

М. Г. Манвелян и Б. А. Талишвили

## Сравнительный переход щелочи и глинозема в твердую фазу при обескремнивании калиевых и натриевых алюминатных растворов

В процессе переработки различных глиноземсодержащих пород на глинозем получают щелочные алюминатные растворы, содержащие 2—5 г/л кремнезема, который в процессе обескремнивания без применения извести удаляется в виде гидроалюмосиликатов.

Природа чисто натриевых алюминатных растворов [1], их обескремнивание [2], изменение состава получающихся при обескремнивании осадков [3, 6] изучены достаточно хорошо. До последнего времени единственным сырьем для получения глинозема были бокситы, не содержащие щелочей; их переработка осуществляется растворами натриевой щелочи, использование которой обусловлено дешевизной производства каустической соды.

В настоящее время сырьевая база глиноземной промышленности расширяется за счет использования нефелиновых и алунитовых пород, содержащих натриевую и калиевую щелочи. Переработка таких пород любым из известных щелочных способов приводит к получению алюминатных растворов, содержащих оба вида щелочи. Так, в частности, при комплексной переработке нефелинового концентрата получают натрий-калиевые алюминатные растворы, переработка же нефелиновых сиенитов по схеме Манвеляна, в зависимости от условий переработки породы, дает возможность получать алюминатные растворы, содержащие только натриевую или только калиевую щелочи или же обе одновременно.

Основные закономерности процесса обескремнивания чисто калиевых и смешанных калий-натриевых алюминатных растворов были изучены ранее [4].

Для получения чистых сортов алюминия необходимо иметь глинозем, содержащий не более 0,06%  $\text{SiO}_2$ , а алюминатный раствор с максимальным содержанием 0,050—0,056 г/л кремнезема [5]. Чтобы достичь такой чистоты по кремнезему, обескремнивание алюминатных растворов надо проводить с добавками 5—10 г/л извести к натриевым и 15—20 г/л — к калиевым алюминатным растворам (при средних температурах и продолжительности процесса). Такие добавки способствуют увеличению перехода щелочи и глинозема в белый шлам за счет связывания их в натрий-кальциевый алюмосиликат, кальциевые алюминаты и алюмосиликаты [6].

Представляет интерес сравнительный переход калиевой и натриевой щелочей и окиси алюминия из калиевых и натриевых алюминатных растворов, обескремнивание которых проводится как без добавок, так и с добавками извести до определенного содержания  $\text{SiO}_2$  в растворе.

Нами изучен процесс обескремнивания чисто калиевых и чисто натриевых алюминатных растворов, близких по составу к производственным, без добавок и с добавками разных количеств извести (2,5—100 г/л) при различных температурах (150—250°) и экспозициях (1—10 часов),

Растворы алюмината и силиката готовились отдельно внесением в водные растворы едкой щелочи, соответственно, стружкового металлического алюминия марки  $\text{A}_{00}$  и кремнекислоты (хч).

Опыты проводились в 250 мл автоклаве из нержавеющей стали, снабженном наружным обогревом и мешалкой (150 об/мин); температура и давление измерялись термометром, помещенным в карман автоклава, и манометром.

Растворы алюмината и силиката, отдельно подогретые до 90°, сливались в автоклав. При известковом обескремнивании в автоклав добавлялось также заданное количество извести. После окончания автоклавной обработки раствор отделялся от осадка фильтрованием пульпы в вакууме.

Определение содержания щелочи, окиси алюминия и кремнезема в исходных растворах и фильтрах проводилось по методикам ВАМИ. Определение компонентов в твердых фазах проводилось методами силикатного анализа [7]. Исходные растворы в среднем соответствовали содержаниям  $\text{R}_2\text{O}_{\text{общ}}$  (по  $\text{K}_2\text{O}$ ) — 1,38;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  — 0,84;  $\text{SiO}_2$  — 0,06 моль/л.

Из таблицы 1 видно, что обескремнивание чисто калиевых алюминатных растворов без добавок проходит значительно труднее, чем натриевых. Для достижения содержания 0,480 г/л  $\text{SiO}_2$  калиевые алюминатные растворы обескремниваются при 250° в течение 10 часов, тогда как для получения натриевого алюминатного раствора, содержащего 0,412 г/л  $\text{SiO}_2$ , достаточен нагрев в течение 1 часа при 150°. В указанных условиях обескремнивания переход компонентов из калиевых алюминатных растворов составляет в процентах соответственно:  $\text{Al}_2\text{O}_3$  — 1,70,  $\text{K}_2\text{O}$  — 1,05; из натриевых:  $\text{Al}_2\text{O}_3$  — 2,13,  $\text{Na}_2\text{O}$  — 1,59. Для определения перехода щелочи и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в осадок при обескремнивании натриевых и калиевых алюминатных растворов исходили из количеств и концентрации исходных растворов, поступающих на обескремнивание, и из состава и количества осадков. Сравнение перехода щелочи и глинозема из калиевых и натриевых алюминатных растворов при обескремнивании без добавок показывает (табл. 1), что переход  $\text{Al}_2\text{O}_3$  на одну молекулу  $\text{SiO}_2$  в твердые фазы, полученные при обескремнивании и калиевого, и натриевого алюминатных растворов, почти одинаков, а переход щелочи — разный. В твердых фазах, выделяемых из калиевых

