величина кристаллов в μ		
		общая щело- чность по NaOH	Na_2O	SiO_2		общая щело- чность по NaOH	Na_2O	SiO_2	максим- альная	миним- альная	средняя
1,08	1,158	115,0	89,14	81,96	1,157	114,0	88,00	80,05	220	30	75
1,07	1,183	134,0	103,87	96,86	1,182	131,0	101,55	95,72	400	15	55
1,05	1,225	163,0	126,35	120,36	1,180	128,0	99,22	94,22	150	20	60
1,06	1,250	183,0	141,89	133,66	1,161	105,0	81,39	71,16	40	15	25
1,09	1,268	198,0	153,00	141,12	1,152	111,0	86,04	77,38	150	20	25
2,30	1,109	96,0	74,42	32,29	1,025	88,8	68,83	31,36	375	70	150
2,13	1,147	142,0	110,07	52,42	1,126	103,0	79,84	19,30	250	20	50
2,26	1,184	156,0	120,93	53,40	1,122	116,0	89,92	24,86	120	20	50
2,26	1,215	193,0	149,6	65,88	1,150	134,0	103,87	13,28	120	20	60
3,60	1,158	136,0	105,7	29,14	1,139	126,0	97,60	12,06	80	30	50
3,10	1,180	142,0	110,07	35,44	1,140	124,0	96,12	11,30	150	20	50
3,20	1,184	175,0	135,00	42,04	1,154	141,0	109,30	9,79	130	20	50
3,30	1,260	198,0	153,48	47,08	1,172	162,0	115,58	10,24	160	10	65
3,10	1,249	235,5	185,65	59,42	1,180	199,0	134,26	9,82	150	30	65
3,80	1,245	266,0	198,00	52,08	1,209	233,0	144,62	8,50	100	30	65

При кристаллизации $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ из растворов с модулем 2,2 повышение концентрации в 2 раза приводит к уменьшению величины

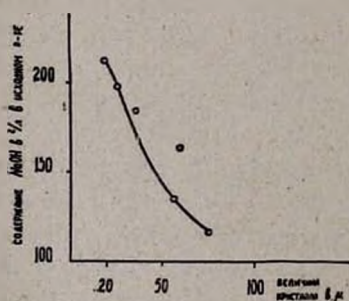


Рис. 1.

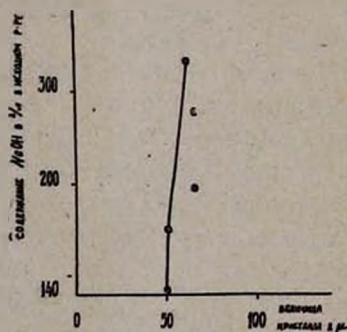


Рис. 2.

кристаллов примерно в 3 раза. Наиболее резкое уменьшение наблюдается в интервале концентраций 96—142 г/л NaOH ; дальнейшее повышение концентрации почти не сказывается на величине кристаллов. Аналогичная, но менее выраженная зависимость наблюдается при изучении растворов с модулем 3,2 (рис. 2).

При рассмотрении изменения величины кристаллов в зависимости от модуля видно, что практически эта величина сохраняется в пределах 50—60 μ у растворов с концентрацией 134—142 г/л NaOH.

Изучение влияния температуры на величину кристаллов метасиликата натрия проводилось при температурах 7, 10, 15, 20, 25, 30°C и отношении $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ 1,06; 2,27; 3,5 (табл. 2). При повы-

Таблица 2

Влияние температуры на величину кристаллов $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$

Вес. отнош. $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$	Плотность исходного раствора	Состав исходного раствора в г/л			Т. кристалли- зации в °C	Плотность ра- створа после кристаллиза- ции	Состав раствора после кристаллизации в г/л			Величина кристаллов в μ			
		общая щелоч- ность по NaOH	Na_2O	SiO_2			общая щелоч- ность по NaOH	Na_2O	SiO_2	макс- мальная	мин- имальная	средняя	
1,08	1,225	165,0	127,90	118,10	7	1,104	70,0	54,26	46,66	30	5	10—15	
1,08	1,225	170,0	127,90	118,10	10	1,128	83,0	64,34	56,78	70	5	15—25	
1,06	1,245	179,0	138,70	128,40	20	1,175	134,0	105,87	97,32	250	15	60—70	
1,16	1,214	184,0	142,63	113,00	25	1,205	152,0	117,82	109,24	250	10	80	
1,06	1,214	190,0	142,63	113,00	30	1,204	177,0	137,20	129,50	300	10	100	
2,25	1,184	156,0	120,93	54,40	15	1,222	116,0	89,92	24,86	80	20	50	
2,28	1,187	165,0	127,90	56,24	20	1,147	125,0	96,89	25,62	100	12	80	
2,28	1,187	165,0	127,90	56,24	25	1,160	136,0	105,42	26,30	250	20	100	
2,28	1,187	165,0	127,90	56,24	30	1,184	162,0	125,58	30,35	150	20	130	
3,22	1,184	175,0	135,0	42,04	15	1,154	141,0	109,30	9,72	130	20	50	
3,80	1,243	245,0	189,92	49,56	20	1,193	215,0	166,66	11,76	120	20	70	
3,80	1,243	245,0	189,92	49,56	25	1,204	224,0	172,86	17,20	250	10	100	
3,80	1,243	245,0	189,92	49,56	30	1,210	230,0	178,29	21,59	350	20	160	

