

ISSN 0515-9628



ՄԱՐԾԻ ԳՐԱԴԱՐԱՆ
ԵՐԵՎԱՆԻ ԱՊՆԱԿՆԵՐ

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ԳԻՄԻԱԿԱՆ ՀԱՆՐԱՆ

ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ АРМЕНИИ

CHEMICAL JOURNAL OF ARMENIA

Издается с 1947 г.

Խ Մ Բ Ա Գ Ր Ա Կ Ա Ն Կ Ո Ւ Ե Գ Ի Ա

Ա. Ք. Բաբայան (գլխ. խմբագիր), Շ. Հ. Բաղանյան (գլխ. խմբագրի տեղակալ),
Գ. Հ. Գրիգորյան, Վ. Մ. Բառայան, Մ. Հ. Ինճիկյան (գլխ. խմբագրի տեղակալ),
Ա. Հ. Մանրաշյան, Մ. Գ. Մանվելյան, Գ. Ք. Մարտիրոսյան, Ա. Կ. Պիրենյան,
Ս. Հ. Վարդանյան, Ս. Ա. Տեր-Դանիելյան (պատ. քարտուղար)

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

А. Т. Бабаян (глав. редактор), Ш. О. Бадалян (зам. глав. редактора),
С. А. Вартанян, Г. О. Григорян, М. Г. Инджикян (зам. глав. редактора),
М. Г. Манвелян, А. А. Манташян, Г. Т. Мартиросян, С. К. Пиренян,
В. М. Тараян, С. А. Тер-Даниелян (ответ. секретарь)

Խմբագրության հասցեն՝ Երևան-19, Բարեկամության, 24դ, հեռ. 56-08-31

Адрес редакции: Ереван-19, Барекамутиян, 24г, тел. 56-08-31

ИНСТИТУТУ ОБЩЕЙ И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ
 АКАДЕМИИ НАУК АРМЯНСКОЙ ССР—20 ЛЕТ

Большое распространение различных щелочных алюмосиликатных пород и другого нерудного сырья в Армении, а также потребность промышленности республики в них привели к необходимости создания нового института. В 1957 году на базе сектора неорганической химии Института химии АН Арм.ССР был создан Научно-исследовательский институт химии Совнархоза—ИОНХ АН Арм.ССР.

Основной задачей вновь созданного института являлась разработка теоретических основ и технологии комплексной переработки нефелиновых сиенитов, предложенной академиком АН Арм.ССР М. Г. Манвеляном, который на протяжении долгих лет был научным руководителем проблемы и директором института.

В состав института входили следующие лаборатории: обогащения (зав. М. Г. Манвелян), поверхностных явлений (зав. Т. В. Крмоян), физической химии растворов и расплавов (зав. Г. Г. Бабаян), рентгеноструктурного анализа и технической петрографии (зав. Л. О. Атомян), ереванитов (зав. С. О. Налчаджян), минеральных солей (зав. Г. О. Григорян) электроварки стекла (зав. А. Ф. Мелик-Ахназарян), химии и технологии стекла (зав. Қ. А. Қостанян).

В дальнейшем институт был расширен и в настоящее время является одним из крупных институтов Академии наук.

Систематические исследования химизма и технологии гидрощелочной переработки алюмосиликатных пород, проведенные в лабораторных и опытно-заводских условиях, внесли значительный вклад в науку и позволили разработать оригинальный безотходный способ комплексной переработки нефелиновых и псевдолейцитовых сиенитовых пород на глинозем и другие продукты.

В результате проведенных работ выявлены основные черты поведения главных породобразующих минералов щелочных полевых шпатов, плагноклазов, нефелина, амфиболов и некоторых других минералов, обусловленные условиями щелочной обработки и их кристаллохимическими особенностями.

Физико-химические исследования щелочно-кремнеземистых растворов и их каустификация позволили выявить условия выделения девятиводного метасиликата натрия, двойных солей калий-натриевого силиката, а также метасиликата кальция. Карбонизацией растворов метасиликата натрия были получены ереваниты. На основании изучения адсорбционно-структурной характеристики ереванита и фазового

перехода двуокиси кремния был получен продукт высокой чистоты— SiO_2 .

Разработка способов получения новых силикатных материалов явилась большим вкладом в науку и имеет большое народно-хозяйственное значение. Так, впервые на базе ереванитов (комплексное сырье для варки стекол) разработаны составы шихт для специальных стекол, а на базе кремнезема—оптических и кварцевых стекол.

Гидрометасиликаты кальция находят применение в производстве красок, пластмасс, являются хорошим фильтрующим и адсорбирующим агентом.

Научно-исследовательские разработки доводятся до промышленного уровня на крупном опытном заводе института. Завод в настоящее время производит более 15 тыс. тонн метасиликата натрия, а также других продуктов, которые испытываются в различных отраслях народного хозяйства. Так, метасиликат натрия поставляется более сорока организациям как отбеливающее, дезинфицирующее и моющее средство. Его успешно применяют также на Каджаранском горно-молибденовом комбинате в процессах фильтрации. Области применения метасиликата натрия в СССР определены благодаря работам ИОНХ АН Арм.ССР и его опытному заводу.

Значительные результаты достигнуты в исследовании химии и технологии обескремнивания чисто калиевых и смешанных натрий-калиевых алюминатных растворов.

Впервые был разработан и предложен режим работы автоклава при двухфазном питании восходящим потоком—пульпа-равновесный щелочной раствор по схеме теплообмена.

Разработанный на примере нефелинового шенита способ комплексной переработки с успехом можно применять и для других пород: перлитов, туфов, пемз и др.

Специалисты, занимающиеся электроваркой, химией и технологией стекла, на протяжении ряда лет выполняли научно-исследовательские работы, связанные с разработкой новых конструкций электропечей, с внедрением молибденовых электродов в стекольную промышленность. Выполненные обширные теоретические и экспериментальные работы по исследованию электропроводности расплавленных стекол внесли большой вклад в разработку конструкций электропечей.

Объем проведенных научно-исследовательских и опытно-конструкторских работ в этих лабораториях, их высокий научный уровень, а также их народно-хозяйственная значимость позволили уже в начале 70-х годов отделить их в качестве отдельной исследовательской единицы.

Значительные успехи достигнуты в институте и на его опытном заводе в области разработки способа получения фильтрующих порошков, по своим качествам не уступающих порошкам зарубежных фирм.

Опытные партии порошков успешно используются в различных отраслях промышленности.

Признание получили работы по исследованию физико-химических основ обезвоживания фосфогипса, а также гидратации продуктов обжига. Полученные результаты приняты за основу при строительстве цехов по производству высокопрочного гипса и сушки-грануляции фосфогипса.

Значительные успехи достигнуты при разработке способов утилизации и извлечения фтористых соединений из фторсодержащих отходящих газов.

В институте выполнены работы по переработке отхода производства высокотемпературных нагревателей—дисилицида молибдена, на ценный продукт—молибдат кальция.

Приведенные примеры свидетельствуют о том, что теоретические работы, выполненные в институте, успешно используются для разработки и внедрения новой технологии в промышленность.

В институте выросло большое количество квалифицированных специалистов—2 доктора наук и более 50 кандидатов наук, которые успешно работают в различных научных и педагогических учреждениях республики.

Сотрудники института к своему 20-летию приходят со значительными успехами. Свой многолетний научный опыт коллектив института использует для выполнения научно-исследовательских работ, имеющих теоретический и прикладной характер, с целью создания новых рентабельных безотходных технологий комплексной переработки природного сырья.

Зав. лабораторией ИОНХ АН Арм.ССР
канд. хим. наук

Г. О. ГРИГОРЯН

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.183.23

ЭЛЕКТРОННО-МИКРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ
 ПРОЦЕССА СПЕКАНИЯ НАТРИЕВОГО ЕРЕВАНИТА-10

М. Г. МАНВЕЛЯН и К. Б. ОГАНЕСЯН

Институт общей и неорганической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 8 VI 1977

Проведено электронно-микроскопическое исследование процесса спекания натриевого ереванита-10—продукта комплексной переработки нефелинового сиенита. Показано, что спекание ереванита-10 проходит по механизму, общему для корпускулярных систем, но значительно быстрее и при более низких температурах, чем обычно чистый кремнезем. Интенсивное объемное спекание и стеклование ереванита-10 начинается при $t > 700^\circ$; при этой же температуре наблюдается образование кристаллического SiO_2 .

Рис. 3, табл. 1, библиографических ссылок 18.

Термическая обработка ксерогелей, в частности силикагелей, предварительно пропитанных солями щелочных и щелочноземельных элементов [1, 2]—один из эффективных способов получения адсорбентов и носителей с малой поверхностью и широкими порами. В этом отношении определенный интерес представляет новый силикатный материал—натриевый ереванит-10, получаемый при комплексной переработке нефелинового сиенита [3]. Химический состав ереванита-10 в пересчете на сухое вещество (вес %): SiO_2 —90, Na_2CO_3 —10, примеси—10⁻³. Сода частично находится в хемосорбированном состоянии — $\text{Si}-\text{ONa}$ [4].

Распределение соды в ереваните-10 более однородно, чем в случае самого тщательного перемешивания (или пропитки) кремнезема с содой. В ереваните-10 сода покрывает поверхность глобул кремнезема тонкой оболочкой [4].

Термическая обработка тонкодисперсного порошка ереванита-10 опытно-заводского производства проводилась в интервале $200 \div 1300^\circ$ в течение 4 час. Структура полученных образцов исследовалась методами адсорбции (расчет величин удельной поверхности по БЭТ, изотерм адсорбции криптона [5]), электронной микроскопии [6] и ИК спектроскопии [7].

Основные результаты исследования приведены в таблице.

Таблица

Влияние термической обработки на структурные характеристики натриевого ереванита-10

Температура, °С	Величина удельной поверхности, м ² /г	Наблюдаемая структура по данным	
		электронной микроскопии	ИК спектроскопии
	исходный 17,6	глобулярная ($D_{\text{в. м.}}$ 50—100 Å), содовый покров	аморфный, Na ₂ CO ₃
400	8,5	агрегированная корпускулярная ($D_{\text{в. м.}}$ 600 Å)	.
600	7,6	.	аморфный, SiO ₂
700	6,2	губчатая, широкопористая	.
800	2,2	грубодисперсная, рыхлоупакованная	.
900	1,4	рельефная, расплывшаяся масса	.
1000	0,56	плотная масса, игольчатые кристаллы	кристобалит
1300	0,27	плотная масса, гексагональные и игольчатые кристаллы	.

Как видно из таблицы, уже при 400° поверхность ереванита-10 сокращается в 2 раза. Следующее, более резкое сокращение S происходит при 800° ($S=2,2$ м²/г), а при $t \geq 1000^\circ$ поверхность ереванита-10 почти полностью спекается.

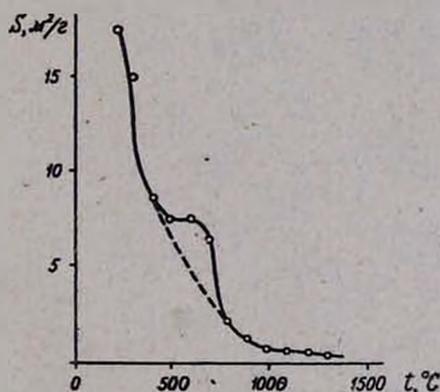


Рис. 1. Кривая зависимости S от t прогрева натриевого ереванита-10.

Приведенная на рис. 1 кривая зависимости S от t прогрева ереванита-10 несколько отличается от соответствующих кривых, полученных для чистого кремнезема, для которых характерно линейное падение S с ростом t [18]. Здесь же в интервале 400—700° наблюдается почти горизонтальный ход кривой, указывающий на термостабильность поверхности. Лишь при $t > 800^\circ$ восстанавливается характерный для SiO₂ вид кривой.

На рис. 2 приведены электронно-микроскопические снимки образцов 1—8.



Рис. 2. Электронно-микроскопические снимки угольных реплик с поверхности частиц порошка исходного ереванита-10 (а) и образцов, прогретых при: б—400, в—700, г—800, д—900, е—1000, ж, з, и—1300°.

Исходный ереванит-10 имеет мелкоглобульное строение скелета (рис. 2а), размер глобул 50—100 Å (просматривается сквозь пленку—содовую оболочку [4]). Прогрев при 400° приводит к значительному уплотнению структуры, деформации и «срастанию» глобул в цепочки и агрегаты (рис. 2 б). Пленка, заметная на рис. 2 а, здесь отсутствует.

Примерно такая же картина, но с большим числом агрегированных образований, наблюдалась при просмотре образца 3. Термическая обработка при 700° приводит к образованию широкопористой структуры (поры—светлые участки между «сросшимися» агрегатами $D_{\text{н.н.}} \sim 1000\text{—}1500 \text{ \AA}$). При 800° образуется рыхлоупакованная грубодисперсная структура, состоящая из плотных слоистых агрегатов размером $15\text{—}40 \text{ мик}$ (такого же порядка зазоры—пустоты между ними, рис. 2 г). В ереваните-10, прогретом при 900° (рис. 2 д), наряду с грубодисперсной структурой видны микрообласти расплывшейся рельефной массы, напоминающей губчатые стекла. При 1000° глобулярный скелет ереванита-10 спекается в стеклообразную массу, на поверхности которой (в углублениях) наблюдаются игольчатые кристаллы ($l = 1000\text{—}1500 \text{ \AA}$), число которых с дальнейшим ростом температуры увеличивается, и на микрофотографии образца 8 (1300°) уже видны упакованные в пачки игольчатые и большое количество очень мелких плоских кристаллов (в левом верхнем углу рис. 2 ж). На рис. 2з приведены отдельные микрообласти поверхности скола образца 8, снятые при большем электронно-оптическом увеличении (видны длинные кристаллы и кристаллы гексагональной формы). Визуально наблюдается спекание тонкодисперсного порошка ереванита-10 в крупку (при $700\text{—}900^\circ$), а затем при дальнейшем повышении t —в прозрачную стеклообразную массу.

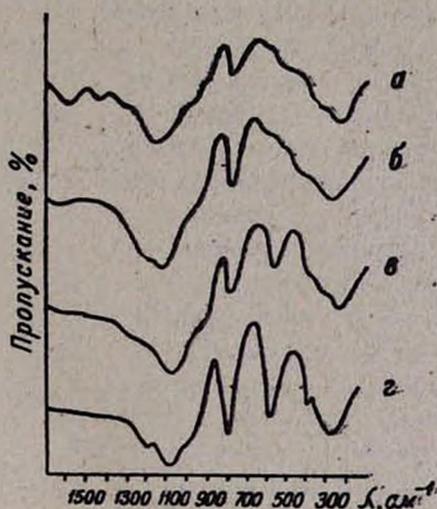


Рис. 3. ИК спектры исходного натриевого ереванита-10 (а) и образцов; прогретых при: б — 600° , в — 700° , г — 1300° .

Согласно данным ИК спектроскопии, уже при 700° в ереваните-10 наблюдается образование кристаллической SiO_2 —квистобалита (рис. 3, кр. г, полосы $795, 623 \text{ см}^{-1}$, характерные для валентных и деформационных колебаний Si—O—Si связи кремнекислородных тетраэдров в:

решетке кристобалита [7]*). ИК спектры исходного и пропегнутых до 600° образцов ереванита-10 в целом идентичны (рис. 3, кр. а, в) и соответствуют спектру аморфной SiO_2 (валентные колебания Si—O—Si связи при 800 см^{-1} [7]). В спектре образца 3, по сравнению с исходным ереванитом-10, отсутствуют лишь слабовыраженное плечо при 885 см^{-1} и полоса 1450 см^{-1} (валентные и деформационные колебания >C=O связи [9]). Интенсивность этих полос постепенно уменьшается с ростом t прогрева. Против ожидания, ИК спектр образца 8 (рис. 3, кр. г) показал, что при 1300° в ереваните-10 образуется только кристобалит, в то время как на микрофотографиях (рис. 2 ж, и) видны кристаллы различной формы.

Длинные игольчатые кристаллы кристобалита были получены и в [10, 11]. Что касается кристаллов гексагональной формы, то их можно отнести к кварцу или тридимиту, скорее всего к тридимиту, т. к. известно, что присутствие Na^+ в кремнеземе способствует образованию именно тридимита. Отсутствие характеристических полос тридимита (или кварца) в ИК спектре образцов, по-видимому, связано с неоднородностью распределения кристаллов, их небольшими размерами и, возможно, меньшим содержанием по сравнению с кристаллами игольчатой формы. Можно надеяться, что применение других более чувствительных методов исследования, даст возможность точно идентифицировать эти кристаллические образования. Образование кристаллической SiO_2 отмечалось и на рентгенограммах.

Полученные результаты показывают, что спекание ереванита-10 проходит по механизму, общему для корпускулярных систем [11—13] с характерным двухэтапным спеканием. Первый этап—низкотемпературное поверхностное «срастание» элементов структуры (в данном случае глобул)—результат диффузии вакантных мест из объема глобулы к поверхности и прежде всего к поверхности их контакта [13]); второй—высокотемпературное объемное сплавление глобул как следствие перехода из твердого в вязкотекучее состояние [12].

Именно такое поверхностное «срастание» глобул, вызывающее сокращение поверхности ереванита-10 в 2 раза, наблюдается на рис. 2 б. С повышением температуры прогрева «срастание» глобул и их агрегация увеличиваются, поэтому следовало ожидать еще большего сокращения S . Однако, как уже отмечалось, повышение t до $400\text{—}700^\circ$ не вызывает заметного уменьшения S (по сравнению с предыдущими образцами).

Тонкодисперсное распределение Na_2CO_3 , очевидно, способствует твердофазному взаимодействию с SiO_2 уже при относительно невысоких температурах. Интенсивность полос деформационных и валентных

* Такие же спектры были получены для образцов 5—7; с повышением температуры прогрева интенсивность полос возрастает. В ряде случаев наблюдались слабые полосы при $500\text{—}600 \text{ см}^{-1}$, не относящиеся к кристобалиту.

колебаний >C=O связи в ИК спектре ереванита-10 постепенно, по мере повышения температуры прогрева, уменьшается и при 700° эти полосы отсутствуют. Выделение CO_2 уже при $300\text{--}350^\circ$ из ереванитов-25 и 10 отмечалось и в [14], в которой было проведено сравнительное исследование спекания натриевых ереванитов и смеси кварцевого песка с содой. Было показано, что стеклообразование в ереванитах происходит при t на $100\text{--}200^\circ$ ниже, чем в соответствующих смесях песка с содой.

Очевидно, термическая обработка ереванита-10 сопровождается постепенной «заменой» содовой оболочки на поверхностное силикатное соединение типа $\text{Na}_2\text{O}\cdot n\text{SiO}_2$ [15] (где $n=1\text{--}3$, с ростом t прогрева и более глубоким продвижением Na^+ в объем глобулы SiO_2 $n\rightarrow 3$). Энергичный ход твердофазной реакции между аморфной SiO_2 и Na_2CO_3 в ереванитах при $400\text{--}700^\circ$ отмечался и в [14]. Поверхности чистой соды и, например Na_2SiO_3 , равны $0,44$ и $3,5 \text{ м}^2/\text{г}$, соответственно. Естественно, что образование силиката натрия—своего рода «очищение» поверхности глобул аморфной SiO_2 от Na_2CO_3 , должно вызывать увеличение S . Очевидно, сокращение поверхности ереванита-10 при $400\text{--}700^\circ$ («срастание» и агрегирование глобул) компенсируется приростом S за счет «очистки» поверхности от содовой оболочки (см. ИК спектры). Такое же явление наблюдалось в [16] при термической обработке метасиликата кальция, содержащего CaCO_3 .

Второй этап спекания—объемное слияние глобул (частичное или полное), происходит уже при $t \geq 700^\circ$ (в случае чистого кремнезема при $t \geq 1000^\circ$ [11]). Внедрение катиона в полимерную структуру кремнезема (расщепление Si-O-Si связей [17, 18]) способствует более быстрому переходу твердого вещества в вязкотекучее состояние. Объемное спекание ереванита-10 сопровождается почти полным спеканием поверхности. В вязкотекучем состоянии становится возможной ориентированная перестройка кремнекислородных тетраэдров—образование и рост кристаллической SiO_2 (вначале в поверхностном, а затем и объемном расплаве). Образование кристобалита, по-видимому, связано с тем, что внедрение Na^+ в полимерную структуру SiO_2 изменяет длину связи Si-O , приближая ее к кристобалиту [17].

**ՆԱՏՐԻՈՒՄ-ԵՐԵՎԱՆԻՏ-10-Ի ԵՌԱԿԱԼՄԱՆ ՊՐՈՑԵՍԻ
ԷԼԵԿՏՐՈՆԱՅԻՆ-ՄԻԿՐՈՍԿՈՊԻԿ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ**

Մ. Գ. ՄԱՆՎԵԼՅԱՆ և Կ. Բ. ՀՈՎՀԱՆՆԻՍՅԱՆ

Էլեկտրոնային-միկրոսկոպիկ, ԻՎ սպեկտրոսկոպիկ և ադսորբցիոն մեթոդներով ուսումնասիրված է նեֆելինային սինթետիկ կոմպլեքսային վերամշակումից ստացված նոր սիլիկատային նյութի՝ նատրիում-երևանիտ-10-ի եռակաման պրոցեսը: Ցույց է տրված, որ $200\text{--}1300^\circ$ սահմաններում թեր-

միկ մշակումը երևանիտ-10-ի մակերեսը 17,6 մ²/գ-ից փոքրանում է մինչև 0,27 մ²/գ:

Երևանիտ-10-ի եռակալումը ընթանում է կորպուսկուլյար կառուցվածքների ընդհանուր սխեմայով, բայց ավելի ինտենսիվ:

Երևանիտ-10-ի գլոբուլային կառուցվածքի ծավալային եռակալումը սկսվում է 700°-ում և ուղեկցվում է լայնածակոտկեն կառուցվածքի գոյացումով, որի $S=6,2$ մ²/գ: Այդ նույն ջերմաստիճանում նկատվում է ամորֆ SiO₂-ի անցումը բյուրեղայինի:

ELECTRON-MICROSCOPIC INVESTIGATION OF THE CAKING PROCESS OF SODIUM EREVANITE-10

M. G. MANVELIAN and K. B. HOVHANNISSIAN

The caking process of the new silicate material sodium erivanite-10 obtained from a complex treatment of the napheline syenites has been investigated by methods of electronic microscopy, infrared spectroscopy and adsorption. It was shown that thermal treatment at an interval of 200—1300°C led to a surface reduction of erivanite-10 from 17,6 to 0,27 m²/g depending on the temperature of treatment. The caking process of erivanite-10 proceeded in a manner similar to corpuscular structures but was more intensive. The volume caking of the globular structure of erivanite-10 began at 700°C and led to the formation of a wide-porous structure with $S=6,2$ m²/g.

