

УДК 542.945.8+546.621

М. Г. Манвелян, Б. А. Талнашвили и А. А. Ханамирян
**О составе твердых фаз, образующихся
 в процессе обескремнивания калиевых алюминатных
 растворов в присутствии извести**

Процесс обескремнивания алюминатных растворов с добавками извести значительно менее изучен, чем процесс обескремнивания без химических добавок. В настоящее время доказано, что в присутствии CaO результаты этого процесса улучшаются, но химическая роль извести в нем объясняется по-разному.

Данных о составе шламов, образующихся при обескремнивании калиевых алюминатных растворов, в литературе нам не удалось найти. Знание же состава таких твердых фаз необходимо, так как при переработке высококремнеземистого сырья методом калиевого химического обогащения породы, разработанным в ЕРНИИХИМ-е, получаются преимущественно калиевые алюминатные растворы.

Нами исследовался процесс обескремнивания чисто калиевых алюминатных растворов в различных условиях: при температурах 150—250°C, экспозициях 1—10 часов, с добавкой извести в количествах 2,5—100 г/л. Исходные алюминатные растворы имели следующий средний состав: $K_2O_{\text{общ.}} = 130,14$ г/л; $K_2O_{\text{карб.}} = 33,00$ г/л; $Al_2O_3 = 84,50$ г/л; $SiO_2 = 3,70$ г/л; $\alpha_{\text{крем.}} = 22,90$; $\alpha_{\text{кауст.}} = 1,23$. Методики проведения опытов и анализов описывались нами ранее [1, 2]. Результаты химического анализа твердых фаз, получаемых в процессе обескремнивания алюминатных растворов, и промывных вод приведены в таблицах 1—2.

При сопоставлении этих таблиц с данными работы [2] можно отметить, что молекулярные соотношения основных компонентов в осадках, полученных при разных условиях обескремнивания калиевых алюминатных растворов без добавок извести (1) и с добавками 2,5 г/л CaO (2), близки*:

$$\left. \begin{aligned} \frac{SiO_2}{Al_2O_3} &= 1,98; \\ \frac{K_2O}{Al_2O_3} &= 0,99 \end{aligned} \right\} (1)$$

$$\left. \begin{aligned} \frac{SiO_2}{Al_2O_3} &= 2,09; \\ \frac{K_2O}{Al_2O_3} &= 0,78 \end{aligned} \right\} (2)$$

При малых количествах добавляемой извести (2,5 г/л) обескремнивание калиевых алюминатных растворов в основном осуществляется,

* В уравнениях (1), (2) и (3) приведены [средние значения соотношений компонентов.

Таблица 1

Результаты обескремнивания чисто калиевых алюминатных растворов при температуре 150°