шении температуры кристаллизации с 7 до 30° (рис. 3) и при среднем модуле 1,06 происходит почти девятикратное увеличение размеров кристаллов (при повышении же с 15 до 30° в 2,86 раза), несмотря на то, что, как уже было показано, с повышением концентрации величина кристаллов уменьшается. Следовательно, температурная зависимость настолько велика, что перекрывает влияние повышения концентрации.

При среднем модуле 2,27 при повышении температуры кристаллизации с 15 до 30° средняя величина кристаллов возрастает более чем в 2,5 раза, а для раствора с модулем 3,5 в 3,2 раза.

Таким образом, с повышением температуры кристаллизации происходит увеличение величины кристаллов (в некоторых случаях эта величина доходит до 130—160 μ).

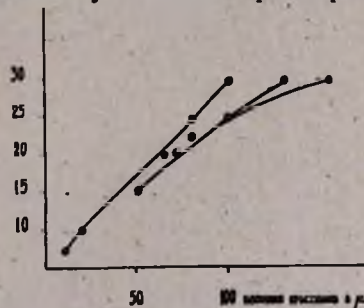


Рис. 3.

Влияние затравки на величину кристаллов метасиликата натрия. Склонность силикатных растворов образовывать пересыщенные метастабильные растворы выдвигает необходимость подробного исследования роли затравки на скорость кристаллизации и величину кристаллов. Для исследования влияния количества затравки на степень кристаллизации $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ были приготовлены растворы с модулем $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 1,06$. Опыты проводились при 20° , экспозиция опыта — 4 часа. Количество затравки менялось с 1 до 14 г/л (табл. 3). При

Таблица 3

Влияние количества затравки на величину кристаллов $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ при 20°

Вес. отнош. $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$	Плотность исходного раствора	Состав исходного раствора в г/л			Количество затравки в г/л	Плотность ра- створа после кристаллиза- ции	Состав раствора после кристаллизации в г/л			Величина кристаллов в μ		
		общая щелоч- ность по NaOH	Na_2O	SiO_2			общая щелоч- ность по NaOH	Na_2O	SiO_2	максим- альная	мини- мальная	средняя
1,05	1,240	173	134,10	127,12	1	1,240	166	128,68	110,15	320	10	40
1,26	1,214	184	142,63	113,0	2	1,185	120	93,02	85,18	70	10	30
1,06	1,250	183	141,89	133,66	4	1,171	124	98,12	87,12	120	15	40
1,06	1,250	183	141,89	133,66	6	1,183	130	100,77	93,42	200	15	60
1,08	1,245	179	138,70	128,4	8	1,175	134	103,87	97,32	250	15	70
1,05	1,220	159	123,25	117,10	10	1,201	153	118,60	108,56	120	10	80
1,06	1,215	161	124,80	117,96	14	1,215	154	119,37	109,70	276	20	90

добавке до 4 г/л затравки величина кристаллов практически не меняется; дальнейшее увеличение затравки приводит к возрастанию величины кристаллов: так, увеличение количества затравки с 6 до 14 г/л приводит к соответственному возрастанию средней величины кристаллов с 60 до 90 μ (рис. 4). Для определения влияния количества затравки

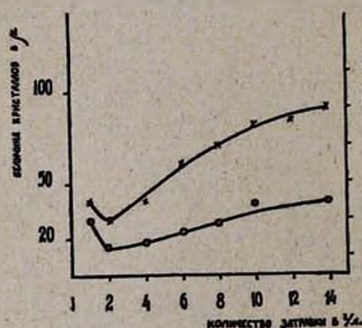


Рис. 4.

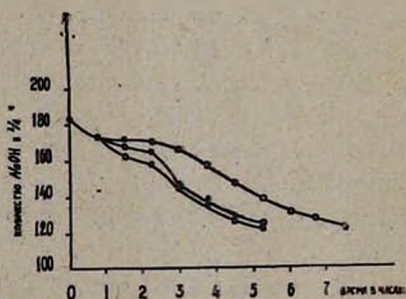


Рис. 5.