Amorphous SiO₂ was transformed into the crystalline state at the same temperature.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Н. К. Бебрис, А. И. Брук, Д. А. Вяхирев, А. В. Киселев, Ю. С. Никитин, Колл. ж., 34, 491 (1972).
2. А. В. Киселев, Я. И. Яшин, Газо-адсорбционная хроматография, Изд. «Наука», М., 1967.
3. М. Г. Манвелян, Сб. Химия и технология глиннозема, Тр. Всесоюз. совещ., Ереван, 1964, стр. 427.
4. М. Г. Манвелян, Э. Б. Оганесян, К. Б. Оганесян, М. С. Гаспарян, Арм. хим. ж., 27, 458 (1974).
5. Экспериментальные методы в адсорбции и молекулярной хроматографии, Изд. МГУ, М., 1973, стр. 108, 198.
6. М. Г. Манвелян, Э. Б. Оганесян, К. Б. Оганесян, М. С. Гаспарян, Арм. хим. ж., 26, 377 (1973).
7. Н. Моенке, Mineralspektren, Bd. I, Bd. II, 1962, 1964, Akademie-Verlag, Berlin.
8. Г. К. Красильников, В. Ф. Киселев, Н. В. Капитонова, Е. А. Сысоева, ЖФХ, 31, 1448 (1957).
9. А. И. Лазарев, Колебательные спектры и строение силикатов, Изд. «Наука», Л., 1968, стр. 136.
10. О. М. Flörke, Z. Kristallogr., 118, 470 (1963).

11. А. В. Киселев, Ю. С. Никитин, Э. Б. Оганесян, Колл. ж., 29, 95, (1967); 30, 232 (1968).
12. Я. И. Френкель, Ж. эксп. и техн. физика, 18, 29 (1948).
13. В. Я. Пинес, Усп. физ. наук, вып. 4, 501 (1954).
14. М. Г. Манвелян, К. А. Костанян, А. А. Маркарян, Изв. АН Арм.ССР, № 3, 291 (1963).
15. М. А. Матвеев, А. И. Рабухин, ЖВХО, 8, 205 (1963).
16. Э. Б. Оганесян, К. Б. Оганесян, К. В. Цаканян, Ж. В. Габриелян, Арм. хим. ж., 30, 150 (1977).
17. I. I. Friplat, A. Leonard, N. Barake, Bull. soc. chim. France, № 1, 122 (1962).
18. T. L. Davis, J. P. Mirth, J. Appl. Phys., 37, 2112 (1966).

ПОЛУЧЕНИЕ СИНТЕТИЧЕСКОГО ВОЛЛАСТОНИТА

Г. Г. МАРТИРОСЯН, М. Г. МАНВЕЛЯН, Э. Б. ОВСЕПЯН и К. Г. ГРИГОРЯН

Институт общей и неорганической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 19 V 1977

Изучен процесс получения синтетического волластонита высокого качества путем обжига гидрометасиликата кальция, содержащего от 0,1 до 2% щелочи по Na_2O .

Определено оптимальное количество щелочи (0,5—1,0% по Na_2O) в исходном гидросиликате, обеспечивающее получение продукта с высоким содержанием (95—99%) волластонита при сравнительно низких температурах и короткой продолжительности процесса. Показаны оптимальные условия получения α - и β -волластонитов.

Рис. 2, табл. 3, библиографические ссылки 21.

По данным советских и зарубежных исследователей, волластонит является весьма перспективным видом сырьевого материала для керамической промышленности, а также хорошим наполнителем в производстве полимеров, резины, бумаги, красок и т. д. [1—7].

По прогнозу специалистов, мировое потребление волластонита в ближайшие 5—10 лет достигнет 750 тыс. т в год [7].

Однако в нашей стране в настоящее время как природного, так и синтетического волластонита еще не производится, вследствие чего в отечественной промышленности он практически не используется.

В отличие от природного синтетический волластонит является более чистым и дисперсным.

Синтетический волластонит получают обжигом смеси предварительно измельченных соответствующих горных пород или исходных окислов [1—5], а также дегидратацией гидросиликата кальция (CSH), полученного при гидротермальной обработке этих окислов [1, 8, 9]. В обоих случаях применяются минерализаторы (1—10%).

Преимущества способа получения волластонита из гидросиликата, а также роль размера частиц кварцевого песка показаны в работе [1]. Используя смесь известки и кварцевого песка различной дисперсности (№ 1—1,36, № 2—0,66 и № 3—0,46 $\text{м}^2/\text{г}$), авторы [1] показали, что при обжиге продукта гидротермальной обработки той же смеси повышается содержание волластонита в № 1 от 83 до 100%, в № 2—от 42 до 95 и в № 3—от 9 до 20%.

Однако технологический процесс превращения исходных окислов в гидрометасиликат кальция сложен. Он связан с необходимостью тонкого измельчения исходных компонентов, высокой температурой и

давлением, а также большой продолжительностью процесса гидротермальной обработки и т. д. Кроме того, примеси, содержащиеся в природных материалах (кварцевый песок, диатомит, трепел, перлит и т. д.), полностью переходят в готовый продукт и снижают его чистоту.

В данной работе сделана попытка получения продукта с высоким содержанием волластонита (95—99,0%) с одновременным упрощением технологических процессов.

С этой целью в качестве исходного кремнеземистого компонента предлагается применять [10] щелочно-кремнеземистые растворы, образующиеся в больших количествах при щелочном гидротермальном обогащении нефелиновых сиенитов и других высококремнеземистых горных пород [11]. При этом исключается необходимость измельчения исходных компонентов. Кроме того, вследствие молекулярно-дисперсного состояния исходной SiO_2 при взаимодействии ее с известью или известковым молоком при более низких температурах и атмосферном давлении за короткий срок образуется продукт с высоким содержанием (98—99,5%) гидрометасиликата кальция [12] со значительно высокой дисперсностью (0—50 мк). Это может обуславливать возможность получения тонкодисперсного продукта обжига с высоким содержанием волластонита при сравнительно низких температурах и малой продолжительности процесса.

Экспериментальная часть и обсуждение полученных результатов

Гидрометасиликат кальция был синтезирован в лабораторных условиях как каустификацией щелочно-кремнеземистых растворов известковым молоком (при 80°, 1 час), так и гидротермальной обработкой смеси CaO и измельченного кварцевого песка [9] (при 250°, 5 час.). Мольное соотношение $\text{CaO}:\text{SiO}_2$ во всех образцах составляло 0,95—1,0.

Обжиг гидрометасиликата кальция проводился в силитовой печи в корундовых тиглях при 800—1200° (подогрев от 20 до 1200° осуществлялся за 4 часа).

Исходные гидросиликаты и продукты обжига подвергались химическому анализу, рентгенографическому, кристаллооптическому, дифференциально-термическому и термовесовому исследованиям. Определялись их удельные и объемные веса, степень белизны и дисперсности.

Образование гидрометасиликата кальция при каустификации щелочно-кремнеземистых растворов протекает по следующей реакции:



После промывки и сушки он представляет собой белый, пористый порошок с удельным весом 2,0—2,1, объемным весом 200—250 г/л, удель-

ной поверхностью 70—130 м²/г и по составу соответствует формуле CaSiO₃·H₂O.

По дифференциально-термическому и термовесовому анализу [17] он идентичен CSH (B) с C/S=1 [13] и, по-видимому, подобно тобермориту [14, 15], имеет слоистую структуру с содержанием воды различного характера. Предполагается [16, 17], что при нагревании этого гидросиликата до 300 и от 300 до 700° выделяется вода, содержащаяся соответственно в порах и между слоями, а при 700—800°—вода, имеющая ксонотлитовый характер. После выделения ксонотлитовой воды кристаллическая решетка гидрометасиликата кальция превращается в волластонитовую [18], двойная кремнекислородная цепочка ([Si₆O₁₇][∞]) разрывается и в соответствующих Si-тетраэдрах остаются свободные вершины O. Тетраэдры в образовавшихся одинарных цепочках поворачиваются, чтобы дать возможность этим вершинам сцепиться с теми же вершинами Ca-октаэдров, которые в ксонотлите были заняты группами OH, но после их выделения остались свободными [18]. В отличие от ксонотлита в случае гидрометасиликата кальция, полученного путем каустификации, указанное явление сопровождается сильно выраженным экзотермическим эффектом при 800° [17].

С целью выяснения влияния щелочи на процесс получения волластонита в качестве минерализатора часть гидрометасиликата кальция, полученного каустификацией, промывалась водой до содержания щелочи в продукте 0,5—2,0%, другая же часть—до 0,1% по Na₂O. К образцу с содержанием 0,1% щелочи добавляли минерализатор (1,0% CaF₂) и вместе с остальными пробами (без добавки CaF₂) обжигали при одинаковых условиях (950°, 2 часа).

Исследования показали, что полученные продукты обжига состоят из кристаллов в виде табличек и агрегатов с размерами частиц 1—30 мк и показателем преломления N=1,61 (95—99%), соответствующим β-волластониту [19]. Все линии на рентгенограммах (d/p=2,978; 3,385; 3,495 Å и др.) полностью совпадают и соответствуют линиям β-волластонита [19, 20].

Оптимальными количествами щелочи по выходу целевого продукта и его дисперсности являются 0,5—1,0% по Na₂O (табл. 1).

При сопоставлении качественных показателей волластонитов, синтезированных на основе гидрометасиликатов кальция, полученных путем каустификации и гидротермальной обработки, выяснилось (табл. 2), что как по интенсивности процесса образования волластонита, так и по его качеству первый способ [10] значительно превосходит второй [9] (при втором способе в качестве минерализатора был применен 3,0% CaCl₂).

Таким образом, в предложенном нами способе исключаются процессы измельчения исходных материалов, добавление к шихте минерализатора и их смешивание. При этом интенсифицируется процесс получения волластонита, повышается выход целевого продукта, а также степень его белизны и чистоты.

Таблица 1

Изменение выхода волластонита и его дисперсность в зависимости от содержания щелочи в исходном гидрометасиликате кальция

Содержание щелочи по Na_2O , %	Содержание волластонита в продукте, %	Удельная поверхность продукта по БЭТ [21], $\text{м}^2/\text{г}$
0,1	~80	12
0,5	97—99	12
0,8	97—99	11
1,0	97—99	10
2,0	~95	~6

Таблица 2

Изменение качественных показателей волластонита в зависимости от способа получения

Способ получения волластонита	Температура обжига, $^{\circ}\text{C}$	Продолжительность обжига, час	Содержание волластонита в продукте, %	$\text{CaO}_{\text{своб.}}$, %	Fe_2O_3 , %	Al_2O_3 , %	Щелочь по Na_2O , %	CaCl_2 , %	Степень белизны по BaSO_4 , %
По авт. св. [10]	950	0,5	97—99	0,0	0,08	0,1	0,8	0,0	95—97
		1,0	97—99	0,0	0,08	0,1	0,8	0,0	
По пат. ФРГ [9]	950	0,5	70	12,0	0,40	0,3	0,0	3,0	~90
		1,0	90—95	2,1	0,40	0,3	0,0	3,0	

Таблица 3

Показатели преломления, удельные и объемные веса продуктов обжига гидрометасиликата кальция

Температура обжига, $^{\circ}\text{C}$	N_g	N_p	N	Удельный вес, $\text{г}/\text{см}^3$	Объемный вес, $\text{г}/\text{л}$	
					в рыхлом состоянии	в уплотненном состоянии
100	—	—	1,490	2,10	196	321
800	—	—	1,590	2,69	505	750
900	—	—	1,593	2,76	540	760
1000	1,630	1,610	—	2,93	625	830
1100	1,631	1,613	—	2,96	675	890
1200	1,650	1,610	—	3,01	740	980

Выяснилось, что с повышением температуры обжига значительно изменяются кристаллографические и рентгенографические показатели продуктов обжига (рис. 1, 2 и табл. 3), размеры кристаллов, степень кристаллизации. Изменяются также их удельные и объемные

веса. Сопоставляя эти данные с литературными [19, 20], можно сделать вывод, что при температурах обжига до 1200° получается β -волластонит, а с 1200° он превращается в стабильную α -модификацию.

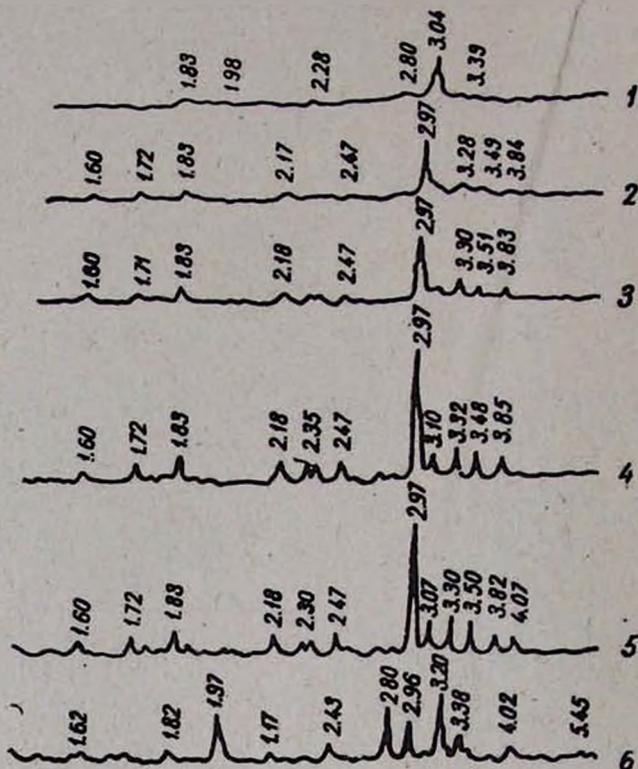


Рис. 1. Рентгенограмма гидротетрасиликата кальция (1) и продуктов его обжига при температурах: 2 — 800° , 3 — 900° , 4 — 1000° , 5 — 1100° , 6 — 1200° .

Микроскопические исследования образцов показывают, что исходный гидросиликат представлен бесформенными зёрнами в виде агрегатов (95—98%) в 1—40 мк. Вторая фаза (1—2%) представляет собой прозрачные, бесцветные и бесформенные кристаллы величиной 8—35 мк (идентичные со стеклофазой). Обе фазы не имеют двупреломления.

Продукт, полученный при 800° , состоит также из двух фаз. Первая (95—97%) представлена бесформенными кристаллами в основном в виде агрегатов величиной 1—50 мк, вторая (2—3%) — прозрачными, бесцветными кристаллами неправильной формы (стеклофаза) величиной 14—15 мк ($N=1,523$).

С повышением температуры обжига наблюдается увеличение размеров кристаллов (1—100 мк) и незначительное повышение количества стекловидной массы (до 3—4%).

Образцы, полученные при 1000—1200°, состоят из таблетчатых кристаллов, имеющих хорошо выраженное дупреломление.

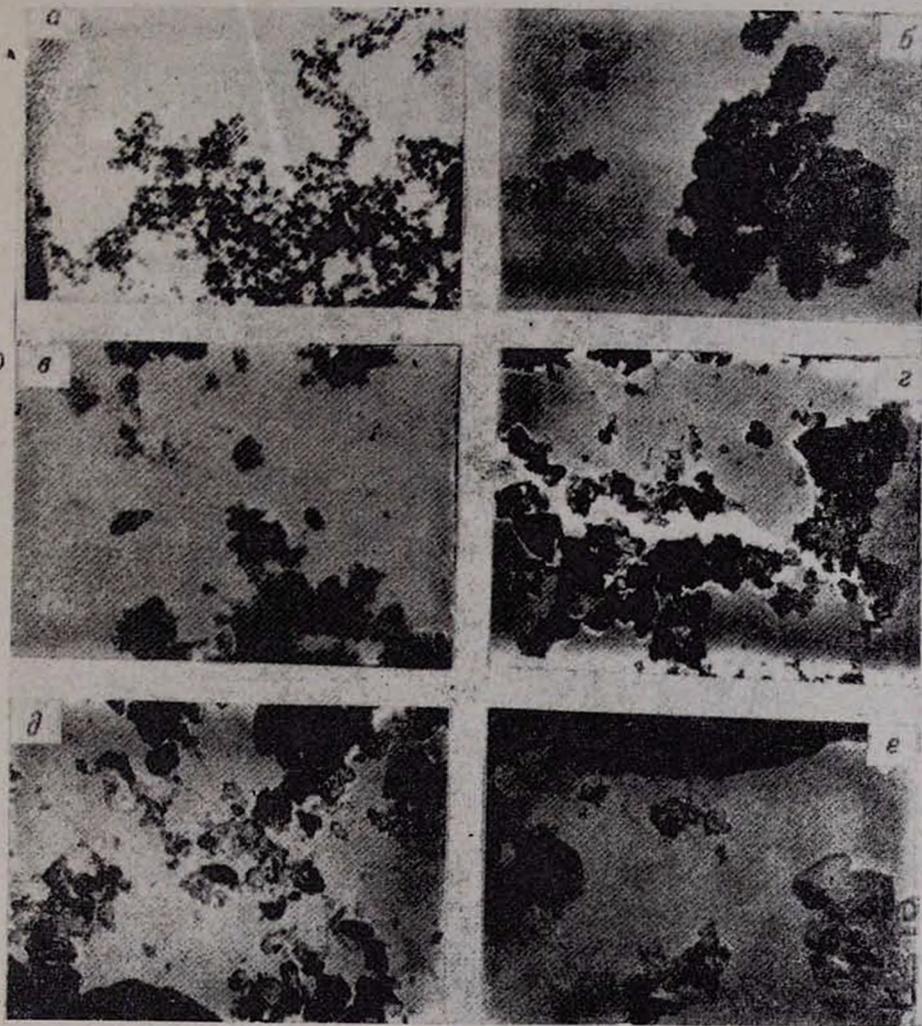


Рис. 1. Электронно-микроскопические снимки гидротасиликата кальция $\times 35000$ (а) и продуктов его обжига при температурах: б — 800, ($\times 3500$), в — 900 ($\times 35000$), г — 1000 ($\times 20000$), д — 1100, ($\times 20000$), е — 1200° ($\times 9000$).

Синтезированные нами α - и β -волластониты дали хорошие результаты при испытании в составе шихт керамических облицовочных плиток (20—50%), проведенном в НИИСтройкерамики и на Ереванском керамическом комбинате.

ՍԻՆԹԵՏԻԿ ՎՈԼԱՍՏՈՆԻՏԻ ՍՏԱՑՈՒՄԸ

Գ. Գ. ՄԱՐՏԻՐՈՍՅԱՆ, Մ. Գ. ՄԱՆՎԵԼՅԱՆ, Է. Բ. ՀՈՎՍԵՓՅԱՆ
և Կ. Գ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ

Ուստի նախիրվել է բարձրորակ սինթետիկ վոլաստոնիտի ստացման պրոցեսը՝ հիմնասիլիկատային լուծույթի կաուստիֆիկացման արդյունքի թրժման ճանապարհով:

Ցույց է տրված, որ β -վոլաստոնիտի ստացման օպտիմալ պայմանը հանդիսանում է $800\text{--}1000^\circ\text{C}$ -ը 1—2 ժամ տևողության դեպքում և որ այն վերափոխվում է α -ձևին 1200°C -ում:

Որոշվել է ելանյութային հիդրոսիլիկատում հիմքի օպտիմալ քանակութունը (0,5—1,0% ըստ Na_2O -ի), որը ապահովում է վոլաստոնիտի բարձր պարունակությամբ (95—99%) արգասիքի ստացումը՝ համեմատաբար ցածր ջերմաստիճանի և կարճ տևողության պայմաններում:

PREPARATION OF SYNTHETIC VOLLASTONITE

G. G. MARTIROSSIAN, M. G. MANVELIAN, E. B. HOVSEPIAN
and K. G. GRIGORIAN

Preparation of high quality synthetic wollastonite has been carried out by calcination of the caustification product of the alkali silicate solution. The optimal alkali content in the initial hydrosilicate leading to the production of a product with a high wollastonite content (95—99%) at comparatively low temperatures and in a short period of time was found to amount to 0,5—1,0% of Na_2O .

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. H. G. Kurczyk, J. Wuhler, Interkeram, 20, 119 (1971).
2. R. W. Andrews, Wollastonite, Her Majesty's Stationary office, London, 1970.
3. Л. М. Солтеская, Э. А. Ливсон, М. И. Рищенко, В. К. Левитский, Стекло и керамика, № 2, 22 (1974).
4. М. Рищенко, Э. Ливсон, Л. Солтеская, Строительные материалы и конструкция, № 1, 10, (1976).
5. М. А. Матвеев, К. А. Смирнова, Т. И. Родина, Стекло и керамика, № 2, 29 (1964).
6. А. Жалилов, А. Х. Исмаилов, Ф. Х. Таджиев, Узб. хим. ж., № 1, 82 (1976).
7. Обзорная информация «Сырьевые ресурсы талька волластонита и пирофилянта для керамической промышленности», М., 1973.
8. Фр. пат., № 2018427 (1970), офиц. бюл., раздел С, № 27—30 (1970).
9. Пат. ФРГ, № 1912354 (1972) Изобр. за рубежом, группа 14, № 6 (1972).
10. Авт. свид. СССР № 528261 (1974), Бюлл. изобр. № 34 (1976).
11. Авт. свид. СССР № 72427, (1948), Бюлл. изобр. № 8 (1948).
12. Գ. Գ. Մարտիրոսյան, Գ. Օ. Գրիգորյան, Арм. хим. ж., 20, 454 (1967).
13. Т. М. Беркович, Д. М. Хейкер, О. И. Грачева, Л. С. Зевин, Н. Н. Купреева, ДАН СССР, 120, № 4, 853 (1958).
14. H. D. Megaw, C. H. Kelsey, Nature, 117, 390 (1956).

15. *Х. Ф. В. Тейлор*, VI Международный конгресс по химии цемента, Стройиздат., М., 1976, т. 2, кн. 1, стр. 196.
16. *Т. В. Крмоян, Г. И. Михаелян*, Изв. АН Арм.ССР, ХН, 11, 307 (1958).
17. *Г. О. Григорян, Г. Г. Мартиросян, О. В. Григорян*, Арм. хим. ж., 24, 1016 (1971).
18. *Х. С. Мамедов, Н. В. Белов*, ДАН СССР, 107, 463 (1968).
19. *А. Н. Винчелл, Г. В. Винчелл*, Оптические свойства искусственных минералов, Изд. «Мир», М., 1967, стр. 353.
20. Американская рентгенометрическая картотека ASTM., 1959.
21. *С. Брунауэр*, Адсорбция газов и паров, ИЛ, М., 1948.

ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВОГО ПРЕВРАЩЕНИЯ
ГИДРОМЕТАСИЛИКАТА КАЛЬЦИЯ В КСОНОТЛИТ
В ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ УСЛОВИЯХ

Г. О. ГРИГОРЯН и Е. С. МЕЛИК-ИСРАЕЛЯН

Институт общей и неорганической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 18 I 1977

В гидротермальных условиях при 150, 200 и 250° изучено фазовое превращение гидрометасиликата кальция, полученного при каустификации щелочно-кремнеземистых растворов в ксонотлит. Идентификация полученных образцов проводилась с помощью дифференциально-термического, рентгенофазового анализов, ИК спектроскопии и микроскопических исследований.