Таблица 1

№ п/п	Условия опыта		Состав исходного раствора					Состав фильтрата					Состав осадка в %			Переход в твердую фазу по данным анализа осадка в %		
	Т. в °С	экспозиция в часах	K <sub>2</sub> O <sub>общ.</sub> в г/л	Na <sub>2</sub> O <sub>общ.</sub> в г/л	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> в г/л	α <sub>крем.</sub>	α <sub>кауст.</sub>	K <sub>2</sub> O <sub>общ.</sub> в г/л	Na <sub>2</sub> O <sub>общ.</sub> в г/л	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> в г/л	SiO <sub>2</sub> в г/л	α <sub>крем.</sub>	ппл + + влажность	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	R <sub>2</sub> O	R <sub>2</sub> O	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Натриевые алюминатные растворы																		
1	150	1	—	88,11	86,77	23,45	1,24	—	83,21	84,00	0,412	204	10,10	33,86	31,86	24,12	1,59	2,13
2	250	10	—	88,11	86,06	23,26	1,25	—	86,18	82,66	0,100	827	10,41	35,60	30,14	23,85	—	—
3	175	5	—	85,13	85,35	23,06	1,22	—	84,54	83,90	0,244	343	10,19	33,94	31,88	23,88	—	—
Калневые алюминатные растворы																		
4	250	10	128,49	—	85,58	23,13	1,21	127,20	—	82,90	0,480	173	—	35,65	30,31	25,77	1,05	1,70
5	150	1	131,73	—	85,35	23,06	1,25	126,58	—	84,30	2,800	30	—	—	—	—	—	—
6	175	5	129,23	—	86,06	23,25	1,21	125,30	—	84,70	0,900	94	—	33,77	29,40	26,81	—	—

№№ пп

Условия опытов		Состав исходного раствора					Добавка СаО в г/л
Т. в °С	экспозиция в часах	$K_2O_{обш.}$ г/л	$Na_2O_{обш.}$ г/л	$Al_2O_3$ г/л	$\alpha_{арем.}$	$\alpha_{кауст.}$	

## Н а т р и е в ы е

1	150	1	—	88,09	86,77	23,45	1,26	без доб.
2	150	1	—	87,15	84,87	22,93	1,26	2,50
3	150	1	—	84,73	84,27	22,77	1,23	10,00
4	150	5	—	86,51	83,70	22,62	1,28	2,50
5	200	10	—	88,09	83,91	22,67	1,30	2,50
6	225	1	—	87,10	85,58	23,12	1,25	10,00
7	200	3	—	85,21	83,17	22,47	1,23	10,00
8	250	1	—	85,21	84,15	22,74	1,24	10,00
9	200	1	—	84,73	83,91	22,67	1,23	20,00
10	175	10	—	84,24	84,50	22,83	1,21	10,00
11	250	1	—	86,05	85,14	23,01	1,24	20,00
12	225	3	—	85,66	86,00	23,24	1,22	100,00
13	150	10	—	86,84	86,50	23,37	1,24	100,00
14	200	5	—	88,09	86,78	23,45	1,26	100,00

## К а л н е в ы е

15	150	10	132,70	—	86,07	23,26	1,26	5,00
16	225	1	129,52	—	85,10	23,00	1,22	2,50
17	175	10	129,00	—	86,78	23,45	1,20	10,00
18	225	10	128,10	—	83,86	22,66	1,22	5,00
19	225	10	132,47	—	85,45	22,74	1,28	10,00
20	200	10	129,52	—	85,58	23,12	1,22	10,00
21	150	10	131,73	—	86,61	23,40	1,26	25,00
22	225	10	133,94	—	85,70	23,16	1,30	15,00
23	225	1	130,65	—	83,91	22,67	1,23	20,00
24	200	5	131,00	—	86,10	23,27	1,26	20,00
25	250	5	130,20	—	86,06	23,25	1,22	20,00
26	150	10	130,50	—	86,07	23,26	1,22	100,00
27	250	10	133,94	—	83,91	22,67	1,30	100,00
28	175	1	133,20	—	83,43	22,54	1,30	100,00