Условия опыта		Состав твердой фазы в %					Молекулярные соотношения в твердой фазе			Состав промывных вод в г/л		
экспози- ция, час	добавка СаО, г/л	SiO ₂	Al ₂ O ₃	СаО	K ₂ O	п.п.п				K ₂ O	Al ₂ O ₃	SiO ₂
							K ₂ O Al ₂ O ₃	SiO ₂ Al ₂ O ₃	СаО Al ₂ O ₃			
1	2,5	23,49	19,80	18,00	15,10	23,61	0,82	2,02	1,66	0,68	0,34	0,005
1	10,0	11,99	20,00	40,00	2,41	25,60	0,13	1,02	3,64	0,88	0,51	0,004
1	20,0	8,81	21,70	45,10	1,68	22,71	0,08	0,69	3,78	0,50	0,64	0,008
1	100,0	1,81	19,50	49,00	0,95	28,74	0,05	0,16	3,57	1,20	0,67	0,003
5	2,5	28,18	24,46	17,72	15,56	14,08	0,69	1,96	1,32	0,75	0,40	0,009
5	5,0	20,05	24,03	25,83	12,81	17,28	0,57	1,41	1,95	0,95	0,61	0,004
5	10,5	15,05	21,16	37,27	3,23	23,29	0,16	1,21	3,20	1,40	0,75	0,009
5	25,0	7,51	22,94	48,30	0,95	20,30	0,04	0,56	3,82	1,65	0,82	0,008
5	50,0	3,74	21,30	49,56	0,84	24,56	0,04	0,29	4,23	1,60	1,75	0,009
5	100,0	1,81	19,30	50,93	0,46	27,50	0,03	0,16	4,60	2,00	1,80	0,004
10	2,5	28,35	22,17	20,34	15,03	14,11	0,72	2,18	1,67	0,73	0,37	0,005
10	5,0	25,85	21,36	28,86	11,10	12,83	0,56	2,06	2,46	0,96	0,49	0,004
10	10,0	13,51	22,20	34,00	4,01	26,28	0,19	1,04	2,79	1,00	0,54	0,006
10	25,0	7,30	21,13	43,80	0,87	26,91	0,05	0,59	3,77	1,21	0,55	0,008
10	50,0	3,46	21,39	45,94	0,76	28,45	0,05	0,28	3,91	1,35	0,71	0,007
10	100,0	1,75	20,33	47,00	0,56	30,36	0,03	0,15	3,21	2,00	0,95	0,007

по-видимому, за счет образования калиевого алюмосиликата, поскольку содержание K₂O в твердых фазах достаточно велико (около 18%) и такое количество извести в процессе обескремнивания мало эффективно. В осадках, полученных при обескремнивании с добавкой 10 г/л СаО, наблюдается резкое уменьшение содержания щелочи (до 3,5%), а следовательно, и калиевого алюмосиликата.

При сравнении молекулярных соотношений компонентов в твердых фазах обескремнивания, проводимого с добавками больших количеств извести (20—100 г/л) (3),

$$\left. \begin{aligned} \frac{\text{SiO}_2}{\text{Al}_2\text{O}_3} &= 0,68 \div 0,14; \\ \frac{\text{K}_2\text{O}}{\text{Al}_2\text{O}_3} &= 0,06 \div 0,04 \end{aligned} \right\} (3)$$

с молекулярными соотношениями компонентов в осадках, полученных в процессе обескремнивания без добавок (1) или с добавками малых количеств извести (2), можно видеть, что значения их в уравнениях (3) уменьшаются. Твердые фазы, полученные при обескремнивании алюминатных растворов с добавкой 100 г/л СаО, содержат всего 0,4%

K₂O. Одновременно растет молекулярное соотношение $\frac{\text{СаО}}{\text{Al}_2\text{O}_3}$ — от 1,75 (в осадках, полученных при обескремнивании с добавкой 2,5 г/л СаО) до 3,84 ÷ 4,11 (в осадках, полученных при обескремнивании с добав-

Результаты обескремнивания чисто калиевых алюминатных растворов
при температурах 200° и 250°