Установлено, что гидрометасиликат кальция полностью превращается в ксонотлит однородного состава с удельной поверхностью 84 м²/г, при 250° и продолжительности автоклавной обработки 2 часа.

Рис. 4, табл. 2, библиограф. ссылок 15.

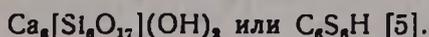
Взаимное превращение гидросиликатов кальция в гидротермальных условиях изучено недостаточно хорошо. Однако установлено, что превращение гидросиликатов зависит от соотношения C/S смеси и температуры процесса. Для состава C/S=1:1 при температуре ниже 100° термодинамически устойчивыми являются тобермориты; выше 100° наиболее вероятно образование ксонотлита [1, 2].

Синтез ксонотлита производится из извести и кварца (или силиката) в гидротермальных условиях. Скорость образования ксонотлита зависит не только от мольного соотношения В/Г, температуры и продолжительности опыта, но и от чистоты, тонины помола и удельной поверхности исходных продуктов [1, 3, 7]. Поэтому оптимальные параметры, рекомендуемые для синтеза ксонотлитов, у разных авторов резко отличаются. Так, в [1] необходимое время превращения при 300° равно 120 час., а в [3]—5—10 час.

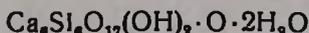
Взаимодействие гидроокиси кальция с SiO₂ рассматривается в следующей последовательности: H₂SiO₄²⁻ → образование CSH(II) → образование CSH(I), тоберморит и далее ксонотлит [1, 3, 4].

Рейндер, исходя из вышеуказанной схемы превращения гидросиликатов кальция в гидротермальных условиях и учитывая строение полученных силикатов, считает, что ведущую роль в гидротермальных превращениях играет химическая конденсация силикат-анионов [4].

На основании рентгенографических определений для ксонотлита предложена следующая структурная формула:



Тейлор [6] считает правильной также формулу



Синтез однородного тонкодисперсного гидрометасиликата кальция с удельной поверхностью 50—138 м²/г освоен в промышленных условиях путем каустификации щелочно-кремнеземистых растворов [8, 9].

В данной работе приводятся результаты исследования фазового превращения гидрометасиликата кальция в ксонотлит в гидротермальных условиях. Для синтеза был использован гидрометасиликат с соотношением C/S=0,95, удельной поверхностью 138 м²/г, содержащий R₂O в пересчете на Na₂O—0,5%.

Экспериментальная часть и обсуждение результатов

Опыты проводились в автоклаве из нержавеющей стали емкостью 250 мл, снабженном мешалкой (скорость вращения—100 об/мин), внешним электроподогревом и терморегулятором, позволяющими поддерживать заданную температуру с точностью до ±3°. В автоклав загружалась пульпа метасиликата кальция при соотношении Ж:Т=4:1. Опыты проводились при 150, 200, 250° и продолжительности опыта 2 часа. После опытов пульпу фильтровали, осадок подсушивали при 60°.

Для идентификации полученные образцы были исследованы с помощью дифференциально-термического, рентгенографического анализов, ИК спектроскопии и микроскопического исследования.

ИК спектры поглощения снимались на автоматическом спектрофотометре UR-20 в области 400—3800 см⁻¹. Образцы готовились запрессовкой гидросиликата в бромистом калии в форме прессованных таблеток (КВг) с использованием вакуумной пресс-формы.

ИК спектры поглощения гидросиликатов кальция исходного (кр. 1) и после гидротермальной обработки, при 200 и 250° (кр. 2, 3), а также ксонотлита (кр. 4) [10] представлены на рис. 1. Как следует из рисунка, ИК спектры гидросиликата после автоклавной обработки при 200° мало отличаются от ИК спектра исходного. В этом образце обнаружена полоса поглощения 1070 см⁻¹, выраженная более четко при 250°, что характерно для ксонотлита.

Полоса поглощения 1200 см⁻¹ (рис. 1, кр. 3) характерна для связи при образовании мостиков между волластонитовыми цепочками. Она показывает, что новообразование является результатом конденсации продукта, содержащего гидроксильную группу.

При сравнении линий поглощения ксонотлита (кр. 4) и синтезированного образца (кр. 3), нетрудно убедиться в идентичности их спектров.

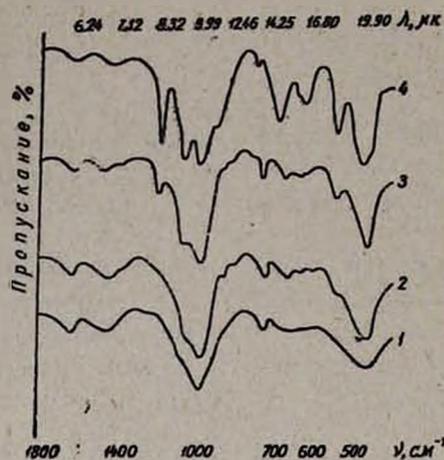


Рис. 1. ИК спектры поглощения гидросиликатов кальция при различной температуре: 1 — исходный, 2 — 200°, 3 — 250°, 4 — ксонотлит [10].

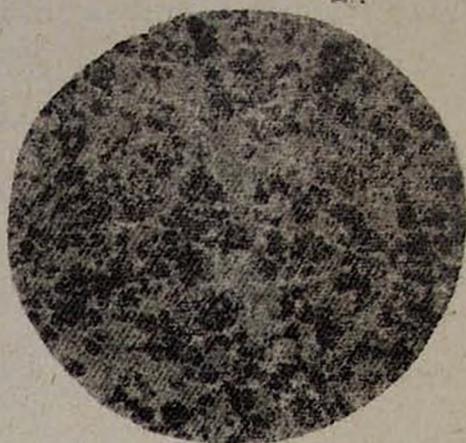


Рис. 2. Микрофотография исходного гидросиликата кальция (ув. $\times 95$).

Кристаллооптическому анализу подвергались пробы исходного гидросиликата и образцы после выдержки в автоклаве при 150, 200 и 250°. Исходный гидросиликат состоит из мельчайших зерен неправильной формы размером 2—3 μ . Фаза обладает двупреломлением, показатель преломления мелких зерен неопределим. В небольшом количестве присутствуют более крупные зерна с показателем светопреломления $N_{cp} = 1,564$ (рис. 2).

В образцах, полученных после обработки при 150°, обнаружены укрупненные частицы. Количество крупных и мелких частиц приблизительно одинаково. Образующиеся круглые зерна имеют неправильную форму размером 15—80 μ . Двупреломление отсутствует, $N_{cp} = 1,56$.

Повышение температуры до 200° приводит лишь к незначительному увеличению количества крупных частиц. Проба обладает теми же оптическими свойствами. В образце, полученном при 250° (рис. 3), крупная фракция составляет 90—95%. Двупреломление отсутствует, $N_{cp} = 1,564$. Мелкая фракция состоит из зерен размером 2—3 μ .

Таким образом, оптические исследования указывают на укрупнение частиц в автоклаве при повышении температуры до 150—250°.

При 250° (рис. 3) почти вся масса превращается в крупные частицы размером 15—80 μ , т. е. размер зерен увеличивается \sim в 30 раз, увеличивается и коэффициент преломления.

Значение $N_{\text{ср}}$ ксонотлита у различных авторов не всегда согласуется. Так, для природного минерала оно равно 1,583 [11], синтетического—1,573 [13]. Нами получено значение 1,564.

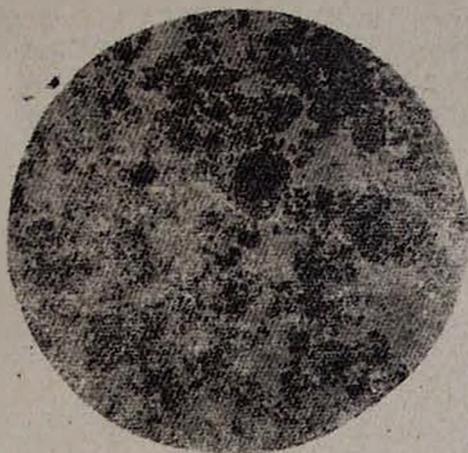


Рис. 3. Микрофотография гидрометасиликата кальция после автоклавной обработки при 250° (ув. $\times 95$).

Рентгенографический анализ проводился порошковым методом при железном неотфильтрованном излучении в камерах РКД. Данные межплоскостных расстояний и относительная интенсивность линий рентгенограмм приведены в табл. 1.

Таблица 1

Межплоскостные расстояния и интенсивности линий и образцов ксонотлита

<i>l</i>	6	10	7	6	5	3	3	4	4	1	2	3	3
<i>d/n</i>	3,42	3,08	2,78	2,51	2,32	2,03	1,92	1,88	1,83	1,73	1,61	1,51	1,44

При сравнении межплоскостных расстояний сильных и средних линий с литературными и справочными данными [7, 1] видно, что полученный продукт действительно является ксонотлитом. Величины межплоскостных расстояний (*d*) хорошо согласуются с данными таблицы не только для синтетического продукта, но и для природного [12].

Термический анализ проводился на венгерском дериватографе марки «ОД-102». Для идентификации гидросиликатов кальция, исходного и подверженного автоклавной обработке при 250°, сняты дериватограммы (рис. 4, кр. 1 и 2).

В исходном образце гидрометасиликата кальция обнаружены эндотермические эффекты при 30—195, 195—475, 475—675 и 675—820°, соответствующие потере веса соответственно (%): 8,4; 5,9; 3,3; 4,7, и экзотермический эффект при 780—820°. Потеря веса до 475° объясняется удалением

свободной и сорбированной воды в межплоскостных пространствах структуры гидросиликата [14]. Потеря воды при 475—675° указывает на образование межслоевых связей Si—O—SiO [1], экзотермический же эффект при 675—820° характерен для CSH [3, 15].

На рентгенограмме образцов, полученных выше 675°, обнаружено изменение структуры, а в интервале 750—820° имеются дифракционные максимумы d/p —2,978; 3,835 и 3,32, характерные для β -волластонита.

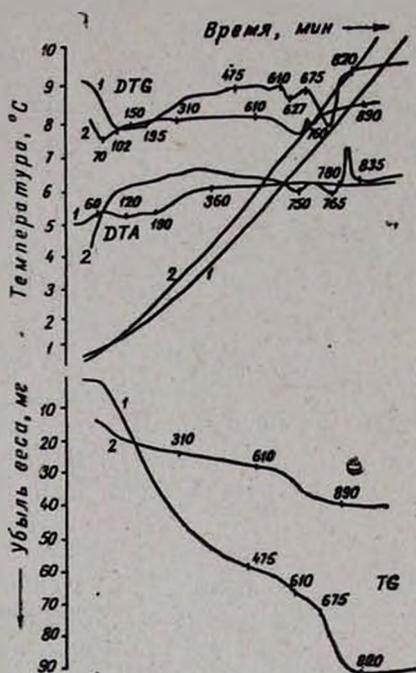


Рис. 4. Термический анализ гидросиликатов кальция: 1 — исходного, 2 — обработанного при 250°.

Таблица 2

Удельная поверхность гидросиликата кальция

Температура, °C	Уд. поверхность, м ² /г
исх.	138,56
150	122,14
200	107,38
250	83,90

Образец, синтезированный после автоклавной переработки, при 250° теряет воду в интервале температур 3С—310; 310—610 и 610—890, соответственно на 3,5; 2,1 4,2%, т. е. всего на 9,8%, что хорошо согласуется с предложенной Тейлором формулой [6].

Слабый эндозэффект при 750° объясняется образованием β -волластонита [3].

Значение удельной поверхности (м²/г) гидросиликата при различных температурах приведено в табл. 2. Удельная поверхность определялась адсорбцией азота по методу БЕТ.

Как следует из приведенных данных, повышение температуры в автоклаве приводит к уменьшению удельной поверхности исходного гидросиликата на 38%.

Таким образом, исследования, проведенные нами, показали возможность превращения гидрометасиликата кальция, полученного каустификацией щелочно-кремнеземистых растворов, в конолит однородного состава с удельной поверхностью 84 м²/г при сокращении продолжительности синтеза.

ԿԱԼՑԻՈՒՄԻ ՀԻԴՐՈՄԵՏԱՍԻԼԻԿԱՏԻ ՖԱԶՄԱՅԻՆ ՓՈԽԱՐԿՈՒՄԸ
ԿՍՈՆՈՏԼԻՏԻ ՀԻԴՐՈԹԵՐՄԻԿ ՊԱՅՄԱՆՆԵՐՈՒՄ

Գ. Հ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ և Ե. Ս. ՄԵԼԻԷ-ԻՍՐԱԵԼՅԱՆ

Հիդրոթերմալ 150, 200 և 250° և ռեակցիայի երկու ժամ տևողության պայմաններում ուսումնասիրված է հիմքասիլիկատային լուծույթների կառուցիվիկացիայի պրոցեսում ստացված կալցիումի հիդրոմետասիլիկատի փոխարկումը կսոնոտլիտի:

Ստացված նյութերի դիֆերենցիալ-ջերմային, ռենտգենոֆազային, մանրադիտակային և ինֆրակարմիր սպեկտրի ուսումնասիրությունները հաստատել են, որ 250°-ում ստացված պրոդուկտը հիմնականում կսոնոտլիտ է 84 մ²/գ տեսակարար մակերեսով:

INVESTIGATION OF CALCIUM HYDROMETASILICATE CONVERSION
INTO XONOTLITE UNDER HYDROTHERMAL CONDITIONS

G. H. GRIGORIAN and E. S. MELIK-ISRAELIAN

The conversion of calcium hydrometasilicate, obtained by the caustification of alkali silicate solutions, into xonotlite has been investigated under hydrothermal conditions at 150, 200 and 250°C. Calcium hydrometasilicate was converted into xonotlite with a specific surface of 84 m²/g. in an autoclave at 250°C, during two hours.

The identification of the patterns was carried out by differential-thermal and X-ray analysis, as well as by microscopic and IR investigations.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Автоклавная обработка силикатных изделий, под ред. С. А. Кржеминского, Стройиздат, М., 1974.
2. В. И. Бабушкин, Г. М. Матвеев, О. П. Мчедлов-Петросян, Термодинамика силикатов, Стройиздат, М., 1972.
3. Ю. М. Бутт, Л. Н. Рашкович, Твердение вяжущих при повышенных температурах, Стройиздат, М., 1965.
4. В. П. Варламов, О. Л. Лукьянова, П. А. Ребиндер, ДАН СССР, 190, № 3, 625 (1970).
5. Х. С. Мамедов, Н. В. Белов, Записки Всесоюз. минералогического общества, 35 (1), 1956.
6. Х. Ф. У. Тейлор, Гидратация цементов, V Международный конгресс по химии цемента, Стройиздат, М., 1973, стр. 114.
7. П. А. Торопов, Х. С. Никогосян, А. И. Бойкова, Тр. V совещ. по эксперт. и техн. минер. и петрогр., 26—31 марта 1956 г., Изд. АН СССР, М., 1958, стр. 51.
8. Г. О. Григорян, М. Г. Манвелян, Р. М. Киракосян, Г. Г. Мартиросян, Авт. свид. № 281438, 1970; Бюлл. изобр. № 29, 1970.
9. Г. О. Григорян, Г. Г. Мартиросян, Арм. хим. ж., 20, 753 (1967).

10. Moeuke Mineralspektren Akademie-Verlag, Berlin, B. D. I (1962), B. D. II (1964).
11. А. Н. Винчелл, Г. Винчелл, Оптическая минералогия, ИЛ, М., 1953, стр. 447.
12. В. И. Михеев, Рентгенометрический определитель минералов, Гостеолтехиздат, М., 1957.
13. А. А. Баландис, К. И. Саснаускас, Науч. тр. ВУЗ-ов, Лит. ССР, Химия и хим. техн., 15, 369 (1973).
14. К. Г. Красильников, ДАН СССР, 149, 891 (1963).
15. Т. М. Беркович, Д. М. Хейкер, О. И. Грачева, Л. С. Зевин, Н. И. Купрева, ДАН СССР, 120, № 4, 853 (1958).

ИССЛЕДОВАНИЕ РАСТВОРИМОСТИ В СИСТЕМЕ
 $\text{Na}_2\text{SiO}_3\text{—NaF—H}_2\text{O}$ ПРИ 25 И 40°C

С. С. КАРАХАНЯН, С. А. САГАРУНЯН, С. В. ЗАКАРЯН и З. А. ГЕВОРКЯН

Институт общей и неорганической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 13 V 1977

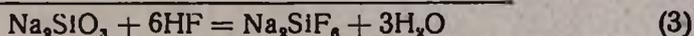
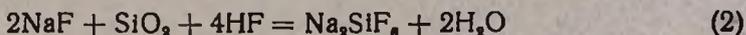
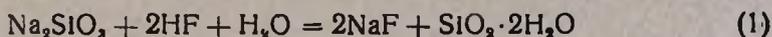
Изучены растворимость и состав твердых фаз в системе $\text{Na}_2\text{SiO}_3\text{—NaF—H}_2\text{O}$ при 25 и 40°. Установлено, что в системе кристаллизуются твердые фазы $\text{Na}_2\text{SiO}_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ и NaF.

Состав твердых фаз подтвержден термографическим и рентгенографическим исследованиями.

Рис. 2, табл. 1, библиографические ссылки 5.

Быстрый рост производства фосфорных удобрений влечет за собой увеличение количества отходящих фтористых газов, очистка которых необходима как мера борьбы с загрязнением атмосферы.

Извлечение фтора из отходящих газов проводится в основном путем абсорбции. Анализ литературных данных показал, что для более глубокой очистки отходящих фтористых газов наиболее эффективными являются щелочные абсорбенты [1]. Разработан способ [2], в котором абсорбентом служит раствор метасиликата натрия. При этом в зависимости от ряда технологических факторов протекают следующие реакции:



Для выявления возможности образования промежуточных соединений (при первой стадии процесса) исследовалась система $\text{Na}_2\text{SiO}_3\text{—NaF—H}_2\text{O}$ при 25 и 40°, данные о которой в литературе отсутствуют.

Экспериментальная часть

Изучение растворимости в системе $\text{Na}_2\text{SiO}_3\text{—NaF—H}_2\text{O}$ проводилось методом достижения равновесия в воздушном термостате в фторопластовых бомбах, закрепленных на специально вращающейся установке [3]. Исходными веществами были девятиводный метасиликат натрия, синтезированный из гидроксида натрия и аморфного кремнезема марки «х.ч.», и фтористый натрий марки «х.ч.».

Время установления равновесия, определенное путем систематического контроля состава жидкой фазы, составляло 12 дней. Проводился анализ насыщенных равновесных растворов и донных фаз. На основании полученных данных были построены изотермы растворимости системы $\text{Na}_2\text{SiO}_3\text{—NaF—H}_2\text{O}$ при 25 и 40°. Состав твердых фаз определялся методом «остатков» Шрейнемакера. Как видно из рис. 1 и 2, диаграмма растворимости указанной системы представлена двумя полями кристаллизации. Поле кристаллизации девятиводного метасиликата натрия ограничено содержанием (масс. %): Na_2SiO_3 , 20,01—19,523, NaF 0—0,993 при 25° и Na_2SiO_3 , 29,12—28,70, NaF 0—1,139 при 40°. Поле кристаллизации фтористого натрия ограничено содержанием (масс. %): NaF 4,1737—0,993, Na_2SiO_3 0—19,523 при 25° и NaF 4,35—1,139, Na_2SiO_3 0—28,7 при 40°. Эвтоническая точка соответствует составу (масс. %): Na_2SiO_3 , 19,523, NaF 0,993 при 25° и Na_2SiO_3 , 28,7, NaF 1,139 при 40° в растворе.

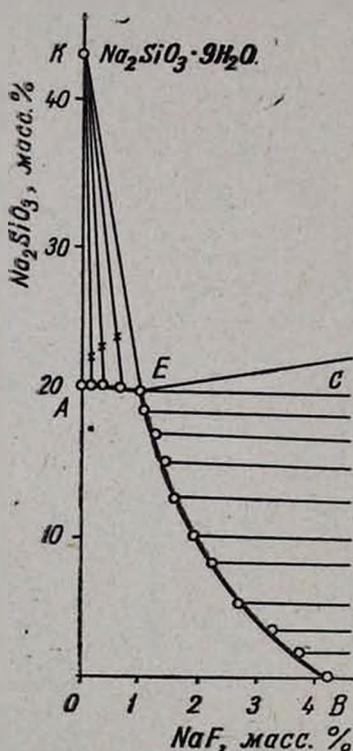


Рис. 1. Изотерма растворимости в системе $\text{Na}_2\text{SiO}_3\text{—NaF—H}_2\text{O}$ при 25°.

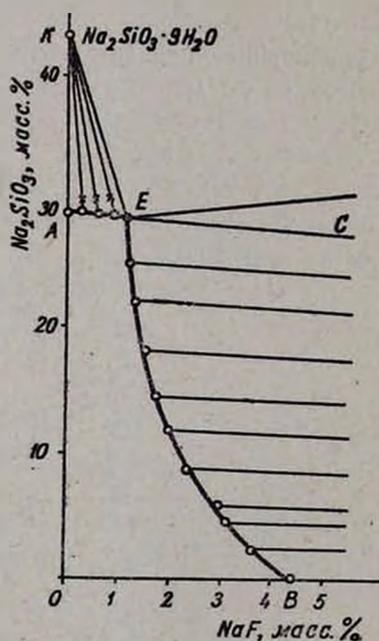


Рис. 2. Изотерма растворимости в системе $\text{Na}_2\text{SiO}_3\text{—NaF—H}_2\text{O}$ при 40°.

Для подтверждения состава твердой фазы проведены термографический и рентгенографический анализы. На термограмме образца в области кристаллизации NaF наблюдаются два эндотермических эффекта при 730 и 994°, что хорошо совпадает с термограммой фтористо-

го натрия. Эндотермический эффект при 730° объясняется полморфным превращением NaF . Эффект при 994° [4] соответствует температуре плавления фтористого натрия. Термограмма образца в области кристаллизации девятиводного метасиликата натрия полностью идентична термограмме девятиводного метасиликата натрия.