Состав фильтрата					Состав осадка в %					Переход в твердую фазу по данным анализа осадка в %	
K <sub>2</sub> O <sub>общ.</sub> г/л	Na <sub>2</sub> O <sub>общ.</sub> г/л	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> г/л	SiO <sub>2</sub> г/л	з.крем.	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	R <sub>2</sub> O	ипп	R <sub>2</sub> O	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>

алюминатные растворы

—	82,31	84,00	0,410	205	33,86	31,86	—	24,12	10,12	1,59	2,13
—	85,52	82,02	0,312	263	25,00	21,16	17,30	18,64	17,90	3,09	3,59
—	82,30	80,03	0,120	650	12,00	22,00	33,45	8,77	25,76	2,37	7,77
—	84,85	80,00	0,205	390	24,25	22,52	15,89	18,00	19,84	2,88	3,17
—	85,21	79,71	0,110	725	25,83	22,47	15,68	16,01	20,01	2,44	3,60
—	85,52	80,58	0,080	987	11,63	22,14	32,91	6,23	27,09	2,23	8,02
—	83,87	79,00	0,058	1421	13,26	23,81	32,75	6,20	23,98	1,96	7,75
—	83,35	79,95	0,056	1401	14,62	22,59	35,30	6,80	20,69	2,33	8,05
—	83,15	73,57	0,055	1345	8,03	20,28	44,81	1,67	25,21	0,88	10,95
—	82,16	77,53	0,053	1462	15,05	20,00	33,10	6,56	25,21	1,88	6,31
—	84,65	75,00	0,050	1500	7,88	22,15	47,89	1,34	20,74	0,70	11,10
—	84,73	40,12	0,030	1338	1,65	20,41	46,08	1,30	30,52	3,40	53,37
—	84,73	52,24	0,028	1741	1,65	21,44	44,19	1,24	31,48	3,10	51,56
—	86,84	42,76	0,032	1425	1,72	21,90	47,73	1,27	27,38	3,06	53,66

люминатные растворы

129,50	—	82,87	0,410	202	25,65	21,36	28,86	10,10	13,83	0,94	3,08
127,31	—	82,00	0,312	263	25,99	19,05	19,12	15,51	0,33	1,56	2,90
125,80	—	81,54	0,120	679	12,52	20,05	34,96	5,15	27,33	1,12	6,60
126,60	—	79,88	0,205	387	20,52	19,40	24,09	11,06	25,21	1,46	3,28
131,08	—	79,50	0,110	723	17,03	18,40	40,90	2,80	20,69	0,46	4,41
125,10	—	80,99	0,080	1006	12,95	21,19	35,45	3,21	27,20	0,70	7,07
128,05	—	76,31	0,058	1362	7,30	21,12	43,80	0,87	26,91	0,33	12,20
132,10	—	80,35	0,057	1408	11,20	19,09	42,48	2,42	24,81	0,58	7,25
128,60	—	75,59	0,055	1374	8,08	19,00	44,29	1,18	23,45	0,38	9,95
125,10	—	77,10	0,053	1454	8,84	19,00	44,06	1,30	25,85	0,40	9,04
128,90	—	76,73	0,050	1534	8,65	20,00	46,50	0,92	23,91	0,34	10,40
129,00	—	44,50	0,032	1483	1,75	20,33	47,00	0,56	30,36	0,55	49,09
131,24	—	39,85	0,028	1423	1,68	20,54	44,95	0,46	33,07	0,74	53,30
132,20	—	51,18	0,033	1706	1,67	19,24	45,05	0,86	33,18	1,38	50,18

алюминатных растворов, содержится относительно меньше щелочи, чем в осадках, полученных при обескремнивании натриевых алюминатных растворов, т. е. алюмосиликаты калия, выделенные из калиевых алюминатных растворов, менее богаты щелочью, чем алюмосиликаты натрия.

Поскольку результаты обескремнивания чисто калиевых алюминатных растворов без добавок не могут удовлетворить требованиям глиноземной промышленности в смысле получения кондиционных по  $\text{SiO}_2$  растворов, практический интерес представляет обескремнивание с добавками извести. Увеличение количеств добавляемой извести способствует значительному увеличению степени обескремнивания как натриевых, так и калиевых алюминатных растворов. Как видно из данных таблицы 2, можно достигнуть одинаковой степени обескремнивания калиевых и натриевых алюминатных растворов, меняя дозировку извести, температуру и экспозицию процесса. В условиях известкового обескремнивания для получения одного и того же содержания  $\text{SiO}_2$  обескремнивание калиевых алюминатных растворов должно проводиться в более жестких условиях, чем натриевых, т. е. с относительно большими добавками  $\text{CaO}$ , при более высокой температуре и большей экспозиции (табл. 2). Но переход  $\text{Al}_2\text{O}_3$  из калиевых и натриевых алюминатных растворов (табл. 2) почти одинаков, а переход калиевой щелочи во всех случаях меньше, чем натриевой.