Условия опыта		Состав твердой фазы в %					Молекулярные соотношения в твердой фазе			Состав промывных вод в г/л		
экспозиция, час	добавка СаО, г/л	SiO ₂	Al ₂ O ₃	СаО	K ₂ O	п.п.п.				K ₂ O	Al ₂ O ₃	SiO ₂
							K ₂ O / Al ₂ O ₃	SiO ₂ / Al ₂ O ₃	СаО / Al ₂ O ₃			
При температуре 200°												
1	2,5	24,05	22,35	19,64	15,60	18,36	0,76	1,83	1,60	0,56	0,44	0,00
1	10,0	13,95	22,02	40,39	3,41	20,23	0,17	1,07	3,34	0,95	0,65	0,00
1	20,0	7,74	20,60	43,16	1,40	27,10	0,07	0,64	3,81	1,25	1,11	0,00
1	100,0	1,68	21,63	45,73	0,92	30,04	0,05	0,13	3,85	2,00	1,80	0,00
5	2,5	23,44	21,10	18,32	15,27	21,87	0,78	1,89	1,58	0,60	0,54	0,00
5	10,0	13,51	21,25	40,07	3,55	21,62	0,18	1,08	3,43	1,34	1,02	0,00
5	20,0	8,84	19,00	44,06	1,30	25,85	0,07	0,79	4,22	1,54	1,19	0,00
5	100,0	1,69	19,95	46,31	0,77	31,28	0,04	0,14	4,22	2,74	2,33	0,00
10	2,5	27,50	21,84	23,09	15,20	12,37	0,75	2,00	1,92	0,89	0,81	0,00
10	10,0	12,95	21,19	35,15	3,21	27,20	0,20	1,04	3,02	1,15	1,40	0,00
10	20,0	8,10	21,51	43,99	1,03	25,37	0,05	0,64	3,72	1,67	1,78	0,00
10	25,0	6,59	20,47	45,18	0,85	26,91	0,04	0,55	4,03	2,11	2,45	0,00
10	50,0	3,43	21,00	46,80	0,71	28,06	0,04	0,28	4,50	2,30	2,40	0,00
10	100,0	1,76	21,11	48,30	0,55	27,28	0,03	0,13	3,92	2,50	2,35	0,00
При температуре 250°												
1	2,5	27,80	21,83	21,27	16,40	12,70	0,81	2,16	1,77	0,94	0,51	0,00
1	10,0	14,00	20,33	39,50	3,48	22,69	0,19	1,16	3,53	1,60	1,00	0,00
1	20,0	8,22	19,02	43,85	1,08	27,83	0,06	0,73	4,30	1,99	1,40	0,00
1	100,0	1,79	20,03	48,90	0,86	28,41	0,05	0,15	4,44	2,00	1,58	0,00
5	2,5	27,51	21,08	20,86	16,13	14,42	0,81	2,22	1,60	0,53	0,51	0,00
5	10,0	15,95	18,33	39,50	3,48	22,75	0,20	1,48	3,92	1,34	0,99	0,00
5	20,0	8,65	20,00	46,50	0,92	23,91	0,05	0,73	4,23	0,65	0,92	0,00
5	100,0	1,86	22,08	50,70	0,83	24,53	0,04	0,14	4,18	1,95	1,85	0,00
10	2,5	29,50	21,83	25,30	16,40	6,97	0,81	2,27	2,11	1,28	1,11	0,00
10	5,0	25,55	20,17	29,78	11,28	13,22	0,61	2,16	2,69	1,45	1,50	0,00
10	10,0	13,78	20,16	38,15	3,63	24,28	0,20	1,16	3,44	2,00	2,20	0,00
10	20,0	8,00	20,35	43,50	1,43	26,72	0,08	0,67	3,89	2,20	1,60	0,00
10	50,0	3,35	21,37	45,48	1,01	28,79	0,05	0,27	3,87	2,11	1,95	0,00
10	100,0	1,68	20,54	44,95	0,46	32,37	0,01	0,14	3,98	2,50	2,60	0,00

кой 20—100 г/л СаО). Эти данные подтверждают сделанное ранее предположение [1], что с увеличением количества добавляемой ивести (выше 5 г/л) обескремнивание алюминатных растворов протекает в основном за счет образования не щелочных, а кальциевых алюмосиликатов, а переход Al₂O₃ из раствора в осадок сверх стехиометрического соотношения в алюмосиликате кальция обусловлен образованием кальциевых алюминатов.