на скорость кристаллизации после добавки затравки в количествах 2, 4, 6, 14 г/л через определенные промежутки времени из раствора отбирался фильтрат и титрацией определялась общая щелочность. Кривые установления равновесия (рис. 5) характеризуются наличием индукционного периода, который с увеличением количества затравки

уменьшается: так, при добавке 2 г/л затравки это время равно 3 часам, при увеличении же до 4 г/л оно сокращается примерно до 2 часов; при этом с увеличением количества затравки скорость кристаллизации растет, кривые располагаются друг под другом и время кристаллизации сокращается с 7,5 до 5,25 часов. При добавке же 14 г/л затравки индукционный период сокращается до 45 минут.

В ы в о д ы

Изучено влияние температуры кристаллизации, модуля $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$, концентрации щелочнокремнеземистого раствора и количества затравки на скорость кристаллизации и величину кристаллов девятиводного метасиликата натрия. Показано, что:

1. С увеличением концентрации раствора происходит уменьшение величины кристаллов, в то время как изменение модуля $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ практически значения не имеет.

2. С повышением температуры кристаллизации от 7 до 30° происходит увеличение величины кристаллов.

3. Увеличение количества затравки от 2 до 14 г/л приводит как к увеличению величины кристаллов, так и к уменьшению индукционного периода кристаллизации. Сокращается также общее время установления равновесия.

Научно-исследовательский институт химии
Государственного комитета цветных и черных металлов
при Госплане СССР

Поступило 6 XI 1963

Հ. Գ. Բաբայան և Վ. Դ. Գալստյան

**ՄԻ ՔԱՆԻ ՖԱԿՏՈՐՆԵՐԻ ԱՋԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ՄԻԼԿԱԶՈՂԻ ՀԻՄՆԱՅԻՆ
ԼՈՒԾՈՒՅԹՆԵՐԻՑ ՍՏԱՑԿՈՂ ԻՆԸ ՄՈԼԵԿՈՒԼ ԲՅՈՒՐԵՂԱՋՈՒՐ
ՈՒՆԵՑՈՂ ՆԱՏՐԻՈՒՄԻ ՄԵԹԱՍԻԼԿԱՏԻ ԲՅՈՒՐԵՂԱՑՄԱՆ ՎՐԱ**

Ա մ փ ո փ ո մ

Դրականության մեջ լրիվ բացակայում են տեղեկություններ ջերմաստիճանի, կավահողի հիմնային լուծույթների կոնցենտրացիայի և բյուրեղացման կենտրոնների քանակության ազդեցության վերաբերյալ նատրիումի մեթասիլիկատի բյուրեղացման արագության և ստացված բյուրեղների մեծության վրա: Այս մոմենտների պարզաբանումը հնարավորություն կտա մշակելու վակուում-բյուրեղացնող սարքում ինը մոլեկուլ բյուրեղաչուր ունեցող նատրիումի մեթասիլիկատ ստանալու ոեժիմը:

Ուսումնասիրությունները ցույց են տալիս, որ լուծույթի կոնցենտրացիայի մեծացումը բերում է բյուրեղների փոքրացմանը, մինչդեռ $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ մոդուլի փոփոխությունը գործնականորեն չի ազդում:

Բյուրեղացման ջերմաստիճանը բարձրացնելիս՝ $7-30^\circ\text{C}$ տեղի է ունենում բյուրեղների մեծացում:

Բյուրեղացման կենտրոնների ավելացումը 2—14 գ/լ քանակով նպաստում է ինչպես բյուրեղների մեծացմանը, այնպես էլ բյուրեղացման ինդուկցիոն շրջանի փոքրացմանը: Փոքրանում է և հալասարակշռության հաստատվելու ժամանակամիջոցը:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. C. L. Beker, J. Jue, J. Phys. Coll. Chem. 54, 299 (1950); C. L. Beker, J. Appl. Chem. Soc. 72, 5369 (1950); J. H. Wills, J. Phys. Coll. Chem. 54, 304 (1950); М. Г. Манвелян, Г. Г. Бабаян, Э. А. Саямян, С. С. Восканян, Изв. АН АрмССР, ХН 12, 95 (1959); М. Г. Манвелян, Г. Г. Бабаян, Э. Б. Оганесян, Э. А. Саямян, Р. С. Едоян, В. Ц. Карапетян, Тезисы докладов Всесоюзного совещания по химии и технологии глинозема. Ереван, 1960, 57; М. Г. Манвелян, Г. Г. Бабаян, Э. А. Саямян, С. С. Восканян, Изв. АН АрмССР, ХН 13, 25' (1960).