Таблица

Данные по изменению удельного веса и удельной электропроводности насыщенных растворов системы $\text{Na}_2\text{SiO}_3\text{—NaF—H}_2\text{O}$ при 25 и 40°

Na_2SiO_3 , масс. %	NaF , масс. %	Уд. вес., г/см ³	Уд. электро- проводность, ом ⁻¹ ·см ⁻¹	Na_2SiO_3 , масс. %	NaF , масс. %	Уд. вес., г/см ³	Уд. электро- проводность, ом ⁻¹ ·см ⁻¹
при 25°				при 40°			
20,01	0	1,253	0,0603	29,12	0	1,327	0,0732
19,95	0,14	1,253	0,0603	28,92	0,25	1,327	0,0732
19,90	0,31	1,253	0,0603	28,80	0,63	1,327	0,0732
19,66	0,64	1,253	0,0603	28,75	0,89	1,327	0,0732
19,52	0,99	1,253	0,0603	28,70	1,14	1,327	0,0731
18,19	1,05	1,216	0,0601	25,00	1,16	1,285	0,0730
16,62	1,25	1,182	0,0600	22,21	1,32	1,251	0,0723
14,60	1,40	1,161	0,0592	18,02	1,56	1,211	0,0703
12,22	1,61	1,141	0,0582	14,40	1,68	1,181	0,0672
9,66	1,91	1,122	0,0561	11,65	1,98	1,162	0,0642
7,95	2,26	1,110	0,0540	8,46	2,29	1,123	0,0602
5,00	2,72	1,083	0,0490	5,73	2,90	1,097	0,0560
3,31	3,21	1,065	0,0450	4,58	3,09	1,085	0,0526
1,82	3,74	1,052	0,0400	2,45	3,65	1,066	0,0470
0	4,17	1,037	0,0319	0	4,35	1,035	0,0369

Рентгенографическое исследование твердых фаз соответствующих полей кристаллизации $\text{Na}_2\text{SiO}_3\text{·9H}_2\text{O}$ и NaF при 25 и 40° показало, что характерные линии межплоскостных расстояний образцов соответственно составляют 4,42; 3,31; 3,529; 2,298; 1,799 и 5,16; 4,24; 2,751; 2,312 Å, что совпадает с межплоскостными расстояниями девятиводного метасиликата натрия и фтористого натрия [5].

Для характеристики жидкой фазы были определены удельные электропроводности и удельные веса фильтратов, результаты приводятся в таблице.

Как видим, величины удельной электропроводности и удельного веса фильтратов системы при 25 и 40° постоянно растут и приобретают максимальное значение в эвтонической точке, что указывает на отсутствие образования промежуточных и других комплексных соединений.

$\text{Na}_2\text{SiO}_3\text{—NaF—H}_2\text{O}$ ՀԱՄԱԿԱՐԳՈՒՄ 25 ԵՎ 40°-ՈՒՄ
ԼՈՒՄԵԼԻՈՒԹՅԱՆ ՀԵՏԱԶՈՏՈՒՄԸ

Ս. Ս. ԿԱՐԱԽԱՆՅԱՆ, Ս. Ա. ՍԱՀԱՐՈՒՆՅԱՆ, Ս. Վ. ԶԱԽԱՐՅԱՆ
և Զ. Ա. ԳԵՎՈՐԳՅԱՆ

Հետազոտված է 25 և 40°-ում $\text{Na}_2\text{SiO}_3\text{—NaF—H}_2\text{O}$ համակարգում լուծելիությունը: Հաստատված է, որ նրանում կան հետևյալ բյուրեղացման դաշտերը՝ $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ և NaF :

Պինդ ֆազերի բաղադրությունը հաստատված է թերմոգրաֆիկ և ռենտգենոգրաֆիկ հետազոտություններով:

Ստացված դիագրամայի և լուծույթների էլեկտրոհադրոդականության ու տեսակարար կշռի շափումների հիման վրա ցույց է տրված, որ ուսումնասիրվող համակարգում 25 և 40°-ում միջանկյալ միացություններ չեն առաջանում:

SOLUBILITY INVESTIGATIONS IN THE SYSTEM
 $\text{Na}_2\text{SiO}_3\text{—NaF—H}_2\text{O}$ AT 25 AND 40°C

S. S. KARAKHANIYAN, S. A. ZAHARUNIAN, S. V. ZAKHARIAN
and Z. A. GUEVORKIAN

The solubility and composition of solid phases in the system $\text{Na}_2\text{SiO}_3\text{—NaF—H}_2\text{O}$ at 25 and 40°C have been investigated. It was established that there exist $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ and NaF crystal fields.

The solid phase composition was determined by thermographical and X-ray investigations.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Н. М. Галкин, В. А. Зайцев, М. Б. Серегин, Улавливание и переработка фтористых газов, М., Атомиздат, 1975.
2. Авт. свид. СССР № 472900, кл. С01 3/02 В 01. Бюлл. изобр., № 21, 53/14, 1972.
3. С. С. Караханян, С. А. Сагарунян, Арм. хим. ж., 28, 21 (1975).
4. М. Г. Габриелова, М. А. Морозов, Производство неорганических ядохимикатов, Изд. «Химия», М., 1964, стр. 170.
5. Handb. Cumulative Alphanetical and Grouped Numerical Index of X-Ray Diffraction Data ASTM Including the Fifth Set of Cards, Philadelphia, 3Pa, 1953, p. 70, 162.

О РАСТВОРИМОСТИ В СИСТЕМЕ $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ — $\text{K}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ — H_2O
 ПРИ 0 И 20°С

А. П. ГЮНАШЯН и В. Д. ГАЛСТЯН

Институт общей и неорганической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 13 V 1977

Исследована система $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ — $\text{K}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ — H_2O при 0 и 20°. Показано, что в системе из насыщенных равновесных растворов кристаллизуются триполифосфат натрия $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и непрерывный ряд твердых растворов, образованных между триполифосфатами натрия и калия; двуводный триполифосфат калия кристаллизуется только из пересыщенных растворов. Проведены кристаллооптические, рентгенографические и термографические исследования выделенных твердых фаз.

Рис. 6, табл. 2, библиограф. ссылок. 6.

Известно, что триполифосфаты являются наиболее ценным неорганическим составляющим в синтетических моющих средствах, причем соли калия вследствие большой гигроскопичности и высокой растворимости используются, главным образом, в составе жидких моющих средств [1].

С целью разработки новых составов жидких моющих композиций в настоящей работе исследована четверная взаимная система Na_2SiO_3 — K_2SiO_3 — $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ — $\text{K}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ — H_2O , составной частью которой является трехкомпонентная система $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ — $\text{K}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ — H_2O .

В литературе имеются данные по исследованию системы $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ — $\text{K}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ — H_2O при 30° [2], а также о двойных триполифосфатах натрия и калия при 380° [3].

Исследование изучаемой системы проводилось методом установления равновесия в холодильнике при 0 и термостате при 20°. В среднем равновесие, определяемое периодическим контролем концентрации жидкой фазы, установилось в течение трех недель. Исходными веществами служили триполифосфаты натрия и калия, полученные на опытно-заводе НИИУИФ (Москва). После установления равновесия фильтрат отделялся от осадка и проводился анализ обеих фаз на содержание Na^+ и K^+ на пламенном фотометре, $\text{P}_3\text{O}_{10}^{5-}$ — методом щелочного гидролиза [5].

Твердые фазы подвергались кристаллооптическому, термографическому и рентгенографическому исследованиям.

Экспериментальная часть

Результаты исследований системы $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ — $\text{K}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ — H_2O при 0 и 20° (рис. 1, 2, табл. 1, 2) показывают, что из равновесных насыщеннх растворов кристаллизуются гексагидрат триполифосфата натрия $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и непрерывный ряд твердых растворов, образующихся между триполифосфатами натрия и калия. Следует отметить, что двуводный триполифосфат калия $\text{K}_5\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ кристаллизуется только из пересыщенных растворов, осадок представляет собой пластическую массу, плохо фильтруется, содержит около 30% влаги и, поглощая воду из окружающей среды, расплывается.

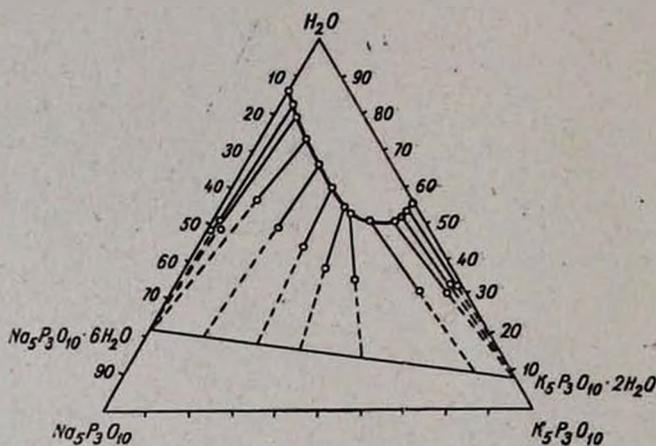


Рис. 1. Диаграмма растворимости в системе $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ — $\text{K}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ — H_2O при 0°.

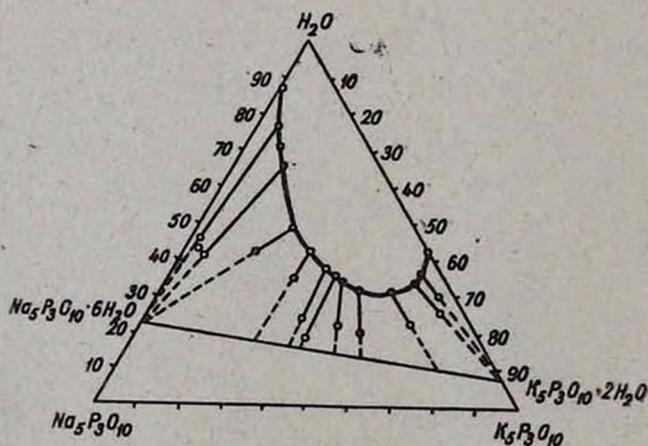


Рис. 2. Диаграмма растворимости в системе $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ — $\text{K}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ — H_2O при 20°.

Как видно из рис. 1, 2, образование твердых растворов в системе происходит в области от менее растворимого триполифосфата натрия до более растворимого триполифосфата калия.

Таблица 1
 Растворимость в системе $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}-\text{K}_5\text{P}_3\text{O}_{10}-\text{H}_2\text{O}$ при 0°

№ точек	Жидкая фаза, масс. %			Остаток, масс. %			Твердая фаза
	$\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$	$\text{K}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$	H_2O	$\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$	$\text{K}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$	H_2O	
1	13,98	—	86,02	51,77	—	48,23	$\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
2	14,67	3,35	81,98	49,13	1,88	49,99	.
3	15,11	5,47	79,42	51,63	3,12	45,25	.
4	16,28	10,75	72,97	36,24	7,30	56,46	$\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{тв. р-р}$
5	16,15	17,67	66,18	34,71	16,28	49,01	тв. р-р
6	15,20	13,82	60,98	32,01	24,86	43,13	.
7	15,40	28,60	56,00	29,04	32,41	38,55	.
8	15,11	31,24	53,65	24,16	41,32	34,52	.
9	12,25	36,18	51,57	10,75	57,61	31,64	.
10	7,04	44,15	48,81	4,12	60,50	35,38	$\text{K}_5\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
11	4,62	44,07	51,31	2,78	60,12	37,10	.
12	2,56	44,81	52,63	1,45	61,48	37,07	.
13	—	44,80	55,20	—	68,75	31,25	.

Таблица 2
 Растворимость в системе $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}-\text{K}_5\text{P}_3\text{O}_{10}-\text{H}_2\text{O}$ при 20°

№ точек	Жидкая фаза, масс. %			Остаток, масс. %			Твердая фаза
	$\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$	$\text{K}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$	H_2O	$\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$	$\text{K}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$	H_2O	
1	12,92	—	87,08	51,07	—	48,93	$\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
2	19,81	4,81	75,38	52,27	2,13	45,60	.
3	21,78	8,45	69,77	54,57	4,32	41,11	.
4	23,63	12,17	64,20	53,58	5,48	40,94	.
5	28,63	22,17	49,20	40,28	18,28	41,56	$\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{тв. р-р}$
6	27,30	30,53	42,17	35,68	29,03	35,29	тв. р-р
7	26,25	36,42	38,67	36,71	37,13	24,16	.
8	25,33	39,05	35,62	41,27	40,05	18,68	.
9	22,52	46,09	31,69	28,10	11,70	31,20	.
10	21,32	46,13	32,55	28,75	54,49	11,26	.
11	13,66	54,04	32,30	14,12	61,42	24,46	.
12	7,58	59,37	33,05	4,86	68,29	25,75	$\text{K}_5\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
13	4,92	57,81	37,27	3,57	65,85	30,68	.
14	—	57,31	43,69	—	61,59	38,41	.

Твердые растворы в основном дают одинаковые рентгенограммы, хотя и имеют различные составы. Микроструктуры этих осадков (ув. 96) и (рис. 3) триполифосфатов натрия и калия существенно отличаются друг от друга. Они представлены призматическими кристалла-

ми с хорошей ограниченностью, на вершинах призм часто заметны округлости или оформленная пирамида. Кристаллы белые, прозрачные, размеры частиц 5—200 мк с показателем преломления $N_z - 1,4$, $N_p - 1,45$.



Рис. 3. Микроструктура твердого раствора.

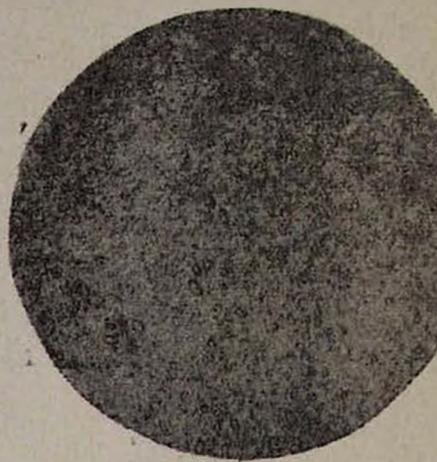


Рис. 4. Микроструктура триполифосфата калия.

Кристаллооптические и термографические данные гексагидрат триполифосфата натрия хорошо согласуются с литературными данными [5, 6]. Из-за высокой гигроскопичности триполифосфата калия кристаллооптические и термографические исследования проводились после высушивания осадков при 90° . Поэтому невозможно было определить показатели преломления, а также зафиксировать тепловые эффекты до 90° .

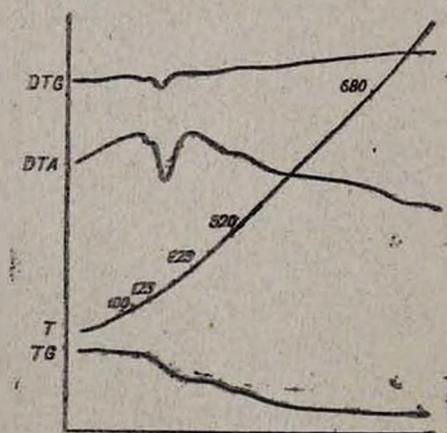


Рис. 5. Термограмма твердого раствора.

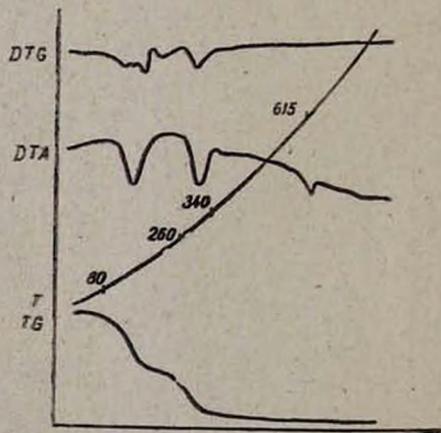


Рис. 6. Термограмма триполифосфата калия.

Микроструктура триполифосфата калия (рис. 4) (ув. 214) представлена мелкими бесформенными агрегатами.

На термограмме твердого раствора (рис. 5) зафиксировано четыре эндоэффекта, из которых 125, 225 и 320° отвечают потере кристаллизационной воды (22,5%), а 680°—инконгруэнтному плавлению твердого раствора.

На термограмме триполифосфата калия (рис. 6) также имеются четыре эффекта, три из которых соответствуют выделению воды, а эндоэффект при 615°—инконгруэнтному плавлению безводной соли.

$\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}-\text{K}_5\text{P}_3\text{O}_{10}-\text{H}_2\text{O}$ ՀԱՄԱԿԱՐԳՈՒՄ ԼՈՒՍԵԼԻՈՒԹՅԱՆ
 ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆԸ 0 ԵՎ 20°-ՈՒՄ

Ա. Պ. ԳՅՈՒՆԱՇԻԱՆ Լ Վ. Դ. ԳԱԼՍՅԱՆ

Ուսումնասիրված է $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}-\text{K}_5\text{P}_3\text{O}_{10}-\text{H}_2\text{O}$ համակարգը 0 և 20°-ում: Պարզված է, որ հավասարակշռված հազեցած լուծույթներից բյուրեղանում են նատրիումի պոլիֆոսֆատը՝ $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, և փոփոխական բաղադրության պինդ լուծույթներ, որոնք առաջանում են նատրիումի և կալիումի պոլիֆոսֆատների միջև, իսկ կալիումի պոլիֆոսֆատը բյուրեղանում է միայն դերհազեցած լուծույթներից:

Կատարված է պինդ ֆազերի ռենտգենոգրոֆիկ, բյուրեղաօպտիկ և թերմոգրաֆիկ հետազոտությունները:

SOLUBILITY INVESTIGATIONS IN THE SYSTEM
 $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}-\text{K}_5\text{P}_3\text{O}_{10}-\text{H}_2\text{O}$ AT 0° AND 20°C

A. P. GYUNASHIAN and V. D. GALSTIAN

The system $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}-\text{K}_5\text{P}_3\text{O}_{10}-\text{H}_2\text{O}$ was investigated at 0° and 20°C. It was shown that sodium polyphosphate hexahydrate $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and solid solutions of variable composition crystallized out from saturated solutions in equilibrium, whereas potassium polyphosphate crystallized out only from supersaturated solutions. Crystalloptical, X-ray and thermographical investigations of the resulting solid phases were made.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Е. А. Продан, Л. И. Продан, Н. Ф. Ермоленко, Триполифосфаты и их применение, Изд. «Наука», Минск, 1969.
2. E. I. Griffith, R. L. Bunton, J. Chem., 13, 145 (1968).
3. Е. И. Вольфович, К. Е. Зотова, Е. В. Паниди, И. Л. Портнова, А. И. Соколова, ДАН СССР, 198, 1331 (1971).
4. L. E. Neterton, D. N. Bernhart, Anal. Chem., 27, 860 (1955).
5. G. W. Morey, E. Ingerson, Am. J. Sci., 1, 242 (1944).
6. М. Г. Манвелян, В. Д. Галстян, Э. А. Саямян, А. Г. Агаханян, Арм. хим. ж., 25, 840 (1972).

КАТОДНАЯ ПОЛЯРИЗАЦИЯ ПРИ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИИ
ГАЛЛИЯ ИЗ ЧИСТОГО КАЛИЙ И СМЕШАННЫХ КАЛИЙ-
НАТРИЙ ГАЛЛАТНЫХ РАСТВОРОВ НА ТВЕРДЫХ ЭЛЕКТРОДАХ

А. Г. ЕГАНЯН

Институт общей и неорганической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 1 XII 1975

Исследована катодная поляризация в зависимости от температуры при электроосаждении галлия из растворов 2,6 н КОН+0,7 г/л Ga и смешанных 2,6 н КОН+NaOH+0,7 г/Ga с соотношением K:Na=1:1 и 4:1, которые могут получаться при автоклавной обработке нефелиновых сиенитов Тежсарского месторождения Армянской ССР равновесными щелочными растворами на твердых электродах, покрытых свежесажженным галлием, в атмосфере сухого и чистого азота. Галлиевый электрод сравнения дает непосредственную величину поляризации катода. Перенапряжение при выделении галлия равно $0,42 \pm 0,04$ в и повышается с увеличением отношения K:Na до 4:1 на 0,07—0,09 в.

Коэффициент переноса электродного процесса α меняется на двух участках поляризационных кривых от 0,20 до 0,50, при этом предполагается замедленность разряда галлия и водорода.

Эффективная энергия активации процесса меняется в среднем от 9,717 до 6,946 ккал/моль, что свидетельствует о переходе механизма процесса от химической поляризации в концентрационную. При этом с повышением отношения K:Na до 4:1 энергия активации в некоторой степени повышается.

Рис. 4, библиографические ссылки 15.

В алюминатных растворах, получаемых в процессе автоклавной обработки нефелиновых сиенитов равновесными щелочными растворами, содержатся натриевые, калиевые или смешанные натрий-калиевые галлаты [1].

В [2, 3] показана перспективность осаждения галлия электролизом на стальных галлированных и на вращающемся галлированном электродах [4] непосредственно из бедных по содержанию галлия (0,21 г/л) растворов.

Целью настоящего исследования является изучение катодной поляризации при электроосаждении галлия из растворов 2,6 н КОН+0,7 г/л Ga и смешанных 2,6 н КОН+NaOH+0,7 г/л Ga с соотношением K:Na=1:1 и 4:1 на твердых электродах, покрытых свежесажженным галлием по методу влияния температуры на скорость электролиза [5]. Скорость электролиза определялась прямым методом снятия поляризационных кривых.

Схема установки, описание ячейки, приготовление растворов и электродов описаны ранее [6]. Через раствор пропускается струя очищенного сухого азота, предотвращающего попадание кислорода в катодное пространство и размешивающего электролит. Диафрагма разделяет катодное пространство от анодного.

В [7] показано, что в то время как расплавленный галлиевый электрод необратим и наблюдаются скачки пассивности, твердые галлиевые электроды, полученные электроосаждением, дают удовлетворительные результаты.

Плохая воспроизводимость результатов поляризационных измерений на жидком галлиевом электроде объясняется пассивацией как под током, так и без него; при этом воспроизводимость результатов на твердом галлиевом электроде объясняется стабильностью пассивирующей пленки [8].

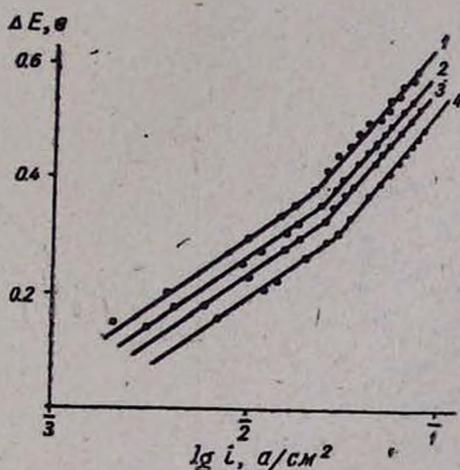


Рис. 1. Зависимость катодной поляризации от логарифма плотности тока в растворе 0,7 г/л Ga и 2,6 н по КОН. Никель-никель (галлированные). Температура: 1 — 7, 2 — 12, 3 — 18, 4 — 25°.