В промывные воды переходят главным образом K₂O и Al₂O₃ адсорбированные твердыми фазами в виде калиевого алюмината; увеличением количества добавляемой при обескремнивании известняк их содержание в промывных водах растет. Степень перехода кремнезема в промывные воды, независимо от условий обескремнивания

Таблица 3

Межплоскостные расстояния кристаллов осадков, полученных при обескремнивании алюминатных растворов с добавками извести

CaCO ₃ [4]		5CaO·3Al ₂ O ₃ [3]		Ca(Al ₂ Si ₄ O ₁₂)·4H ₂ O [4]		K(AlSiO ₄) [4]		Твердые фазы, полученные при обескремнивании чисто калиевых алюминатных растворов, содержащих 3,7 г/л SiO ₂ в течение 10 часов											
								при 150° с до- бавкой 2,5 г/л CaO		при 150° с до- бавкой 10 г/л CaO		при 225° с до- бавкой 15 г/л CaO		при 225° с до- бавкой 20 г/л CaO		при 225° с до- бавкой 50 г/л CaO		при 225° с до- бавкой 100 г/л CaO	
l	d	l	d	l	d	l	d	l	d	l	d	l	d	l	d	l	d	l	d
—	—	—	—	10	7,64	—	—	2	7,64	2	7,71	—	—	—	—	4	7,55	2	7,59
—	—	—	—	10	6,91	—	—	8	6,98	3	7,25	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	1	6,50	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	8	5,04	4	5,24	4	4,24	6	5,22	4	5,21	5	5,73	8	5,05	5	5,12	7	5,02
—	—	—	—	4	4,91	4	3,92	2	4,77	8	5,03	3	5,11	—	—	1	4,94	6	4,86
—	—	—	—	2	4,56	—	—	3	4,42	—	4,50	2	4,44	3	4,39	4	4,44	4	4,41
—	—	—	—	6	4,25	4	3,46	1	4,15	3	4,20	—	—	—	—	—	—	—	—
2	3,84	4	3,77	6	4,07	2	3,28	2	3,86	—	—	2	4,09	1	3,80	1	3,77	1	3,73
—	—	—	—	4	3,54	10	3,09	2	3,49	2	3,39	2	3,60	—	—	3	3,35	5	3,33
—	—	—	—	—	—	—	2,94	3	3,33	5	3,31	4	3,22	—	—	—	—	—	—
10	3,02	4	3,03	10	3,18	4	2,79	10	3,04	6	3,09	10	3,04	4	3,31	4	3,13	5	3,11
—	—	—	—	4	2,94	2	2,69	5	2,95	8	3,01	2	2,90	10	3,02	2	3,01	7	2,78
—	—	—	—	—	—	—	8,2,50	9	2,78	2	2,81	9	2,75	10	2,74	8	2,72	—	—
—	—	—	—	6	2,67	2	2,41	5	2,65	10	2,77	1	2,63	1	2,61	10	2,66	10	2,609
—	—	—	—	4	2,52	2	2,24	1	2,56	4	2,52	6	2,50	—	—	2	2,55	2	2,551
5	2,49	8	2,44	4	2,40	2	2,18	4	2,27	5	2,44	4	2,41	3	2,40	4	2,47	3	2,439
6	2,27	8	2,20	—	—	—	5,2,13	8	2,27	8	2,27	7	2,25	1	2,32	9	2,38	9	2,305
—	—	—	—	2	2,16	2	2,06	5	2,18	—	—	1	2,17	1	2,17	5	2,14	—	—
7	2,08	—	—	2	2,07	2	1,97	5	2,08	4	2,09	2	2,09	1	2,13	1	2,10	8	2,026
—	—	—	—	4	1,97	4	1,93	6	2,02	6	2,01	8	2,00	9	1,99	9	2,02	2	1,978
8	1,91	—	—	2	1,91	2	1,86	4	1,91	2	1,91	3	1,91	3	1,89	—	—	5	1,940
9	1,86	—	—	—	—	—	4,1,82	5	1,87	2	1,87	—	—	2	1,82	—	—	—	—
—	—	—	—	2	1,84	4	1,76	1	1,84	—	—	3	1,87	—	—	1	1,93	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	5	1,80	—	—	2	1,82	—	—	2	1,80	—	—
—	—	—	—	4	1,78	2	1,67	1	1,78	2	1,79	1	1,77	1	1,77	2	1,77	4	1,791
—	—	—	—	—	—	—	—	4	1,73	—	—	—	—	6	1,71	2	1,73	5	1,736
—	—	—	—	4	1,73	—	—	1	1,71	5	1,72	4	1,73	—	—	1	1,70	1	1,722
—	—	—	—	—	—	—	—	4	1,67	5	1,66	3	1,70	2	1,68	4	1,67	6	1,673
—	—	—	—	6	1,66	2	1,67	—	—	—	—	—	—	8	1,64	—	—	2	1,632
2	1,62	4	1,63	1	1,61	—	—	1	1,63	1	1,69	—	—	2	1,61	2	1,60	2	1,590
6	1,60	6	1,60	—	—	—	4,1,58	2	1,59	3	1,60	2	1,58	1	1,58	2	1,58	—	—
—	—	—	—	—	—	—	2,1,55	1	1,58	1	1,58	—	—	2	1,58	—	—	—	—
—	—	—	—	10	1,56	—	4,1,50	1	1,56	—	—	—	—	1	1,56	—	—	2	1,561
—	—	—	—	—	—	—	—	1	1,54	1	1,55	1	1,53	1	1,51	1	1,56	—	—
6	1,52	2	1,50	—	—	—	—	1	1,51	—	—	—	—	2	1,51	—	—	—	—
—	—	—	—	2	1,49	—	—	1	1,50	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	1	1,46	—	—	2	1,47	2	1,46	1	1,48	2	1,485
3	1,47	2	1,47	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	2	1,43	—	—	—	—
3	1,44	—	—	—	—	—	—	2	1,44	—	—	—	—	2	1,41	—	—	—	—
4	1,41	—	—	—	—	—	—	1	1,41	—	—	1	1,43	2	1,41	1	1,45	2	1,447
—	—	—	—	—	—	—	—	2	1,39	1	1,39	3	1,38	1	1,38	—	—	1	1,433
1	1,35	2	1,34	4	1,38	—	—	1	1,35	—	—	1	1,35	1	1,35	2	1,40	2	1,402
2	1,33	4	1,31	4	1,34	—	—	1	1,33	2	1,36	2	1,34	1	1,33	1	1,36	1	1,364
3	1,25	2	1,27	—	—	—	—	1	1,29	—	—	1	1,31	1	1,31	2	1,35	2	1,312
—	—	—	—	4	1,28	4	1,25	1	1,28	2	1,32	2	1,29	1	1,30	2	1,31	—	—