Так, при обескремнивании с добавкой небольших количеств (2,5 г/л) извести (оп. 2 и 16, табл. 2) переход щелочей из калиевых алюминатных растворов составляет 1,56, а из натриевых 3,02%. Степень перехода  $\text{Al}_2\text{O}_3$  из обоих растворов почти одинакова и приближается к степени перехода  $\text{Al}_2\text{O}_3$  из таких же растворов, обескремнивание которых проводилось без извести.

При обескремнивании как калиевых, так и натриевых алюминатных растворов с добавкой 20 г/л  $\text{CaO}$  достигается содержание 0,050 г/л  $\text{SiO}_2$  (оп. 11, 25, табл. 2). Но переход щелочи из калиевых алюминатных растворов в осадок меньше, чем из натриевых. Даже при обескремнивании с очень большими добавками (100 г/л) извести (оп. 12—14 и 26—28, табл. 2) переход щелочи и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  из калиевых алюминатных растворов меньше, чем из натриевых. Переход из натриевых алюминатных растворов больших количеств щелочи при обескремнивании с добавками 10—100 г/л  $\text{CaO}$  можно объяснить тем, что, помимо кальциевых алюминатов и алюмосиликатов, в случае натриевых алюминатных растворов возможно образование натрий-кальциевого алюмосиликата, а в случае калиевых алюминатных растворов — смешанный калий-кальциевый алюмосиликат практически не образуется.

Образование калий-кальциевых алюмосиликатных соединений, как и вообще соединений, в которых кальций может ассоциироваться или замещать калий, мало вероятно, так как величины ионных радиусов  $\text{K}^+$  (1,33 Å) и  $\text{Ca}^{++}$  (1,05 Å) значительно различаются; а ионные радиусы  $\text{Na}^+$  (0,98 Å) и  $\text{Ca}^{++}$  являются близкими.

## Выводы

1. Изучена степень перехода глинозема и щелочей в осадок при обескремнивании натриевых и калиевых алюминатных растворов. При обескремнивании калиевых алюминатных растворов без извести в более жестких условиях переход щелочи в осадок меньше, чем из натриевых, а переход  $Al_2O_3$  почти одинаков при аналогичных условиях обескремнивания. Это дает основание предполагать, что из чисто натриевых и чисто калиевых алюминатных растворов осаждаются щелочные гидроалюмосиликаты с различными количествами щелочи на 1 молекулу  $Al_2O_3$  (мол. отн.  $K_2O/Al_2O_3 = 0,96-0,98$ , мол. отн.  $Na_2O/Al_2O_3 = 1,21-1,23$ ).

2. Переход  $K_2O$  из калиевых алюминатных растворов в осадок при обескремнивании с добавкой извести (2,5—100 г/л) также меньше, чем из натриевых алюминатных растворов. В случае обескремнивания калиевых алюминатных растворов с известью образуются в основном кальциевые алюмосиликаты, а в случае натриевых алюминатных растворов — не только кальциевые, но и, по-видимому, натрий-кальциевые алюмосиликаты.

3. Переход  $Al_2O_3$  в осадок из калиевых алюминатных растворов при больших добавках  $CaO$  (20—100 г/л) меньше, чем из натриевых алюминатных растворов при одних и тех же степенях обескремнивания.

4. Молярная доля натриевой щелочи в натриевом алюмосиликате (0,39), получающемся при обескремнивании алюминатных растворов без добавок, больше, чем молярная доля калиевой щелочи в калиевом алюмосиликате (0,28). Аналогичная картина наблюдается при сравнении молярных долей щелочей в случае добавок различных количеств извести (2,5—10—100 г/л): молярная доля щелочи в твердой фазе соответственно составляет 0,29—0,10—0,02 в случае обескремнивания натриевых алюминатных растворов и 0,17—0,054—0,006—при обескремнивании калиевых растворов.