На рис. 1 приведены поляризационные кривые зависимости катодной поляризации от логарифма плотности тока в растворе 0,7 г/л Ga + 2,6 н КОН на галлированном никеле при 7, 12, 18, 25°. На кривой наблюдаются два прямолинейных участка, отвечающих уравнению Тафеля $\eta = a + b \lg i$ с различными наклонами. При этом наблюдается понижение поляризации с повышением температуры. Первый участок кривых начинается с $i = 1 \cdot 10^{-3} \text{ а/см}^2$ ($b = 0,12 - 0,18 - 0,24$; $a = 0,30 - 0,50$; $a = 0,46 - 0,62$), а второй — с $i = 1 \cdot 10^{-2} \text{ а/см}^2$ ($b = 0,28 - 0,42$; $a = 0,14 - 0,2$; $a = 0,58 - 0,87$).

Наличие перегиба на кривых указывает на возможность отдельного или совместного протекания процессов: $\text{Ga}^{+++} + 3e \rightarrow \text{Ga}$ или $\text{H}^+ + e \rightarrow \text{H}_2$, и находится в зависимости от выбранных конкретных

условий [3]. Точке перегиба на кривой соответствует значение катодной поляризации, равное $0,43 \pm 0,04$ в, что соответствует поляризации галлия на твердом галлированном электроде и хорошо согласуется с данными [9] для раствора галлата натрия на жидком галлиевом электроде при 30° , полученными методом понижения концентрации галлия в растворе $0,43-0,41-0,40$ в.

В работе [10] для раствора $0,6$ М Ga+ $3,3$ н КОН на пассивной поверхности методом экстраполяции в сторону малых значений Q определено перенапряжение $\eta = 0,47 \pm 0,05$ в.

Изложенное подтверждает, что величина катодной поляризации зависит не от агрегатного состояния электрода, а от структуры поверхностного слоя и активности.

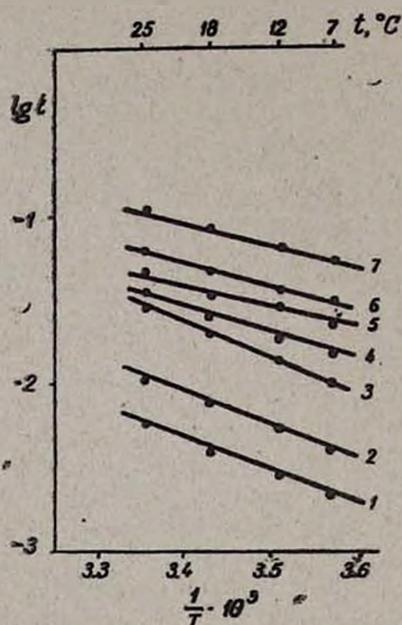


Рис. 2. Зависимость логарифма плотности тока от обратной температуры в растворе $0,7$ г/л Ga и $2,6$ н по КОН, при температурах: 7— 25° . E_x : 1— $0,128$, 2— $0,200$, 3— $0,300$, 4— $0,330$, 5— $0,360$, 6— $0,430$, 7— $0,538$ в.

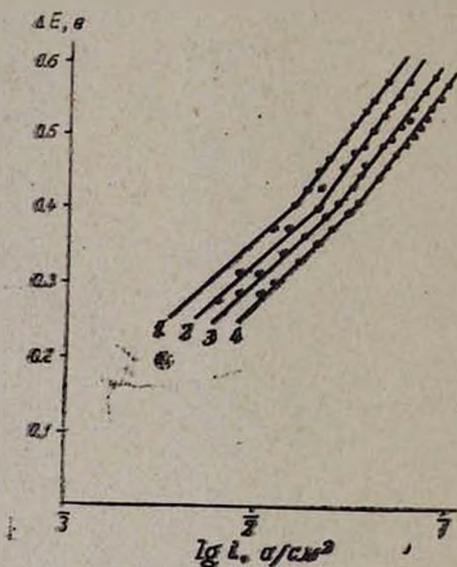


Рис. 3. Зависимость катодной поляризации от логарифма плотности тока в растворе $0,7$ г/л Ga, $2,6$ н по КОН+NaOH, соотношение K:Na=1:1. Температура: 1— 7° , 2— 12° , 3— 18° , 4— 25° .

Для определения типа поляризации, определяющей скорость электродного процесса, мы пользовались методом температурного влияния на скорость электрохимических реакций.

В координатах $\lg I - \frac{1}{T}$ при постоянном потенциале поляризации (рис. 2) наблюдается определенная зависимость в довольно широком интервале потенциалов при выделении Ga и изменении угла наклона с

поляризацией. В случае галлированного никеля с изменением ΔE от 0,128 до 0,528 в эффективная энергия активации процесса изменяется от 7,912 до 5,015 ккал/моль, в случае платиновой проволоки с изменением ΔE от 0,130 до 0,350 в—от 11,502 до 7,820 ккал/моль, что свидетельствует о переходе химической поляризации, обусловленной замедленным разрядом галлия, в концентрационную и согласуется с мнением ряда авторов [3, 11—13].

На рис. 3 приведены поляризационные кривые для раствора 2,6 н КОН+0,7 г/л по Ga с отношением К:Na=1:1. Они состоят из двух прямолинейных участков, отвечающих уравнению Тафеля. При этом наклон кривой для галлированного никеля $b=0,23$; $\alpha=0,24$; $a=0,54$ —0,60 на первом участке, а на втором участке $b=0,32$; $\alpha=0,18$; $a=0,55$ —0,65. Точке перегиба соответствует значение катодной поляризации $\sim 0,40$ в. Аналогичные кривые получаются и при соотношении К:Na=4:1. При этом на первом участке кривой для никеля $b=0,19$; $\alpha=0,29$; $\alpha=0,40$ —0,58; а на втором $b=0,25$; $\alpha=0,18$; $\alpha=0,37$ —0,42. Точке перегиба соответствует значение катодной поляризации, равное 0,39—0,40 в.

В смешанных калий-натрий-галлатных растворах катодная поляризация повышается по сравнению с чистыми растворами галлата калия на 0,07—0,09 в.

В растворе при соотношении К:Na=1:1 с изменением ΔE от 0,27 до 0,59 в эффективная энергия активации процесса меняется от 8,878 до 6,762 ккал/моль (рис. 4). Соответственно при соотношении К:Na=4:1 при изменении ΔE от 0,225 до 0,500 в эффективная энергия активации процесса меняется от 11,940 до 8,280 ккал/моль. Имеет место переход химической поляризации в концентрационную.

Наблюдается некоторое повышение эффективной энергии активации с повышением отношения К:Na от 1:1 до 4:1 в растворе.

Для подтверждения данного предположения были определены энергии активации электропроводности и вязкости течения этих растворов, подсчитанные по данным, полученным из измерений электропроводности и вязкости при 10—60°. При этом установлено, что удельная электропроводность раствора галлата калия меняется от 9,346 до 0,759 ом⁻¹·см⁻¹, а вязкость от 1,762 до 0,176 спз, соответственно энергия активации электропроводности равна 2,898 ккал/моль, а вязкого течения—4,1078 ккал/моль. В смеси растворов с соотношением К:Na=1:1 удельная электропроводность меняется от 0,278 до 0,585 ом⁻¹·см⁻¹, а при соотношении К:Na=4:1 от 0,278 до 0,672 ом⁻¹·см⁻¹, что рассчитано по уравнению, данному нами в [14] для смеси растворов КОН+NaOH, и подчиняется закону аддитивности электропроводности компонентов. Вязкость же меняется от 1,826 до 0,641 спз при соотношении К:Na=1:1 и от 1,732 до 0,342 спз при К:Na=4:1. При этом установлено, что в первом случае энергия активации электропроводности равна 2,898 ккал/моль, а вязкость течения—

4,554 ккал/моль, во втором же случае соответственно 3,358 и 3,128 ккал/моль, т. е. это величины одного порядка.

Следовательно, диффузионные процессы, происходящие в этих растворах, характеризуются энергией активации порядка 2,898—4,550 ккал/моль [15].

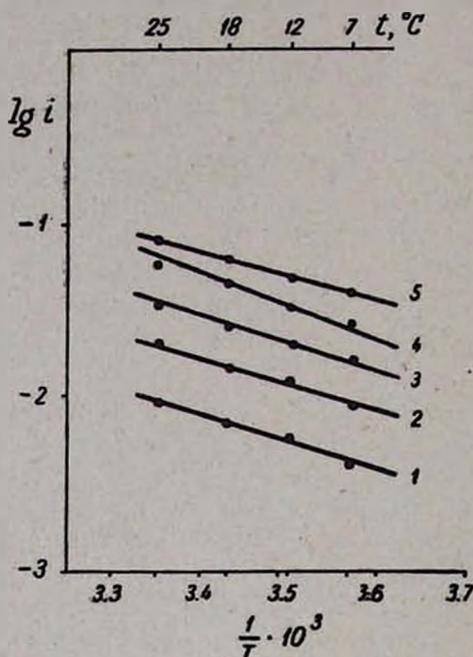


Рис. 4. Зависимость логарифма плотности тока от обратной температуры в растворе 0,7 г/л Ga, 2,6 н KOH + NaOH, соотношение K:Na=1:1, при температурах: 7—25°. E_x : 1—0,275, 2—0,350, 3—0,415, 4—0,485, 5—0,590 в.

Таким образом, при исследовании катодной поляризации при электроосаждении галлия из растворов 2,6 н KOH+0,7 г/л Ga и 2,6 н KOH+NaOH+0,7 г/л Ga с соотношением K:Na=1:1 и 4:1 на твердых галлированных электродах по методу влияния температуры на скорость электролиза установлено, что перенапряжение при выделении галлия из этих растворов равно $0,42 \pm 0,04$ в и повышается с повышением отношения K:Na=4:1 на 0,07—0,09 в. Величина катодной поляризации зависит не от агрегатного состояния, а от структуры поверхностного слоя и активности катода. Коэффициенты переноса электродного процесса α меняется на двух участках поляризационных кривых от 0,20 до 0,50. При этом предполагается замедленность разряда галлия и водорода. Эффективные энергии активации процесса в этих растворах меняются в среднем от 9,717 до 6,946 ккал/моль, что свидетельствует о переходе химической поляризации в концентрационную. Значения энергии активации электропроводности и вязкости течения этих

растворов, которые примерно одного порядка: 2,898—4,550 ккал/моль, подтверждают переход химической поляризации в концентрационную.

Удельные электропроводности, полученные для смеси растворов $\text{KOH} + \text{NaOH} + 0,7 \text{ г/л Ga}$ с отношением $\text{K}:\text{Na} = 1:1$ и $4:1$, подчиняются закону аддитивности электропроводности компонентов.

ՄԱՔՈՒՐ ԿԱԼԻՈՒՄ ԵՎ ԽԱՌԸ ԿԱԼԻՈՒՄ-ՆԱՏՐԻՈՒՄԻ
ԼՈՒՄՈՒՅՔՆԵՐԻՑ ՊԻԵՂ ԷԼԵԿՏՐՈՎԵՐԻ ՎՐԱ ԳԱԼԻՈՒՄԻ
ԷԼԵԿՏՐՈՆՍՏՅԵՄԱՆ ԺԱՄԱՆԱԿ ԿԱՔՈՂԱՑԻՆ ԲԵՎԵՌԱՑՈՒՄԸ

Ա. Գ. ԵԳԱՆՅԱՆ

Ուսումնասիրվել է 2,6 ն $\text{KOH} + 0,7 \text{ գ/լ Ga}$ և խառը 2,6 ն $\text{KOH} + \text{NaOH} + 0,7 \text{ գ/լ Ga}$ լուծույթներից ($\text{K}:\text{Na} = 1:1$ և $4:1$) գալիումի էլեկտրոնստեցման ժամանակ կաթոդային թեղանցման կախվածությունը ջերմաստիճանից, Յուլյց է տրվել, որ գալիումի անջատման ժամանակ գերլարումը հավասար է $0,42 \pm 0,44$ վ և $\text{K}:\text{Na}$ հարաբերության մեծացումից մինչև $4:1$ մեծանում է $0,07 - 0,09$ վ: էլեկտրոդային փոխանցման գործակիցը փոխվում է $0,2$ -ից մինչև $0,5$, իսկ պրոցեսի էֆեկտիվ էներգիայի ակտիվությունը՝ $9,717$ -ից մինչև $6,946$ կկալ/մոլ, որը վկայում է պրոցեսի մեխանիզմի անցման մասին քիմիական թեղանցումից կոնցենտրացիոնի: Ընդ որում $\text{K}:\text{Na}$ հարաբերության մեծացումից մինչև $4:1$ ակտիվացման էներգիան որոշ չափով մեծանում է:

THE CATHODE POLARIZATION DURING ELECTRODEPOSITION OF
GALLIUM FROM PURE POTASSIUM AND MIXED POTASSIUM-
SODIUM GALLATE SOLUTIONS ON SOLID ELECTRODES

A. G. EGANIAN

The temperature dependence of the cathode polarization during electrodeposition of gallium on solid electrodes coated with freshly deposited gallium from solutions of 2.6 N $\text{KOH} + 0.7 \text{ g/l Ga}$ and of 2.6N $\text{KOH} + \text{NaOH} + 0.7 \text{ g/l Ga}$ at ratios of $\text{K}:\text{Na} = 1:1$ and $4:1$ was investigated. It was shown that the overvoltage during gallium precipitation was equal to $0.42 \pm 0.04 \text{ v}$ increasing to $0.07 - 0.06 \text{ v}$ with an increase in the ratio up to $4:1$.

The transfer coefficient of the electrode process changes from 0.20 to 0.50. The effective activation energy of the process changed in the mean from 9.917 to 6.946 kcal/mol indicating the transfer of the process mechanism from the chemical polarization into the concentrational one. The activation energy increased to a certain degree with the increase in the ratio of $\text{K}:\text{Na}$ to $4:1$.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. М. Г. Манвелян, С. А. Асатрян, Т. У. Погосян, С. Н. Тер-Захарян, Тр. всесоюз. совещ., 21—30 сентября, Ереван, 1960, стр. 177.
2. Ф. М. Евдокименко, А. М. Зазубин, Л. А. Салтовская, Авт. свид. СССР № 406966, 1974; Бюлл. изобр. № 5.
3. В. М. Качегаров, Т. П. Ломакин, ЖФХ, 38, 2703 (1964).
4. А. М. Журич, Чжао-Узям-Шен, Тр. ЛПИ, № 223, 1963, стр. 75.
5. С. В. Горбачев, А. В. Измаилов, ЖФХ, 25, 1384 (1951).
6. М. Г. Манвелян, А. Г. Еганян, Изв. АН Арм.ССР, сер. хим., 13, 91 (1960).
7. N. M. Saltman, N. N. Nachtrieb, J. Electrochem. Soc., 100, 127 (1953).
8. А. Т. Ваграмян, Т. И. Лежава, Электрохимия, 1, 321, 495 (1965).
9. Н. И. Еремич, Изв. Вузов, Цвет. металл., № 4, 97, 1961.
10. Т. И. Лежава, Электрохимия, 2, 854 (1966).
11. Ж. Э. Хомудханов, А. М. Муртазаев, ДАН Узб.ССР, № 3, 52 (1962).
12. J. O'M. Vocris, M. Engo, J. Electrochem. Soc., 109, 50 (1962).
13. Ф. Н. Евдокименко, А. И. Зазубин, Т. А. Романов, Алма-Ата, 1972, стр. 20.
14. М. Г. Манвелян, Т. В. Крмоян, А. Г. Еганян, А. М. Кочарян, Изв. АН Арм.ССР, 8, 73 (1955).
15. А. В. Измаилов, ЖФХ, 29, 1725 (1955).

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В СИСТЕМАХ
 $MgCl_2-Na_2O \cdot SiO_2-H_2O$ И $MgCl_2-Na_2O \cdot nSiO_2-H_2O$ ПРИ 20°C

Э. А. САЯМЯН, Т. И. КАРАПЕТЯН, С. Г. БАГДАСАРЯН,
 Д. П. БАШУГЯН и Г. Т. МИРЗОЯН

Институт общей и неорганической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 13 V 1977

Исследованы системы $MgCl_2-Na_2O \cdot SiO_2-H_2O$ и $MgCl_2-Na_2O \cdot nSiO_2-H_2O$ при 20° методами «остаточных концентраций», определены рН, удельные электропроводности растворов, кажущиеся объемы осадков и растворимости, а также условия образования гидросиликатов магния.

Показано, что в зависимости от исходного мольного отношения MgO/SiO_2 и кремнеземистого модуля щелочного раствора SiO_2/Na_2O возможно образование гидросиликатов различного состава— $MgO \cdot SiO_2 \cdot nH_2O$ и $MgO \cdot 3SiO_2 \cdot mH_2O$.

Проведены кристаллооптическое, термографическое, рентгенографическое и ИК спектроскопическое исследования выделенных гидросиликатов, подтвердивших их индивидуальность.

Рис. 2, библ. ссылок 9.

Синтез гидросиликатов взаимодействием растворимых солей металлов с щелочными силикатами и их применение в качестве наполнителей описаны в [1, 2]. В работах [3—5] описаны способы получения ряда гидросиликатов—меди, никеля, кобальта, кадмия, цинка и др. Однако выяснение влияния исходного модуля щелочного раствора на состав выделяющихся твердых фаз в этих работах не проводилось. Цель данного исследования—установить возможность и условия синтеза высокомолекулярных гидросиликатов магния из водных растворов.

Экспериментальная часть и обсуждение результатов

В качестве исходных продуктов для исследования указанных систем использовались $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ марки «х.ч.» и раствор силиката натрия, приготовленный растворением кремневой кислоты в NaOH. Были приготовлены щелочно-силикатные растворы с различным кремнеземистым модулем $SiO_2/Na_2O=1-3$ для выяснения его влияния на состав твердых фаз.

Системы исследовались при постоянной концентрации щелочного раствора, к постоянному количеству которого прибавлялось увеличивающееся от опыта к опыту количество раствора $MgCl_2$, исходя из различных мольных отношений $SiO_2/MgO=0,25-5$.

После равномерного, равнообъемного сливания и перемешивания исходных составляющих реакционные емкости-цилиндры ставятся в вертикальное положение до установления равновесия, что определялось усадкой осадка.

После установления равновесия осадок отделялся от фильтрата, промывался до удаления ионов Cl , затем проводился химический анализ обеих фаз: SiO_2 —осаждением соляной кислотой, MgO —комплексометрически [6].

Состав осадков устанавливался по методу «остаточных концентраций» на основании анализа исходных растворов и фильтратов. Построены кривые зависимости удельной электропроводности, pH фильтратов, растворимости и кажущегося объема осадков от мольного отношения исходной смеси (n).

Результаты исследования систем при постоянной концентрации щелочного раствора показывают, что в зависимости от исходного мольного отношения SiO_2/MeO образуются гидросиликаты различного состава. Так, для системы $\text{MgCl}_2\text{—Na}_2\text{O—SiO}_2\text{—H}_2\text{O}$ до и после достижения отношения $\text{SiO}_2/\text{MgO}=1$ имеет место образование осадков переменного состава, при $\text{SiO}_2/\text{MgO}=1$ осадок отвечает составу $\text{MgO}\cdot\text{SiO}_2\cdot n\text{H}_2\text{O}$. Дальнейшее повышение исходного мольного отношения приводит к переходу избыточного SiO_2 в раствор. Изломы кривых подтверждают образование гидротетрасиликата магния при $n=1$ (рис. 1).

В системе $\text{MgCl}_2\text{—Na}_2\text{O}\cdot n\text{SiO}_2\text{—H}_2\text{O}$ до и после достижения $\text{SiO}_2/\text{MgO}=3$ образуются осадки переменного состава, при $\text{SiO}_2/\text{MgO}=3$ осадок отвечает составу $\text{MgO}\cdot 3\text{SiO}_2\cdot m\text{H}_2\text{O}$. Изломы кривых подтверждают образование гидротрисиликата магния при $n=3$ (рис. 2).

При сравнении результатов проведенных исследований замечено, что в случае, когда мы исходим из щелочного раствора с кремнеземистым модулем $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}=1$, переменный состав осадков находится в пределах отношения $\text{SiO}_2/\text{MgO}=1\text{—}1,7$ даже при исходном отношении $\text{SiO}_2/\text{MgO}=4$.

При отношении $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ в исходном растворе $=2\text{—}3$, переменный состав осадков находится в пределах $2,1\text{—}3$. Образование метасиликата в данном случае не наблюдается. По-видимому, это объясняется отсутствием простейшего силикатного иона SiO_3 в исходном щелочно-силикатном растворе. Эти предположения согласуются с работами Гармана [7], который, определяя числа переноса при электролизе водных растворов силикатов натрия, установил в этих растворах наличие простых ионов Na , OH и SiO_3 в случае отношения $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}=1:1$. В водных растворах силикатов натрия при отношениях $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2=1:2, 1:3$ и $1:4$ силикатный ион уже не является простым ионом SiO_3 , а представляет собой комплексный ион или же агрегацию простого иона с коллоидным кремнеземом.

Учитывая вышесказанное, следует считать, что в щелочно-силикатном растворе с отношением $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2=1:2$ и выше отсутствие

простейшего иона SiO_3^{--} исключает возможность осаждения метасиликата магния из такого раствора и, наоборот, объясняет возможность получения осадков с отношением $SiO_2/MgO=2-3$.

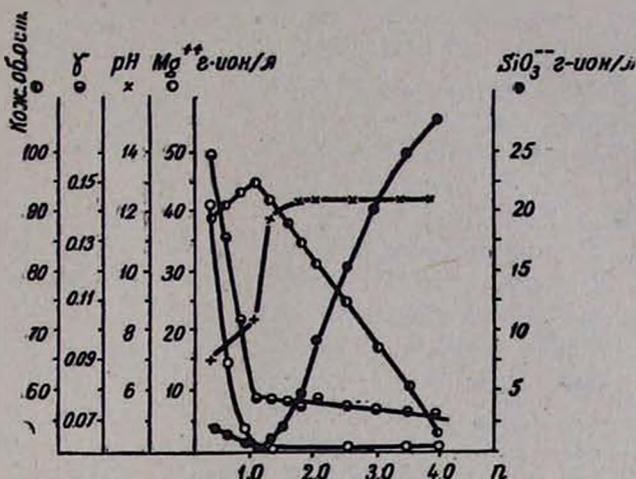


Рис. 1. Кривые зависимости pH, уд. электропроводности фильтратов, кажущегося объема осадков и растворимости от n в системе $MgCl_2-Na_2O \cdot SiO_2-H_2O$.

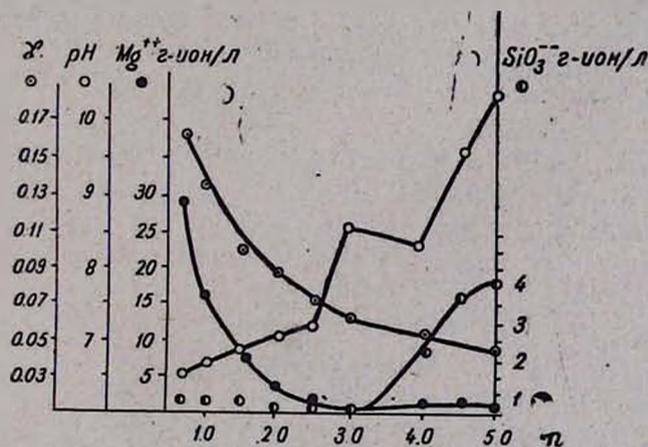


Рис. 2. Кривые зависимости pH, уд. электропроводности фильтратов и растворимости от n в системе $MgCl_2-Na_2O \cdot nSiO_2-H_2O$.