количества добавляемой извести, ничтожно мала (молярное отношение SiO_2 в среднем 0,01). Al_2O_3

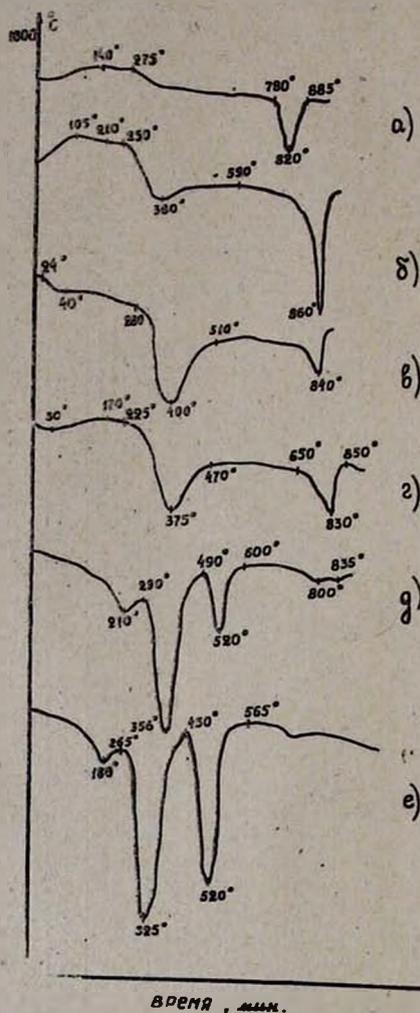


Рис. 1. Термограммы твердых фаз, полученных при обескремивании калиевых алюминатных растворов при 225 °С в течение 10 часов с добавкой: а) 2,5 г/л CaO; б) 5 г/л CaO; в) 10 г/л CaO; г) 15 г/л CaO; д) 50 г/л CaO; е) 100 г/л CaO.