Ереванский научно-исследовательский  
институт химии

Поступило 20 VII 1963

Մ. Գ. Մանվելյան և Բ. Ա. Թադևոսյան

ՀԻՄՔԻ ԵՎ ԱԼՅՈՒՄԻՆՈՒՄԻ ՕՔՍԻԴԻ ՀԱՄԵՍԱՏԱԿԱՆ ԱՆՑՈՒՄԸ  
ԿԱՐԾՐ ՖԱԶ ԿԱԼԻՈՒՄԱԿԱՆ ԵՎ ՆԱՏՐԻՈՒՄԱԿԱՆ  
ԱԼՅՈՒՄԻՆԱՏԱՅԻՆ ԼՈՒԾՈՒՅՑՆԵՐԻ ՍԻԼԻԿԱԶՐԿՄԱՆ ԺԱՄԱՆԱԿ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Ուսումնասիրված է զուտ կալիումական և նատրիումական ալյումինատային լուծույթների խոր սիլիկազրկումը՝ կախված կրի տարբեր ավելցուկներից, ջերմաստիճանից և փորձի տեղումից ժամանակամիջոցից:

Պարզված է ալյումինիումի օքսիդի կալիումական և նատրիումական լուծույթների սիլիկատների ժամանակ հիմքի նստվածք անցնելու աստիճանը: Ապացուցված է, որ առանց կրի կալիումական ալյումինատային լուծույթների սիլիկատների ժամանակ, որն ընթանում է ալիդի խիստ պայմաններում, քան նատրիումական ալյումինատային լուծույթների սիլիկատներում՝ հիմքի անցումը նստվածք ալիդի քիչ է, քան նատրիումական ալյումինատային լուծույթներից, իսկ  $Al_2O_3$  անցումը սիլիկատների միևնույն պայմաններում համարյա նույնն է: Այդ թույլ է տալիս ենթադրել, որ զուտ կալիումական և զուտ նատրիումական ալյումինատային լուծույթներից նստվածք են անցնում հիմնային հիդրոալյումատիլիտաներ՝  $Al_2O_3$ -ի մեկ մոլեկուլին ընկնող հիմքի սարքեր քանակությամբ:

Ցուլց է տրված, որ կրի ալիկացումով (2,50—100 գ/լ) սիլիկատների ժամանակ,  $K_2O$ -ի անցումը նստվածք կալիումական ալյումինատային լուծույթներից քիչ է, քան նատրիումական ալյումինատային լուծույթներից, որը բացատրվում է հիմնականում կալցիումական ալյումատիլիտաների դոլայմամբ, իսկ նատրիումալյումինատային լուծույթների դեպքում ոչ միայն կալցիումական, այլև նատրիում-կալցիումական ալյումատիլիտաների գոլայմամբ:

Ցուլց է տրված նույնպես, որ կալիումական ալյումինատային լուծույթներից 20—100 գ/լ քանակությամբ կրի ալիկացման դեպքում  $Al_2O_3$  անցումը նստվածք ալիդի քիչ է, քան նատրիումական ալյումինատային լուծույթներից՝ միևնույն աստիճանի սիլիկատների դեպքում:

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. В. А. Мазель, Производство глинозема. Металлургиздат, Москва, 1955, 233; Сборник трудов по вопросу природы алюминатных растворов. НТО цвет. металлургии, Ленинград, 1959; С. И. Кузнецов, Цвет. металлы 8, 48 (1963).
2. Ф. И. Строков, В. А. Мусяков, Р. В. Прокофьева, Труды ГИПХ 32, 147 (1940); Б. Х. Шварцман, Н. С. Волкова, Материалы Всесоюзного совещания по химии и технологии глинозема. СО АН СССР, Новосибирск, 1960, 125.
3. И. С. Лилев, Докт. диссертация, Новосибирск, 1949; М. Ф. Малышев, Труды ВАМИ 44, 47 (1960); О. И. Аракелян, А. А. Чистякова, Труды VI Всесоюзного совещания по экспериментальной и технической минералогии и петрографии. АН СССР, Москва, 1962.
4. М. Г. Манвелян, А. А. Ханамиян, С. А. Бахчисарайцева, Б. А. Талиашвили, Н. Т. Мкртчян, Цвет. металлы 7, 45 (1962); 11, 66 (1962); М. Г. Манвелян, А. А. Ханамиян, Б. А. Талиашвили, Б. В. Никогосян, Л. Г. Олобикян, М. Г. Степанян, Изв. АН АрмССР, ХН 17, 283 (1964).
5. М. Н. Смирнов, В. А. Крочевский, Р. И. Меламед, Легкие металлы 8, 3 (1959).
6. М. Г. Лейтейзен, М. С. Белецкий, Цвет. металлы 9, 49 (1963).
7. А. И. Пономарев, Методы химического анализа силикатных и карбонатных горных пород. АН СССР, Москва, 1961.