Таким образом, при получении гидросиликатов на основе щелочно-силикатных растворов в зависимости от кремнеземистого модуля SiO_2/Na_2O и исходного мольного отношения SiO_2/MeO выделяются гидросиликаты различного состава $MgO \cdot SiO_2 \cdot nH_2O$ или $MgO \cdot 3SiO_2 \cdot mH_2O$.

Выделенные гидросиликаты после тщательной промывки от С были исследованы кристаллооптически, термографически и рентгенографически. Сняты ИК спектры высушенных при 120° гидросиликатов. Осадки рентгеноаморфны. Согласно кристаллооптическим данным, гидросиликаты магния представляют собой агрегаты круглой формы размером от 1 до 3,7 мк. Агрегаты бесформенные, размером 10—20 мк. Показатель преломления гидрометасиликата магния = 1,487, гидротрисиликата магния = 1,457. Была снята дериватограмма для гидрометасиликата и термограмма для гидротрисиликата магния.

На кривой ДТА гидрометасиликата магния наблюдаются слабо выраженные эндотермические эффекты при 70 , 320 , 530 и 680° . Эффекты при 70 и 320° соответствуют потере незначительного количества адсорбционной воды с потерей массы $0,8\%$ от массы исходного образца. Эффекты при 530 и 680° , по-видимому, можно отнести к ступенчатому удалению адсорбционной воды, т. к. при этом на кривой ТГ наблюдается потеря массы, составляющая основную часть всей потери.

Общая потеря массы при нагревании образца до 900° составляет $25,2\%$ от массы исходного образца. При 800° на кривой ДТА наблюдается ярко выраженный экзотермический эффект, который не сопровождается потерей массы. Этот эффект следует приписать началу кристаллизации силиката.

Термограмма осадка состава $MgO \cdot 3SiO_2 \cdot nH_2O$ характеризуется наличием двух эндотермических эффектов при 100 и 280° , связанных со ступенчатым удалением адсорбционной воды.

Высокотемпературные эффекты у этого гидросиликата отсутствуют.

Сняты ИК спектры синтезированных гидросиликатов, которые записывались на спектрометре ИКС-14А. Образцы готовились в виде взвеси в вазелиновом масле. Запись спектра производилась в диапазоне волновых чисел от 400 до 4000 см^{-1} с помощью сменных призм NaCl, LiF, KBr.

В спектре гидрометасиликата магния наблюдаются полосы поглощения при 445 , 462 , 860 , 890 , 950 , 1020 , 1520 , 1750 и 2810 см^{-1} .

Полосы поглощения в интервале 860 — 1020 см^{-1} характерны для валентного асимметрического колебания связи ν_{as} (Si—O) в тетраэдре (SiO_4). Полосы с максимумом при 1520 , 1750 и 2810 см^{-1} соответствуют деформационным δ (ОН) и валентным ν (ОН) колебаниям группы ОН воды. Полоса поглощения в области 445 и 462 см^{-1} может быть приписана колебаниям связи Si—O—(Mg^{2+}) и отчасти деформационным колебаниям групп (SiO_4) [8].

В ИК спектре гидросиликата состава $MgO \cdot 3SiO_2 \cdot nH_2O$ имеются полосы поглощения с максимумами при 445 , 460 , 475 , 765 , 1010 , 1520 и 2840 см^{-1} .

Отличием данного спектра является наличие полосы поглощения в области 765 см^{-1} .

Согласно литературным данным [9], колебание с максимумом при 765 см^{-1} может быть отнесено к симметричному валентному колебанию групп $Si-O-Si$.

Полоса с максимумом при 1010 см^{-1} соответствует валентным асимметричным колебаниям $Si-O$ в тетраэдре (SiO_4). Полосы поглощения при 445 и 460 см^{-1} относятся к колебаниям связи $Si-O-(Me^{2+})$.

Из приведенных ИК спектроскопических исследований можно заключить, что осадок состава $MgO \cdot SiO_2 \cdot nH_2O$ представляет собой гидрометасиликат магния, а наличие связи $Si-O-Si$ в осадке состава $MgO \cdot 3SiO_2 \cdot mH_2O$ дает возможность подтвердить, что в данном случае мы имеем гидротрисиликат магния.

$MgCl_2-Na_2O \cdot SiO_2-H_2O$ եւ $MgCl_2-Na_2O \cdot nSiO_2-H_2O$
ՀԱՄԱԿԱՐԳԵՐԻ ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆԸ 20° -ՈՒՄ

Է. Ա. ՍԱՅԱՄՅԱՆ, Տ. Ի. ԿԱՐԱՊԵՏՅԱՆ, Ս. Գ. ԲԱԿԴԱՍՍՐՅԱՆ,
Ջ. Գ. ԲԱՇՈՒԴՅԱՆ և Գ. Տ. ՄԻՐԶՈՅԱՆ

Ֆիզիկո-քիմիական անալիզի մեթոդներով ուսումնասիրվել է $MgCl_2-Na_2O \cdot SiO_2-H_2O$ և $MgCl_2-Na_2O \cdot nSiO_2-H_2O$ համակարգերը 20° -ում: Պարզվել է, որ կախված ելանյութերի MgO/SiO_2 և SiO_2/Na_2O մոլային հարաբերություններից առաջանում են տարբեր բաղադրություն հիդրոսիլիկատներ՝ $MgO \cdot SiO_2 \cdot nH_2O$ և $MgO \cdot 3SiO_2 \cdot mH_2O$: Կատարվել է ստացված հիդրոսիլիկատների բյուրեղաօպտիկ, թերմոգրաֆիկ, ռենտգենոգրաֆիկ ուսումնասիրությունները: Այդ միացությունների ինքնատիպությունը հաստատված է ինֆրակարմիր-սպեկտրոսկոպիկ եղանակով:

INVESTIGATION OF $MgCl_2-Na_2O \cdot SiO_2-H_2O$ AND
 $MgCl_2-Na_2O \cdot nSiO_2-H_2O$ SYSTEMS AT $20^\circ C$

E. A. SAYAMIAN, T. I. KARAPETIAN, S. G. BAGHDASSARIAN,
J. P. BASHUGHIAN and G. T. MIRZOYAN

The title systems were investigated at $20^\circ C$ by methods of physical and chemical analysis. It was established that hydrosilicates $MgO \cdot SiO_2 \cdot nH_2O$ and $MgO \cdot 3SiO_2 \cdot mH_2O$ of different composition may be formed depending on the molar ratios of the initial compounds MgO/SiO_2 and those of SiO_2/Na_2O .

The individuality of the precipitated hydrosilicates was proved by crystallooptical, thermographical, X-ray, and infrared spectroscopic investigations.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Р. К. Айлер, Коллоидная химия кремнезема и силикатов, М., Изд. Госстройиздат, 1959, стр. 175.

2. В. В. Свиридов, Г. А. Попкович, П. П. Адамович, ЖПХ, 45, 2738 (1972).
3. Н. В. Белов, В. С. Молчанов, Н. Е. Приходько, Тр. V совещания по экспериментальной и технической минералогии и петрографии, М., 1958, стр. 38.
4. В. В. Богданова, А. И. Лесникович, В. В. Свиридов, ЖНХ, 21, 461 (1976).
5. Г. Г. Бабаян, Э. Б. Оганесян, В. Д. Галстян, ЖНХ, 14, 1950 (1969).
6. Р. Пришибил, Комплексоны в химическом анализе, ИЛ, М., 1960, стр. 304.
7. М. А. Матвеев, Растворимость стеклообразных силикатов натрия, Промстройиздат, М., 1957, стр. 19.
8. И. Н. Плюснина, Инфракрасные спектры силикатов, Изд. МГУ, 1967, стр. 70, 111.
9. А. Н. Лазарев, Колебательные спектры и строение силикатов, Изд. «Наука», Л., 1968, стр. 84.

РАЗЛОЖЕНИЕ МАГНИЙСОДЕРЖАЩИХ ГОРНЫХ ПОРОД КИСЛОТНО-СОЛЕВЫМ МЕТОДОМ

I. УСТАНОВЛЕНИЕ ОПТИМАЛЬНЫХ УСЛОВИЙ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ХЛОРИСТОГО КАЛЬЦИЯ С СЕРНОЙ КИСЛОТОЙ

Г. О. ГРИГОРЯН, Е. М. ХЕЧУМЯН и Дж. И. АЛУМЯН

Институт общей и неорганической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 2 II 1977

Приведены результаты исследования взаимодействия хлористого кальция с серной кислотой. Выявлены оптимальные условия реакции—температура процесса, время установления равновесия, соотношение реагентов. Найден метод уменьшения содержания сульфата кальция в фильтрате, дополнены отсутствующие в литературе данные по растворимости сульфата кальция в случае одновременного повышения концентрации как хлористого кальция, так и соляной кислоты.

Рис. 4, табл. 4, библиографические ссылки 6.

При кислотной переработке магнийсодержащих горных пород выбор кислоты основывается на ее растворяющей способности в отношении окислов железа, кремнезема, щелочных, а также щелочноземельных элементов. По этому признаку неорганические кислоты распределяются в следующей последовательности:



Различие в их действии более заметно при сравнительно низких температурах [1]. Так как при солянокислотном методе выщелачивания элементы переходят в маточный раствор в виде хлоридов, то осаждение их осуществляется путем добавления к маточному раствору доломита или гидроокиси кальция. При этом после разделения получается раствор хлористого кальция. Регенерация последнего серной кислотой обеспечивает возврат соляной кислоты в цикл, а образующийся двуводный сульфат кальция намечается перерабатывать на высокопрочный гипс и другие продукты по методу, разработанному в ИОНХ АН Арм.ССР [2].

Общезвестно, что в процессе регенерации полученный гипс частично растворяется в кислой среде, что нежелательно из-за постепенного накопления его в процессе. В литературе имеются работы по исследованию растворимости сульфата кальция в водном растворе HCl, а также CaCl₂ [3, 4, 5]. Однако отсутствуют данные относительно оптимальных параметров протекания реакции, а также растворимости

$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в смеси $\text{CaCl}_2\text{-HCl}$ при высоких избыточных концентрациях последних. В данной работе нами установлены оптимальные параметры реакции, а также условия, обеспечивающие минимальную растворимость гипса в фильтрате.

Экспериментальная часть и обсуждение результатов

Опыты проведены в 0,5 л стеклянном реакторе, снабженном лопастной мешалкой, $d=44$ мм, скорость вращения 100 об/мин. Исходными материалами являются хлористый кальций плавл. марки «ч.» и серная кислота марки «х.ч.». Для установления времени равновесия, а также оптимальной температуры опыты проведены при 10, 20, 30° продолжительностью 10, 20, 30, 60 и 120 мин. с исходной концентрацией раствора по SO_4^{2-} 77,6 г/л. Результаты опытов представлены на рис. 1. Как видно из рисунка, процесс достигает равновесия очень быстро в течение 10—20 мин. Следует отметить, что при повышении температуры от 10 до 30° содержание SO_4^{2-} -иона в фильтрате увеличивается от 2,1 до 3,5 г/л, что дает основание вести процесс при температуре не выше 20°.

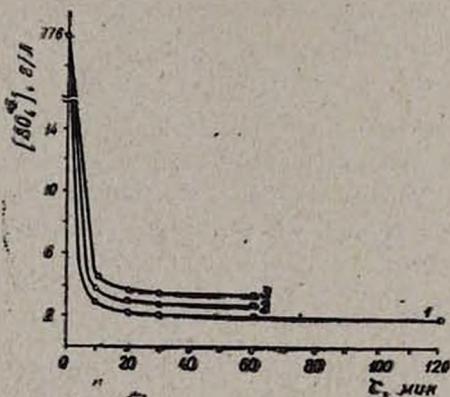


Рис. 1. Изменение исходного количества SO_4^{2-} во времени при: 1 — 10, 2, — 20, 3 — 30°.

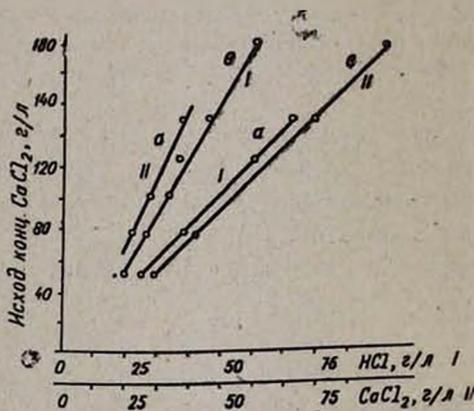


Рис. 2. Зависимость состава полученного фильтрата от концентрации исходного CaCl_2 при: $\text{CaCl}_2:\text{H}_2\text{SO}_4=1:0,8$ (а, а) и $1:0,5$ (в, в).

Для установления оптимального соотношения реагентов $\text{CaCl}_2:\text{H}_2\text{SO}_4$ опыты проведены в интервале 1:1, 1:0,8, и 1:0,5. В связи с этим состав фильтрата по мольному соотношению CaCl_2/HCl меняется. Так, если в первом случае оно увеличивается, то в случае 1:0,8 уменьшается и, наконец, в случае 1:0,5 остается постоянным (табл. 1).

В соответствии с этим наблюдается прямолинейная связь между исходной концентрацией хлористого кальция и составом фильтрата по CaCl_2 и HCl (рис. 2). Минимальному содержанию сульфата кальция соответствует фильтрат состава (г/л): HCl —60,25; CaCl_2 —103,0;

CaSO_4 —3,308 (табл. 1, оп. 17), получаемого при исходной концентрации 200,0 и $\text{CaCl}_2:\text{H}_2\text{SO}_4=1:0,5$ (рис. 3).

Таблица 1

Изменение состава жидкой фазы в зависимости от исходного мольного соотношения $\text{CaCl}_2:\text{H}_2\text{SO}_4$

$\frac{M_{\text{CaCl}_2}}{M_{\text{H}_2\text{SO}_4}}$ исходи.	Концентрация исходного CaCl_2 , г/л	Жидкая фаза, г/л			$\frac{M_{\text{CaCl}_2}}{M_{\text{HCl}}}$	d , г/см ³	Жидкая фаза, масс. %		
		HCl	CaCl_2	CaSO_4			HCl	CaCl_2	CaSO_4
1:1	25	18,0	0,7	10,2	0,014	1,015	1,78	0,07	1,05
1:1	50	31,0	2,4	12,7	0,025	1,023	3,03	0,24	1,24
1:1	75	46,0	3,8	13,7	0,027	1,031	4,46	0,38	1,31
1:1	100	61,0	3,8	14,4	0,022	1,040	5,86	0,38	1,38
1:1	125	74,0	6,1	15,2	0,029	1,045	7,10	0,62	1,46
1:1	150	84,3	9,2	14,2	0,036	1,051	8,02	0,93	1,35
1:1	175	110,4	—	8,5	—	1,061	10,40	—	0,8
1:0,8	50	25,1	17,1	8,7	0,321	1,021	2,45	1,67	0,85
1:0,8	75	38,3	23,4	10,8	0,200	1,030	3,72	2,28	1,05
1:0,8	100	50,0	27,4	15,8	0,180	1,037	4,82	2,64	1,53
1:0,8	125	61,1	34,0	11,2	0,180	1,037	5,85	3,61	1,07
1:0,8	150	73,0	37,0	7,2	0,160	1,055	6,92	3,60	0,68
1:0,5	50	16,4	28,7	4,9	0,557	1,023	1,61	2,80	0,48
1:0,5	75	24,6	42,0	4,9	0,562	1,035	2,39	4,05	0,48
1:0,5	100	32,8	54,4	5,3	0,544	1,043	3,15	5,24	0,50
1:0,5	150	46,5	79,0	4,2	0,556	1,067	4,27	7,52	0,39
1:0,5	200	60,2	103,0	3,31	0,557	1,087	5,54	9,60	0,30

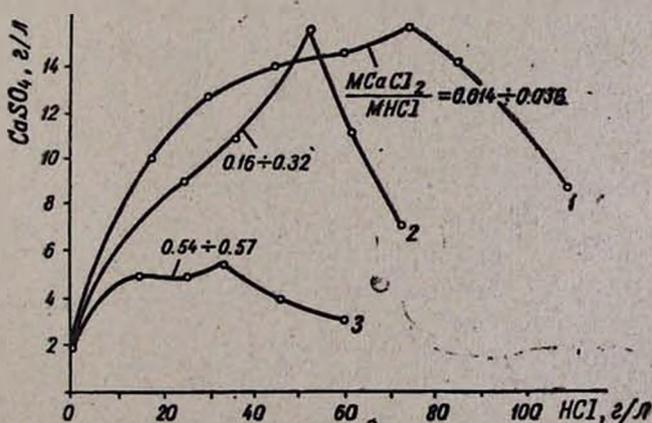


Рис. 3. Зависимость растворимости CaSO_4 от концентрации HCl при: $\text{CaCl}_2:\text{H}_2\text{SO}_4=1:1$ (1), $1:0,8$ (2), $1:0,5$ (3).

Полученный фильтрат такого состава намечается использовать при кислотно-основном методе выщелачивания магнийсодержащих горных пород, несмотря на то, что по методу изменения соотношения исходных реагентов можно достичь более высокой концентрации соляной кислоты без значительного уменьшения содержания сульфата кальция.

Однако растворы, содержащие больше 6—7% соляной кислоты, не рекомендуются при выщелачивании, т. к. увеличивается переход окислов железа, кремнезема в маточный раствор, что ухудшает процесс фильтрации и разделения компонентов.

Для подтверждения вышеуказанных данных по растворимости двуводного сульфата кальция в случае одновременного повышения концентрации как хлористого кальция, так и соляной кислоты изучена диаграмма растворимости в условиях равновесия. В качестве исходного материала служил свежеполученный синтетический гипс.

Опыты проведены в воздушном термостате при 20° в мерных колбах емкостью 250 мл. Периодически производилось перемешивание содержимого в колбах. Время равновесия, установленное по изменению содержания SO_4^{2-} в фильтрате, равно 10 суткам.

Изучена растворимость в системе $\text{CaCl}_2\text{—CaSO}_4\text{—H}_2\text{O}$, $\text{HCl—CaSO}_4\text{—H}_2\text{O}$, $\text{HCl—CaCl}_2\text{—CaSO}_4\text{—H}_2\text{O}$. Соответствующие данные приведены в табл. 2—4, а также построена диаграмма растворимости (рис. 4).

Таблица 2

Данные по равновесной растворимости $\text{CaCl}_2\text{—CaSO}_4\text{—H}_2\text{O}$ при 20°

Жидкая фаза					Твердая фаза
г/л		d, г/см ³	масс. %		
CaCl ₂	CaSO ₄		CaCl ₂	CaSO ₄	
0	2,050	0,997	0	0,206	CaSO ₄ ·2H ₂ O
20,0	1,140	1,012	1,9	0,112	"
40,0	1,090	1,029	3,9	0,106	"
60,0	1,086	1,043	5,9	0,104	"
80,0	0,945	1,057	7,9	0,089	"
100,0	0,880	1,073	9,9	0,082	"
120,0	0,867	1,087	11,9	0,079	"
140,0	0,770	1,110	13,8	0,069	"
160,0	0,694	1,115	15,8	0,065	"
180,0	0,571	1,130	17,8	0,050	"
200,0	0,526	1,143	19,8	0,046	"
220,0	0,461	1,157	21,7	0,040	"

Данные, приведенные в табл. 2, 3, соответствуют литературным [5]. Из построенной изотермы растворимости системы (рис. 4, табл. 4) следует, что содержание сульфата кальция в жидкой фазе уменьша-

ется при одновременном увеличении концентраций хлористого кальция и соляной кислоты.

Таблица 3

Данные по растворимости в системе $\text{HCl}-\text{CaSO}_4-\text{H}_2\text{O}$ при 20°

Жидкая фаза					Твердая фаза
г/л		$d, \text{г/см}^3$	масс. %		
HCl	CaSO_4		CaCl_2	CaSO_4	
0,00	2,05	0,997	0,0	0,206	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
20,98	12,3	1,005	2,0	1,223	.
41,06	17,14	1,015	4,0	1,688	.
82,58	20,07	1,034	8,0	1,945	.
127,75	19,70	1,054	12,0	1,870	.
183,30	17,00	1,072	16,0	1,580	.
215,05	13,50	1,095	20,0	1,235	.

Таблица 4

Данные по растворимости в системе $\text{HCl}-\text{CaCl}_2-\text{CaSO}_4-\text{H}_2\text{O}$ при 20°

Жидкая фаза							Твердая фаза
г/л			$d, \text{г/см}^3$	масс. %			
HCl	CaCl_2	CaSO_4		HCl	CaCl_2	CaSO_4	
41,06	50,7	8,47	1,04	4,0	4,0	0,81	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
82,58	90,0	5,34	1,08	8,0	8,0	0,49	.
127,75	100,0	3,31	1,10	12,0	9,0	0,30	.
183,30	137,0	1,55	1,14	16,0	12,0	0,13	.
215,35	154,0	0,93	1,17	20,0	13,1	0,08	.

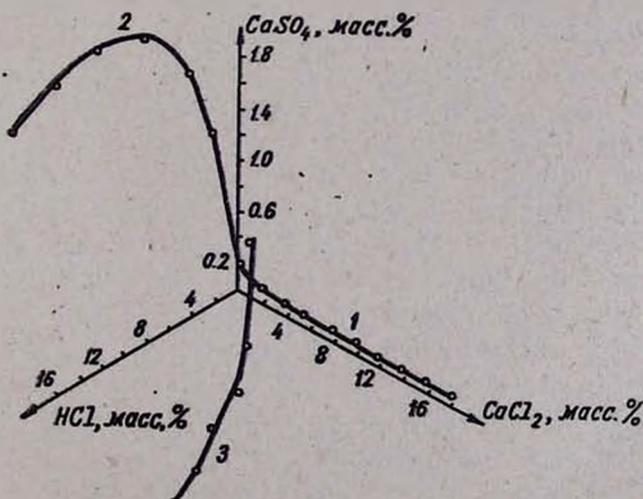


Рис. 4. Растворимость гипса в растворах CaCl_2 (1), HCl (2) и в растворах, содержащих CaCl_2 и HCl (3).

Состав твердой фазы во всех случаях установлен кристаллооптическим, рентгенографическим и термографическим методами.