Согласно рентгенометрическому анализу, осадки, полученные при разных температурах и экспозициях процесса обескремивания калиевых алюминатных растворов в присутствии различных добавок извести, являются многофазными.

При расшифровке рентгенограмм исследованных твердых фаз сравнением их с межплоскостными расстояниями кристаллов химических соединений, приведенными в литературе [3] (табл. 3), в них зафиксированы: $5\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$ — алюминат кальция, $\text{K}[\text{AlSiO}_4]$ — калиофилит, $\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{12}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ — филиппит, CaCO_3 — кальцит.

Термографический анализ осадков, полученных в различных условиях обескремнивания калиевых алюминатных растворов с добавками 2,5–100 г/л CaO, показал, что с увеличением количества добавляемой в исходные растворы извести увеличивается содержание в осадках гидроалюминатов кальция. Это выражается в увеличении глубины эндотермических эффектов в интервале температур 320–400° (рис. 1), характерных для процессов обезвоживания гидроалюминатов кальция [4].

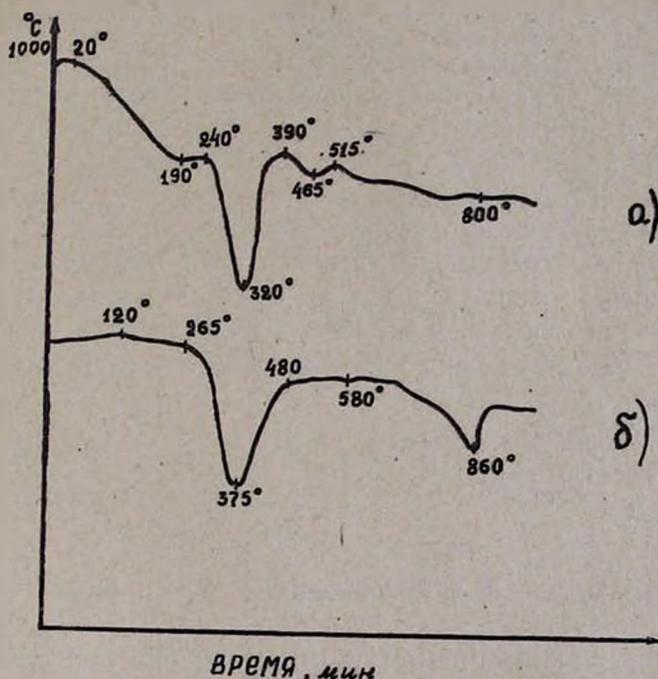


Рис. 2. Термограммы твердых фаз, полученных при обескремнивании калиевых алюминатных растворов с добавкой 25 г/л CaO в течение 10 часов: а) при 150°; б) при 200°.

Эндотермические эффекты при 820° и 860°, обусловленные, как известно, разложением карбоната кальция на известь и углекислый газ, достигают наибольшей глубины на термограммах осадков, полученных при обескремнивании с добавлением в раствор 2,5 и 5 г/л CaO (рис. 1). При увеличении количества вводимой в исходный раствор извести до 25 г/л глубина эндотермического эффекта при температурах 820–860°, а следовательно, относительное количество CaCO_3 , уменьшается, и тем в большей степени, чем ниже была температура выделения осадков при обескремнивании (рис. 2). Небольшие экзо-

термические эффекты в интервале температур 800—885° можно объяснить фазовыми превращениями алюмосиликата калия.