ՄԱԳՆԵԶԻՈՒՄ ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ ԼԵՌՆԱՅԻՆ ԱՊԱՐՆԵՐԻ ՔԱՅՔԱՑՈՒՄԸ ԹԹՎԱ-ԱՂԱՅԻՆ ԵՂԱՆԱԿՈՎ

I. ԿԱՆՑԻՈՒՄԻ ԶՆՈՐԻԳԻ ԵՎ ՇՄՄԱԿԱՆ ԹԹՎԻ ՓՈՆԱԶԴՄԱՆ ՕԳՅԻՄԱԿ ՊԱՅՄԱՆՆԵՐԻ ՈՐՈՇՈՒՄԸ

Գ. Հ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ, Ե. Մ. ԽԵՉՈՒՄՅԱՆ և Զ. Ի. ԱԼՈՒՄՅԱՆ

Բացահայտված են կալցիումի ջրորիդի և ծծմբական թթվի փոխազդման համար անհրաժեշտ օպտիմալ պայմանները՝ ջերմաստիճանը, հավասարակշռման ժամանակը, ինչպես նաև ռեակցիայի մեջ մտնող նյութերի կշռային հարաբերությունները:

Որոշված է ռեակցիայի մեջ մտնող նյութերի այն որոշակի հարաբերությունը, որի դեպքում կարելի է համեմել ֆիլտրատում կալցիումի սուլֆատի միևնույն պարունակություն:

Լրացված են գրականության մեջ բացակայող այն տվյալները, որոնք վերաբերվում են կալցիումի սուլֆատի լուծելիությանը աղաթթվի և կալցիումի ջրորիդի ջրային լուծույթներում՝ վերջիններիս կոնցենտրացիաների համատեղ մեծացման դեպքում:

DECOMPOSITION OF MAGNESIUM CONTAINING ROCKS BY AN ACID-SALT METHOD

I. ESTABLISHMENT OF OPTIMUM CONDITIONS OF INTERACTION BETWEEN CALCIUM CHLORIDE AND SULPHURIC ACID

G. H. GRIGORIAN, E. M. KHECHUMIAN and J. I. ALUMIAN

Necessary optimal conditions for the interaction between calcium chloride and sulphuric acid have been found, namely, reaction temperature, time of equilibrium, and weight ratio of reactants. A definite ratio of the reactants has been found where a minimal content of calcium sulphate in the filtrate can be obtained. Further data have been obtained concerning the solubility of calcium sulphate in calcium chloride and hydrochloric acid solutions in the case of a simultaneous increase in the concentrations of the latter.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Sakamoto Thaky, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Soc., 65, 157 (1962).
2. Г. О. Григорян, С. С. Караханян, Промышл. Армения, № 5, 1974, стр. 30.
3. W. Ostwald, W. Banthisch, J. p. chem., 29, 55 (1884).
4. P. Mecke, Zement, 24, 764 (1935).
5. А. М. Куснецов, ЖПХ, 19, 1335 (1946).
6. Сообщ. АН Груз.ССР, 38, № 2, 1965, стр. 295.

УДК 546.32+546.681+548.736.4

РАЗЛОЖЕНИЕ МАГНИЙСОДЕРЖАЩИХ ГОРНЫХ ПОРОД КИСЛОТНО-СОЛЕВЫМ МЕТОДОМ

II. ИЗВЛЕЧЕНИЕ ОКСИ МАГНИЯ ИЗ МАГНИЙСОДЕРЖАЩИХ ГОРНЫХ ПОРОД СМЕСЬЮ РАСТВОРОВ ХЛОРИСТОГО КАЛЬЦИЯ И СОЛЯНОЙ КИСЛОТЫ

Г. О. ГРИГОРЯН, Е. М. ХЕЧУМЯН и Дж. И. АЛУМЯН

Институт общей и неорганической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 2 II 1977

Исследован процесс разложения магнийсодержащих горных пород (в частности серпентинитов Севанского месторождения Арм.ССР) смесью соляной кислоты и хлористого кальция, получаемой при регенерации оборотных растворов. Преимущество исследуемого способа разложения обеспечивает цикличность процесса, при этом степень извлечения окиси магния увеличивается на 4—6%. Выявлено влияние хлористого кальция на процесс извлечения, найдены оптимальные параметры процесса. В исследуемом интервале температур (30—80°) рассчитаны кажущиеся константы скорости процесса выщелачивания, коэффициенты торможения, диффузии, а также энергии активации.

Рис. 5, табл. 5, библиограф. ссылок 14.

Магнезиты и доломиты, как легко перерабатываемые материалы, являются основным сырьем для получения окиси магния и ее солей. Однако запасов их мало. Изыскание новых сырьевых ресурсов часто приводит к получению их из серпентинитов, запасы которых неисчерпаемы. Высокое содержание магния в серпентините, безусловно, делает его перспективным сырьем, т. к. при его химической переработке имеется возможность получить, кроме окиси магния, и другие ценные продукты—активный кремнезем, концентраты никеля и кобальта и т. д. [1, 2].

В литературе имеются многочисленные работы по кислотной переработке силикатов и других солей магния. В работах Терпугова и др. [3] обработкой серпентина Азово-Черноморского края получены сернистый и хлористый магний. В лабораториях Бюро оф Майнс (США) [4] проведены работы по разработке метода получения хлористого магния обработкой серпентина соляной кислотой. В [5] изысканы методы переработки севанского магнезита, а также серпентина 20—30% соляной кислотой. Выход по $MgCl_2$ составил 65—70%.

В работе [6] предлагается метод карбонизации водной суспензии серпентинита. Известно [7], что обожженный при 650—800° серпентинит содержит свободную MgO , форстерит, неразложившийся серпен-

тин. Поэтому при применении карбонизации можно извлечь только свободную окись магния. Следовательно, степень извлечения не может быть высокой.

Из работ, относящихся к исследованию кислотной переработки серпентинитов, большой интерес представляют сернокислотное выщелачивание с использованием 10—20% серной кислоты [8], азотнокислотная переработка [9], а также переработка серпентинитов с применением смеси HCl и HNO_3 [10].

Однако в вышеуказанных работах не предусмотрена замкнутость технологического цикла и недостаточно изучены кинетика и механизм кислотного выщелачивания.

Целью настоящей работы было исследование кинетики и механизма процесса кислотного выщелачивания серпентинитов, изыскание путей высокой степени извлечения окиси магния и дальнейшей регенерации оборотных растворов с обеспечением цикличности процесса.

Экспериментальная часть и обсуждение результатов

Исходная проба серпентинита подвергнута минералогическому, химическому, а также ситовому анализам, результаты которых приведены в табл. 1—3.

Таблица 1
Минералогический состав исходной пробы

Порода	Минералы	Содержание, %
Серпентинит	Серпентин	80
	Оливин	10
	Бастит	8
	Хромшпинелит и др.	2

Таблица 2
Химический состав исходной пробы, прокаленной при 700° в течение 2 час.

Порода	С о д е р ж а н и е, %							
	CaO	MgO	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	NiO	Cr ₂ O ₃	CoO	MnO
Серпентинит	0,7	41,2	48,14	7,55	0,38	0,438	0,127	0,129

Таблица 3
Ситовый анализ исходной пробы, прокаленной при 700° в течение 2 час.

Порода	Частные остатки (вес. %) на ситах с отверстиями, мм					
	0,63	0,32	0,2	0,1	0,05	прошло через сито 0,05
Серпентинит	0,4	3,2	10,4	47,0	28,0	11,0

Исходная порода подвергнута обжигу при 500, 600, 700° в течение 2 час. с целью установления режима термической обработки. Максимальная потеря в весе при 700° и 2-часовом обжиге составляет 11,8%. Снята кривая ДТА (рис. 1). При нагревании серпентинита удаление воды начинается при 400 и заканчивается около 700° с разрушением решетки серпентинита [11], что соответствует эндотермическому эффекту, наблюдаемому при 670°. Экзотермический эффект при 800° связан с образованием активного форстерита (оливин) согласно реакции

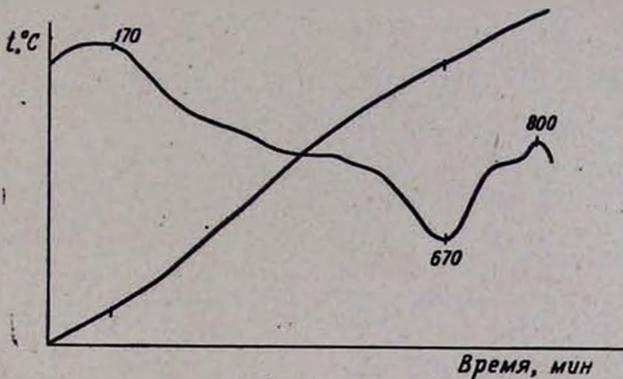
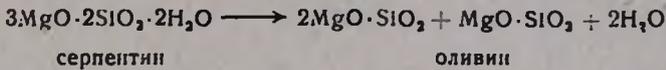


Рис. 1. Кривая ДТА исходной породы.

Образующийся активный форстерит разлагается кислотой.

Изучено влияние хлористого кальция, а также избытка кислоты на процент извлечения MgO, установлена кинетика процесса кислотного разложения.

Опыты проводили в 0,5 л стеклянном реакторе, помещенном в водяной термостат и снабженном лопастной мешалкой, $d=44$ мм, скорость вращения 100 об/мин. К определенному количеству раствора соляной кислоты концентрации 51,5 г/л добавляли стехиометрическое количество обожженной при 700° породы. Исследование вели при 40, 60, 80° в течение 60 мин.

Влияние хлористого кальция

Содержание хлористого кальция в исходном растворе соляной кислоты концентрации 51,5 г/л HCl меняли в пределах от 0 до 200 г/л. Полученную пульпу подвергали раздельному анализу (осадок и фильтрат). Навеску осадка (1,0 г) разлагали царской водкой [12], после чего содержание MgO в полученном фильтрате определяли комплексометрическим методом в присутствии индикатора «хромоген-черный» [13].

Как видно из рис. 2, повышение концентрации хлористого кальция в растворе соляной кислоты при 40 (кр. 1) и 80° (кр. 2) приводит к увеличению извлечения MgO на 4—6%.

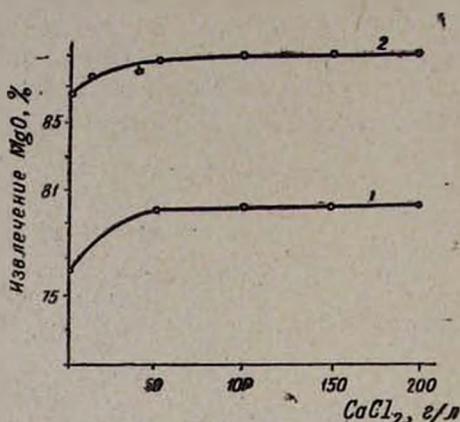


Рис. 2. Зависимость степени извлечения MgO (в %) от концентрации CaCl₂ при: 1 — 40, 2 — 80°.

Влияние избыточного количества кислоты

В опытах изменяли состав исходного раствора по HCl от 48,3 до 94,6 г/л при соблюдении стехиометрического соотношения HCl:MgO = 1:1 и 2:1 60° (табл. 4).

Таблица 4

Влияние избыточного количества кислоты на степень извлечения

HCl : MgO	Извлечение MgO (%) во времени, мин						
	5	10	20	30	40	60	90
1 : 1	75,6	78,0	79,5	81,2	82,0	83,3	83,3
2 : 1	80,0	81,4	82,0	84,0	86,5	—	—

Как видно из данных табл. 4, избыточное количество соляной кислоты незначительно влияет на процент извлечения окиси магния. Однако фильтрация пульпы ухудшается за счет перехода в фильтрат значительного количества железа и кремнезема. Исходя из сказанного для полного удаления окиси магния из руды необходимо брать соотношение HCl:MgO=1:1.

Влияние температуры на кинетику и механизм реакции кислотно-выщелачивания магнийсодержащих силикатных горных пород изучали в интервале 30—80°. Показано, что в зависимости от температуры процесс протекает по разным механизмам. При 30° процесс лимитирует-

ся диффузионной стадией и описывается уравнением, предложенным Дроздовым [14]:

$$M = \frac{1}{\tau} \cdot \ln \frac{100}{100-x} - \beta \frac{x}{\tau},$$

где M — суммарная константа скорости, β — коэффициент торможения, τ — время выщелачивания, x — степень извлечения.

Графически доказана применимость данного уравнения (рис. 3).

При высоких температурах в начале процесса наблюдается кинетическая стадия, затем постепенно скорость процесса лимитируется диффузионным фактором и на процессе вновь сказывается фактор самоторможения (рис. 4). Кинетические параметры процесса приведены в табл. 5.

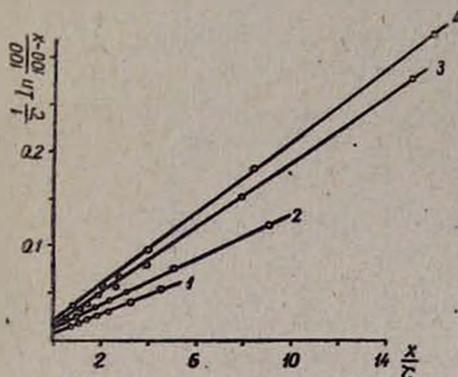


Рис. 3. Зависимость $\frac{1}{\tau} \ln \frac{100}{100-x}$ от $\frac{x}{\tau}$ при: 1 — 40, 2 — 30, 3 — 60, 4 — 80°.

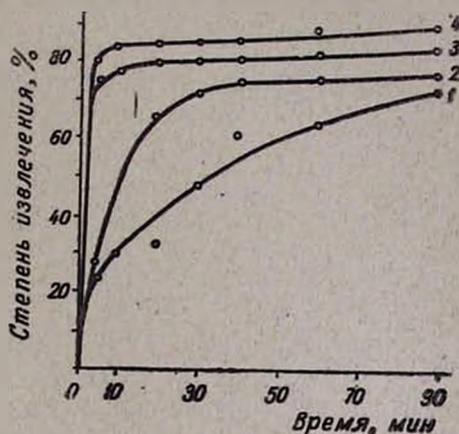


Рис. 4. Зависимость степени извлечения MgO (в %) от времени при: 1 — 30, 2 — 40, 3 — 60, 4 — 80°.

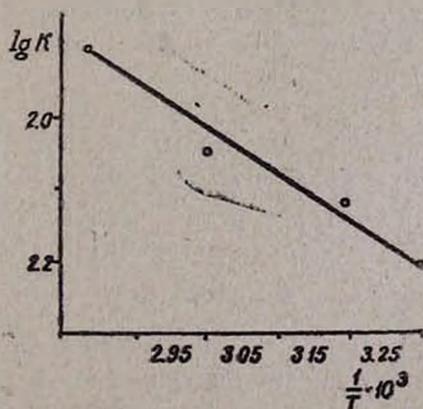


Рис. 5. Зависимость $\lg K$ от $\frac{1}{T}$.

Вычисленное значение эффективной энергии активации процесса составляет 2,657 ккал/моль (рис. 5), что вновь подтверждает диффузионный характер данного гетерогенного процесса.

Таблица 5

Влияние температуры выщелачивания на кинетику процесса

Извлечение MgO (%) во времени, мин								Кинетические параметры					
T, °C	5	10	20	30	40	60	90	β	K	$D = \frac{K}{\beta}$	$\lg K$	$\frac{1}{T} \cdot 10^3$	$\frac{E}{\text{моль}}$
30	25,0	30,0	32,0	48,0	61,0	64,0	72,8	0,0105	0,006	0,571	-2,2218	3,30	2,657
40	28,0	30,0	65,3	72,6	75,3	76,0	76,3	0,0131	0,0075	0,572	-2,1249	3,19	
60	75,6	78,0	79,5	81,2	82,0	83,3	83,3	0,0180	0,009	0,500	-2,0458	3,00	
80	80,5	84,5	84,2	84,6	85,5	89,6	89,6	0,0197	0,01125	0,571	-1,9489	2,83	

ՄԱԳՆԵԶԻՈՒՄ ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ ԼԵՌՆԱՅԻՆ ԱՊԱՐՆԵՐԻ ՔԱՅՔԱՑՈՒՄԸ ԹԹՎԱ-ԱՂԱՅԻՆ ԵՂԱՆԱԿՈՎ

II. ՄԱԳՆԵԶԻՈՒՄ ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ ԼԵՌՆԱՅԻՆ ԱՊԱՐՆԵՐԻՑ ՄԱԳՆԵԶԻՈՒՄԻ ՕՔՍԻԴԻ ԿՈՐՋՈՒՄԸ ԱՂԱԹԹՈՒ ԵՎ ԿԱԼՑԻՈՒՄԻ ՔԼՈՐԻԴ ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ ԼՈՒՄՈՒՅՔՈՎ

Գ. Հ. ԳՐԻԳՐՅԱՆ, Ե. Մ. ԽԵՉՈՒՄՅԱՆ և Ջ. Ի. ԱԼՈՒՄՅԱՆ

Ուսումնասիրված է Սևանի սերպենտինիտների քայքայման մի նոր սխեմա աղաթթու և կալցիումի քլորիդ պարունակող լուծույթով: Բացահայտված է կալցիումի քլորիդի որոշակի կոնցենտրացիայի դրական ազդեցությունը հանքի վերամշակման պրոցեսի վրա:

Ուսումնասիրման համապատասխան շերտատիճանների սահմաններում (30—80°) հաշված են ջրամշակման պրոցեսի անհրաժեշտ պարամետրերը՝ պրոցեսի արագության թվացող հաստատունը, արգելակման և դիֆուզիայի հաստատունները, ինչպես նաև ակտիվացման էներգիան: Առաջարկված մեթոդի առավելությունը կայանում է նրանում, որ ապահովում է հանքից արժեքավոր էլեմենտների կորզման բարձր տոկոս, ինչպես նաև փակ ցիկլով պրոցեսի առանց արտադրական թափոնների:

DECOMPOSITION OF MAGNESIUM CONTAINING ROCKS BY AN ACID-SALT METHOD

II. EXTRACTION OF MAGNESIUM OXIDE FROM MAGNESIUM CONTAINING ROCKS BY CALCIUM CHLORIDE AND HYDROCHLORIC ACID SOLUTIONS

G. H. GRIGORIAN, E. M. KHECHUMIAN and J. I. ALUMIAN

A new scheme of decomposition of Sevan serpentinites with solutions containing hydrochloric acid and calcium chloride has been investigated.

The advantage of this method consists in obtaining a high extraction degree of the expensive components and also in the recycling properties of the process.

Further the influence of calcium chloride upon the extraction process was investigated and the optimum parameters were found. The apparent rate constants of the leaching process, the hindering and diffusion coefficients, as well as the activation energy were estimated in the temperature range under investigation (30—80°C).

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Б. А. Шойхет, Б. Ю. Ланге, Л. Е. Сологубенко, Сб. комплексного использования соляных ресурсов Сиваша и Перекопских озер, Киев, АН УССР, 1958, стр. 80.
2. Б. А. Шойхет, Укр. хим. ж., 25, 802 (1959).
3. М. В. Дарбинян, Изв. АН Арм. ССР, 4, 11 (1945).
4. Техническая информация и библиография, № 1, 39 (1943).
5. М. В. Дарбинян, Р. У. Погосян, Изв. АН Арм. ССР, 4, 19 (1945).
6. В. М. Какабадзе, З. Г. Николаишвили, Н. Г. Мивениерадзе, Тр. ин-та прикл. химии и эл. химии АН Груз. ССР, 4, 53 (1963).
7. Sakamoto Thaku, J. Chem. Soc. Japan Industr. Chem. Soc., 65, 157 (1962).
8. В. Н. Гаприндашвили, Д. Н. Киладзе, К. М. Курдеванидзе, Тр. ин-та прикл. химии и эл. химии АН Груз. ССР, 3, 73 (1962).
9. В. Н. Гаприндашвили, Л. С. Гогигадзе, Сообщ. АН Груз. ССР, 38, № 2, 295 (1965).
10. Яп. пат. кл. 15 F, 23, № 5609 (1964).
11. Г. В. Куколев, Химия кремния и физическая химия силикатов, Изд. «Высшая школа», М., 1966, стр. 178.
12. Ф. И. Кельман, Е. Б. Бруцкус, Р. Х. Ошегович, Госхимиздат, М., 1963.
13. А. И. Пономарев, Методы химического анализа силикатных и карбонатных горных пород, Изд. АН СССР, М., 1961.
14. Б. В. Дросдов, Тр. II Всесоюзн. конференции по теор. и прикл. эл. химии, Киев, 1949, стр. 106.

ЭКСТРАКЦИОННО-АБСОРБЦИОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ГАЛЛИЯ РОДАМИНОМ 6Ж

В. М. ТАРАЯН, А. Н. ПОГОСЯН и Ж. М. АРСТАМЯН

Институт общей и неорганической химии АН Армянской ССР, Ереван
 Ереванский государственный университет

Поступило 13 V 1977

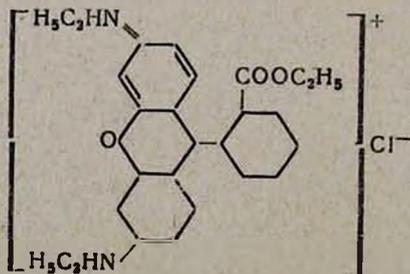
Разработан экстракционно-абсорбциометрический метод определения микроколичеств галлия ксантеновым красителем родамином 6Ж (Р6Ж).

Установлены оптимальные условия определения: кислотность и концентрация реагента-красителя. Определены границы подчиняемости основному закону фотометрии. Изучена избирательность определения галлия в присутствии посторонних и сопутствующих ионов.

Исследовано влияние кислотности на состав извлекаемого бензолом хлоргаллата 6Ж. Установлено, что из 4—6 н по соляной кислоте водной фазы в органическую фазу переходит анионный комплекс состава $[Ga(OH)Cl_3]^-$, т. е. хлоргаллат-анион при указанной кислотности частично гидролизуется, но тем не менее принимает участие в образовании ионного ассоциата с катионом Р6Ж. При дальнейшем повышении кислотности (7 н HCl) гидролиз подавляется и состав анионного комплекса соответствует теоретически ожидаемому $[GaCl_4]^-$.

Рис. 3, табл. 3, библ. ссылок 7.

Основные красители ксантенового ряда (родамины) широко применяются для экстракционно-фотометрического определения микроколичеств золота, галлия, рения и других элементов. Определение осуществляется как в абсорбциометрическом, так и флуориметрическом варианте. Литературные данные о применении родамина 6Ж для экстракционно-абсорбциометрического определения галлия отсутствуют. Имеются лишь данные, свидетельствующие о том, что, уступая родамину С в избирательности, родамин 6Ж превосходит его в чувствительности [1]. Данное исследование имеет целью детально изучить особенности экстракционно-абсорбциометрического определения галлия родамином 6Ж.



Экспериментальная часть

Исходные растворы галлия готовили растворением соответствующей навески металлического галлия марки «х.ч.» в соляной кислоте, 0,5% раствор родамина 6Ж—растворением навески реагента в 6*н* HCl. Оптическую плотность экстрактов измеряли на спектрофотометре СФ-4А. При выборе экстрагента были испытаны различные органические растворители и их бинарные смеси (табл. 1).