На основании приведенных данных можем сказать, что при добавках небольших количеств извести обескремнивание происходит, в основном, за счет образования калиевого алюмосиликата, а часть введенной в раствор CaO реагирует с имеющимся в растворе карбонатным ионом с образованием кальцита. При увеличении количества добавляемой извести кремнезем алюминатных растворов при обескремнивании связывается в кальциевый алюмосиликат; одновременно уменьшается содержание в осадках калиевого алюмосиликата и кальцита и увеличивается содержание гидроалюминатов кальция.

В ы в о д ы

Химическим, рентгенометрическим и термографическим методами исследованы белые шламы, полученные в различных условиях обескремнивания чисто калиевых алюминатных растворов при переменных добавках извести. Выявлено, что в процессе обескремнивания калиевых алюминатных растворов образуются многофазные осадки. На основании данных химического анализа установлено, что при добавках 2,5 г/л извести обескремнивание происходит в основном за счет образования калиевого алюмосиликата. При увеличении количества добавляемой извести содержание калиевого алюмосиликата уменьшается, и осадок состоит в основном из кальциевых алюмосиликатов и гидроалюминатов.

Ереванский научно-исследовательский
институт химии Госхимкомитета
при Госплане СССР

Поступило 5 X 1964

Մ. Գ. Մանվելյան, Բ. Ա. Թալաշվիլի և Ա. Ա. Խանամիրյան

ԿՐԻ ՆԵՐԿԱՅՈՒԹՅԱՄԲ ԿԱԼԻՈՒՄԱԿԱՆ ԱԼՅՈՒՄԻՆԱՏԱՅԻՆ ԼՈՒԾՈՒՅՔՆԵՐԻ ՍԻԼԻՑԻՈՒՄԱԶԻԿԱՆ ՊՐՈՑԵՍՈՒՄ ԱՌԱՋԱՑԱԾ ՊԻՆԴ ՖԱԶԵՐԻ ԲԱԶԱԴՐՈՒԹՅԱՆ ՄԱՍԻՆ

Ա. մ. փ ո փ ո լ մ

Հետազոտված են տարբեր պայմաններում կրի փոփոխական քանակների ավելացման դեպքում մաքուր կալիումական ալյումինատային լուծույթների սիլիցիումազրկման պրոցեսում ստացված պինդ ֆազերը:

Գարգված է, որ կրի ոչ մեծ քանակների ավելացման դեպքում սիլիցիումազրկումը տեղի է ունենում հիմնականում կալիումական ալյումոսիլիկատի առաջացման հաշվին: Ավելացվող կրի քանակի մեծացման դեպքում նստվածքը բաղկացած է կալցիումական ալյումոսիլիկատից և կալցիումական հիդրոալյումինատից:

Գիմիական, ռենտգենոչափական և թերմոգրաֆիկ մեթոդներով պարզված է, որ կալիումական ալյումինատային լուծույթների սիլիցիումազրկման պրոցեսում առաջանում են բազմաֆազ նստվածքներ՝ բաղկացած կալիումական և կալցիումական ալյումոսիլիկատներից, կալցիումական հիդրոալյումինատներից և կալցիտից, նրանց վրա ադսորբցված հիմնային ալյումոսիլիկատներով, որոնք հեռացվում են լվացման ջրերով:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. М. Г. Манвелян, Б. А. Талиашвили, Изв. АН АрмССР, ХН 17, 636 (1964).
2. М. Г. Манвелян, Б. А. Талиашвили, Изв. АН АрмССР, ХН 18, 446 (1965).
3. В. И. Михеев, Рентгенометрический определитель минералов. Госгеолтехиздат Москва, 1957 г.
4. М. Г. Лөйтэйзен, М. С. Белецкий, Цветные металлы, № 9, 49 (1963). Н. И. Горбунов, И. Т. Цюрупа, Е. А. Шурыгина, Рентгенограммы, термограммы и кри-вые обезвоживания минералов, встречающихся в почвах и глинах. АН СССР, Москва, 1962 г.