Таблица 1

Экстракция хлоргаллата родамина 6Ж различными экстрагентами
 $[GaCl_4]^- = 1,2 \cdot 10^{-5}$ М, $\lambda_{max} = 530$ нм, $l = 0,5$ см, $V_{орг} = 6$ мл, $V_{водн} = 6$ мл

Экстрагент	Объемн. отнош.	$A_{хол}$	$A_{лиф}$
Бензол		0,015	0,560
Бензол-диэтиловый эфир	3:1	0,020	0,570
Бензол-бутилацетат	8:2	0,030	0,600
"	6:4	0,070	0,640
Четыреххлористый углерод		0,015	0,020
Четыреххлористый углерод-бутилацетат	8:2	0,028	0,480
"	6:4	0,075	0,520
Четыреххлористый углерод-дихлорэтан	8:2	0,410	0,000
Хлороформы-четыреххлористый углерод	1:9	0,430	0,125
Хлороформ	}	Заметно экстрагируют простую соль красителя	
Дихлорэтан			
Бутилацетат			

На основании полученных данных предпочтение было оказано бензолу, поскольку он, практически не экстрагируя простую соль реагента-красителя, обеспечивал достаточно высокое значение дифференциальной ОП. Для спектра поглощения экстракта образующегося соединения характерна полоса поглощения при $\lambda_{max} = 530-535$ нм (рис. 1).

Для определения оптимальных условий экстракции была изучена зависимость оптической плотности бензольных экстрактов от кислотности и концентрации красителя в водной фазе. Исследовались солянокислая и содержащая хлорид натрия сернохлорная среды. Оптимальной оказалась кислотность водной фазы в интервале 4,5—6,0 *н* по соляной кислоте и 5,5—7,0 М по H₂SO₄ (рис. 2).

В обоих случаях оптической плотностью экстракта «холостого» можно пренебречь. Максимальное и постоянное значение оптической плотности экстрактов наблюдается при $5,5 \cdot 10^{-4} - 1,30 \cdot 10^{-3}$ М концентрации реагента-красителя в водной фазе. Объем органической фазы 6 мл. Объем водной фазы при соблюдении оптимальной концентрации красителя можно изменять в пределах 6—15 мл, результаты

получаются аналогичными, т. е. создается возможность концентрирования примерно в 2,5 раза. Однократной экстракцией достигается практически полное извлечение образующегося трехкомпонентного соединения в органическую фазу ($R \approx 1,0$). Оптическая плотность экстрактов сохраняется постоянной в течение рабочего дня. Границы подчиняемости основному закону фотометрии (в найденных оптимальных условиях) 0,07—7,0 мкг Ga/мл. Кажущийся молярный коэффициент поглощения равен $9,0 \cdot 10^4$. Методом изомольных серий установлено, что стехиометрические коэффициенты компонентов в образующемся соединении равны 1:1 (рис. 3). Избирательность определения галлия родамином 6Ж иллюстрируется данными табл. 2.

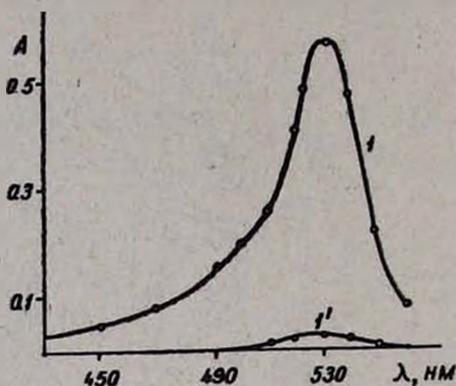


Рис. 1. Спектры поглощения хлоргаллата родамина 6Ж (1) и простой соли красителя (1'), $[\text{GaCl}_4]^- = 1,2 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, $[\text{HCl}] = 6 \text{ н}$.

Таблица 2

Ион	$\frac{[\text{ион}]}{[\text{GaCl}_4]^-}$
Fe^{3+}	60
Cu^{2+}	50
$\text{Te}^{\text{IV}+}$	2800
$\text{As}^{\text{V}+}$	4600
Al^{3+}	120000
Mg^{2+}	144000
Zn^{2+}	64000
In^{3+}	170
Ca^{2+}	17000
Ni^{2+}	170
Co^{2+}	590
Cd^{2+}	620

Ранее было установлено [2], что в зависимости от кислотности среды изменяется и состав ацидокомплекса галлия, взаимодействующего с катионом основного красителя. При снижении кислотности наблюдается ступенчатый гидролиз хлоргаллат-аниона с образованием соединений общей формулы: $[\text{GaCl}_{4-x}(\text{OH})_x]^-$. Поэтому была поставлена задача исследовать влияние кислотности водной фазы на состав экстрагирующегося в органическую фазу хлоргаллат-аниона, т. е. выяснить химизм экстракции галлия из солянокислых растворов в присутствии основного красителя родамина 6Ж. Была поставлена серия опытов согласно ранее примененной методике [2—7]. Количество извлекаемого в органическую фазу галлия определяли по предварительно заготовленному калибровочному графику с учетом фактора извлечения (R).

Для определения количества хлор-иона в извлекаемом в органическую фазу трехкомпонентном соединении несколько экстрактов (содержащих в сумме от 60,0 до 120 мкг галлия) объединяли и тщательным центрифугированием и отстаиванием отделяли от следов водной

фазы, затем объединенный экстракт выпаривали на водяной бане до влажного состояния, пергидролем окисляли реагент-краситель, остаток разбавляли водой и нитратом серебра амперометрически определяли количество хлор-иона (табл. 3).

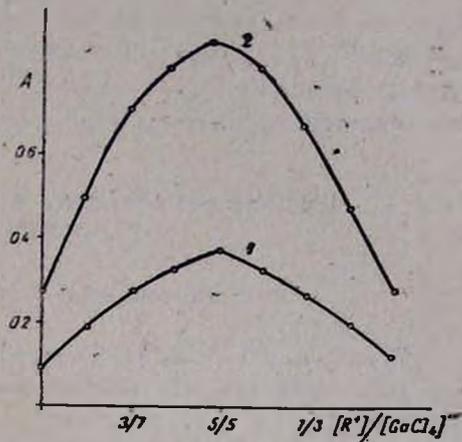
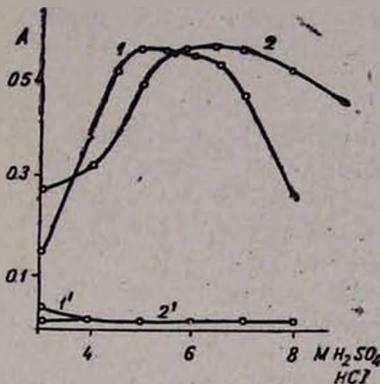


Рис. 2. Кривые светопоглощения бензольных экстрактов хлоргаллата родамина 6Ж (1, 2) и простой соли красителя (1', 2'), $[GaCl_4]^- = 1,2 \cdot 10^{-5} M$; $[HCl] = 6 M$. 1 — среда солянокислая; 2 — среда сернокислая $[NaCl] = 3,0 M$.

Рис. 3. Определение молярного отношения $[R^+]:[GaCl_4]^-$ методом изомольных серий, $[HCl] = 6 M$. Суммарная молярность: 1 — $1,19 \cdot 10^{-4} M$, 2 — $2,38 \cdot 10^{-4} M$.

Приведенные в таблице данные говорят о том, что образование $[GaCl_4]^-$ -аниона имеет место при кислотности водной фазы свыше 6н. При извлечении из менее кислой водной фазы (4,0—6,0н HCl) галлий переходит в органическую фазу в виде гидроксиокомплекса $[Ga(OH)Cl_3]^-$, т. е. имеет место первая ступень гидролиза:

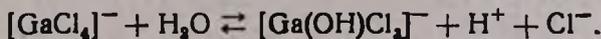


Таблица 3

Влияние кислотности водной фазы на состав извлекаемого в бензольный слой хлоргаллат-аниона ($n=3-4$)

Кислотность водной фазы	Содержание галлия в экстракте, $\mu\text{мол/л}$	Содержание хлор-иона в экстракте, $\mu\text{мол/л}$	Отношение $Cl^- : Ga^{III}$	В органическую фазу преимущественно извлекается хлоргаллат-анион состава
4 н HCl	$2,16 \cdot 10^{-6}$	$5,64 \cdot 10^{-6}$	2,6:1	$[Ga(OH)Cl_3]^-$
5 н HCl	$2,58 \cdot 10^{-6}$	$7,40 \cdot 10^{-6}$	2,9:1	$[Ga(OH)Cl_3]^-$
6 н HCl	$3,44 \cdot 10^{-6}$	$10,64 \cdot 10^{-6}$	3,1:1	$[Ga(OH)Cl_3]^-$
7 н HCl	$2,25 \cdot 10^{-6}$	$9,03 \cdot 10^{-6}$	4,0:1	$[GaCl_4]^-$

Подтвердить образование более гидролизированных анионов галлия не удалось, поскольку для этого пришлось бы провести экстракцию галлия при кислотности ниже 4N HCl, что ввиду низкой степени извлечения галлия не позволило бы сделать определенные выводы. Сопоставление описанных результатов с ранее полученными, при применении в качестве реагента-красителя метилового зеленого и бриллиантового зеленого [2], указывает на аналогичную зависимость между кислотностью водной фазы и составом хлоргаллат-аниона. Тем самым подтверждается достоверность полученных результатов.

ԳԱԼԻՈՒՄԻ ԷՔՍՏՐԱԿՑԻՈՆ-ԱՐՍՈՐՔՑԻՈՄԵՏՐԻԿ ՈՐՈՇՈՒՄԸ
ՌՈՂԱՄԻՆ 6Ջ-ՈՎ

Վ. Մ. ԹԱՌԱՅԱՆ, Ա. Ն. ՊՈՂՈՍՅԱՆ և Ժ. Մ. ԱՌՍՏԱՄՅԱՆ

Մշակված է գալիումի միկրոքանակների որոշման էքստրակցիոն-արսորքցիոմետրիկ որոշման եղանակ քսանտենային շաքթի ներկանյութ ռոդամին 6Ջ-ով:

Հաստատված են որոշման օպտիմալ պայմանները՝ թթվությունը և ռեագենտ-ներկանյութի կոնցենտրացիան: Որոշված են ֆոտոմետրիայի հիմնական օրենքին ենթարկվելու սահմանները: Ուսումնասիրված է գալիումի որոշման ընտրողականությունը ուղեկցող և կողմնակի իոնների ներկայությամբ:

Ուսումնասիրված է թթվության ազդեցությունը բենզոլով կորզվող թլորգալատ 6Ջ-ի բաղադրության վրա: Հաստատված է, որ 4—6 ն ըստ աղաթթվի ջրային ֆազից օրգանական ֆազ է անցնում $[Ga(OH)Cl_3]^-$ բաղադրության անիոնային կոմպլեքս, այսինքն նշված թթվության տակ թլորգալատ անիոնը մասամբ հիդրոլիզվում է և շնայած դրան մասնակցում ռոդամին 6Ջ-ով իոնական ասոցիատ գոյացնելուն: Թթվության հետագա բարձրացումից (7 ն HCl) հիդրոլիզը ճնշվում է, անիոնային կոմպլեքսի բաղադրությունը համապատասխանում է տեսականորեն սպասվելիք $[GaCl_4]^-$ բաղադրությանը:

AN EXTRACTIONAL-ABSORPTIONOMETRIC DETERMINATION
OF GALLIUM BY RHODAMINE 6G

V. M. TARAYAN, A. N. POGHOSSIAN and Zh. M. ARSTAMIAN

An extractional-absorptionometric method for the determination of traces of gallium by extraction with benzene has been studied.

The optimal conditions of the determination, i. e. the acidity and the reagent-dye concentration have been established and the limits subjected to the fundamental law of photometry have been determined.

It has been shown that the composition of the chlorogallate anion corresponds to $[Ga(OH)Cl_3]^-$, when the acidity of the aqueous phase was from 4 to 6 N HCl. In a more acidic aqueous phase the extractable anion turned to be $[GaCl_4]^-$.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Д. П. Щербов, А. И. Иванкова, Зав. лаб., 62, № 2, 115 (1976).
2. В. М. Тараян, А. Н. Погосян, ДАН Арм. ССР, 22, № 2, 115 (1976).
3. В. М. Тараян, Ж. М. Арстамян, ДАН Арм. ССР, 53, № 4, 231 (1971).
4. В. М. Тараян, Ж. М. Арстамян, Арм. хим. ж., 26, 124 (1973).
5. В. М. Тараян, Ж. М. Арстамян, Л. А. Манучарян, Сб. «Успехи аналит. химии», Изд. «Наука», М., 1974, стр. 188—191.
6. В. М. Тараян, Ж. М. Арстамян, Арм. хим. ж., 27, № 7, 557 (1974).
7. В. М. Тараян, Ж. М. Арстамян, Уч. зап. ЕГУ, № 3, 1974, стр. 88—93.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

УДК 620.168.34:66.067

ИНТЕНСИФИКАЦИЯ ПРОЦЕССА ФИЛЬТРАЦИИ И ОЧИСТКИ
 РАСТВОРОВ ДЕВЯТИВОДНОГО МЕТАСИЛИКАТА НАТРИЯ
 С ПРИМЕНЕНИЕМ ВСПОМОГАТЕЛЬНЫХ ФИЛЬТРУЮЩИХ
 МАТЕРИАЛОВ И ОСАДИТЕЛЕЙ

М. С. МОВСЕСЯН

Институт общей и неорганической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 13 V 1977

Исследован процесс контрольной фильтрации растворов девятиводного метасиликата натрия (ДМН) для производства ереванитов. Показано, что при применении пресс-фильтров примеси быстро забивают поры фильтрующей перегородки и резко снижают производительность фильтра.

Для интенсификации процесса фильтрации и очистки растворов ДМН от примесей тяжелых металлов предложено применять вспомогательные фильтрующие материалы и осадители. При этом повышаются производительность фильтра, срок их службы и степень чистоты.

Схема фильтрация растворов через песочные фильтры внедрена на опытном заводе института и дает хорошие результаты.

Рис. 3, табл. 2, библиограф. ссылок 5.

Ереваниты являются комплексным сырьем для производства различных по составу и назначению стекол [1]. В производстве ереванитов при комплексной переработке нефелиновых сиенитов важным фактором является процесс контрольной фильтрации растворов ДМН, при котором удаляется значительная часть примесей, и этим улучшается степень чистоты полученных ереванитов.

Эти примеси в виде силикатов щелочных и щелочноземельных металлов попадают в ДМН при фильтрации автоклавной пульпы нефелиновых сиенитов. Не исключено также некоторое растворение минералов породы при автоклавной щелочной переработке при высоких температурах, которые, реагируя с SiO_2 ионом, могут образовать простые и сложные силикаты в нерастворимом мелкодисперсном состоянии. Для удаления посторонних примесей из ДМН требуется применять особые методы. При контрольной фильтрации растворов ДМН с применением пресс-фильтров примеси быстро забивают поры фильтрующей перегородки (диагональ) и резко снижают производительность фильтра.

Лабораторные исследования показали, что частицы этих примесей при $t=70^\circ$ в течение 50—55 мин. подвергаются ассоциации (укрупнению) и приблизительно в течение 70—80 мин. достигают своего максимума по величине и постепенно осаждаются в виде хлопьев. Процесс осаждения до полного осветления длится 1,5—2 суток. На опытном заводе института проводились полупромышленные опыты по контрольной фильтрации через рамный пресс-фильтр из нержавеющей стали (размер рам 315×315 мм) с общей фильтрующей поверхностью $1,19$ м². В качестве фильтрующей перегородки использовали плотную хлопчатобумажную диагональ.

Растворы подавались на фильтрацию сразу же после их приготовления и после 2-дневной выдержки (с уд. весом $1,22 \div 1,23$, концентрацией Na_2O общ. = 130 г/л, $\text{SiO}_2 = 125$ г/л при 70°). Данные этих опытов представлены на рис. 1. Из кр. 2 видно, что изменение производительности фильтра во времени незначительно, и наклон кривой к оси абсцисс невелик, тогда как фильтрация указанных растворов без отстаивания идет с резким уменьшением производительности. Кр. 1 приближается к оси абсцисс уже после 20—30 мин. фильтрации, а производительность снижается от $3,5$ до $0,032$ м³/м²·час

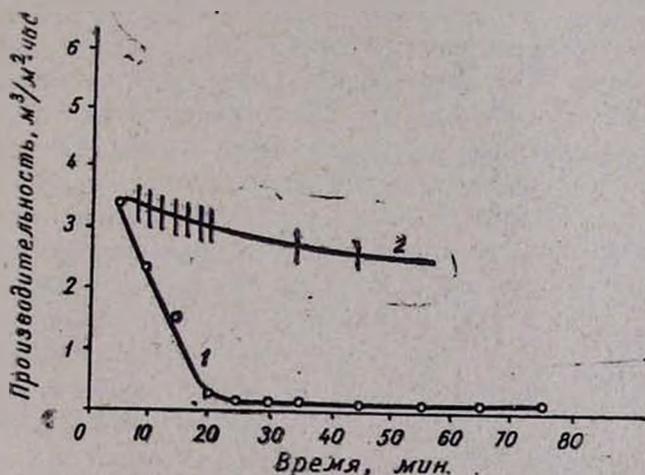


Рис. 1. Зависимость производительности рамного пресс-фильтра от времени: 1 — фильтрация растворов без отстаивания, 2 — фильтрация растворов с 2-дневным отстоем.

Исследования показали, что количество примесей в ДМН составляет $0,06$ — $0,1\%$ в пересчете на 100% сухой метасиликат натрия.

Таблица 1

Химический анализ осадка, %

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	R_2O	ппп + влага	Нерастворимый осадок при сплавлении
50,55	6,89	3,36	12,34	8,61	16,90	2,08

Как видно из табл. 1, примеси, содержащиеся в ДМН, являются в основном силикатами алюминия, железа, кальция, спектральный анализ которых показал, что, кроме указанных элементов, в нем присутствуют Mn — 0,03, Cr — 0,01 — 0,03, Ti — 0,1, Cu — 0,001, V — меньше 0,01%.

Нами были проведены лабораторные опыты по ускорению процесса осаждения примесей путем добавления в раствор ДМН осадителя—тонкодисперсного в агатовой ступке карбонизированного метасиликата кальция, окиси и карбоната кальция и осажденного мела.

Известно, что после растворения ДМН в растворе образуются чрезвычайно мелкие зародышевые кристаллы с размерами, характерными для коллоидных систем. Такие частицы долго не осаждаются.

Процесс укрупнения первичных частиц может протекать двумя путями. При этом получаются либо кристаллические, либо аморфные осадки. При образовании кристаллических осадков прибавление каждой порции осадителя не сразу вызывает образование зародышевых кристаллов и осаждаемое вещество некоторое время остается в пересыщенном растворе. Если прибавление каждой порции осадителя в раствор вызывает быстрое образование значительного количества мелких зародышевых кристаллов, которые, соединяясь в более крупные агрегаты, оседают на дно сосуда, то в таких случаях осадок получается аморфным в виде хлопьев. Последние имеют большую общую поверхность и поэтому могут адсорбировать различные посторонние примеси из раствора в осадок. Особенно легко образуют аморфные осадки малорастворимые вещества—силикаты алюминия, железа, кальция и т. п. Благодаря весьма малой их растворимости прибавление даже небольших количеств осадителя вызывает быстрое образование большого количества зародышей, которые ассоциируют мелкие инородные частицы, укрупняются и быстро осаждаются. Такими свойствами обладают тонкодисперсный карбонизированный метасиликат кальция (КМК), добавление которого в раствор вызывает укрупнение мелких аморфных частиц тонкодисперсного (в виде мути) осадка и ускоряет их осаждение.

Как следует из кривой рис. 2, скорость ассоциации частиц примесей повышается с увеличением количества добавляемого КМК. Если при добавлении 0,2 г КМК к 1 л раствора процесс ассоциирования частиц примесей осуществляется в течение 75 мин., то при добавлении 0,4—0,5 г указанное время сокращается до 25 мин. Дальнейшее увеличение количества осадителя приводит к незначительному сокращению экспозиции. Аналогичные данные получены при добавлении окиси кальция. Однако в этом случае процесс фильтрации протекает очень медленно, что объясняется, по-видимому, модификацией аморфного характера полученного силиката кальция.

Изучен также характер отстоя ассоциированных частиц [2—4]. Установлено, что они уплотняются за 15 мин. при скорости отстоя

0,6—0,8 м/час. Но такая скорость довольно низка, что приводит к усложнению технологического процесса.

Опыты показали, что несмотря на то, что скорости ассоциации и отстаивания частиц примесей намного возрастают по отношению к растворам без добавления КМК, часть хлопьев после их осаждения плавает в растворе и для полного их отстоя требуется 1,5—2 суток.

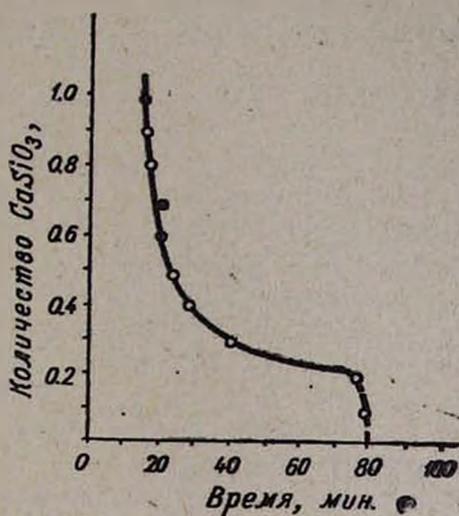


Рис. 2. Зависимость времени укрупнения частиц примесей в растворе ДМН от количества добавляемого КМК.

Для полного улавливания и удаления указанных частиц примесей из растворов ДМН и увеличения производительности фильтров можно применять вспомогательные фильтрующие материалы. Хороший вспомогательный фильтрующий материал должен образовать на фильтре очень пористый осадок. Частицы кварцевого песка, диатомита и вспученного перлита имеют шарообразную форму, что препятствует плотному прилеганию их друг к другу [5]. Слой вспомогательно фильтрующего материала на фильтре образует поры (свободное пространство), которые составляют 85—90% общего объема. Это не только позволяет вести фильтрацию с большой первоначальной скоростью, но и обеспечивает пространство для улавливания фильтрующихся твердых веществ, сохраняя одновременно большую часть каналов открытыми для протекания жидкости. Последнее имеет важное значение для фильтрации растворов ДМН, что увеличивает производительность фильтра, продлевает срок фильтрации и обеспечивает необходимую чистоту фильтрата. В качестве вспомогательного фильтрующего материала нами выбран кварцевый песок ввиду того, что он не загрязняет растворы различными примесями.

Проводились работы по определению оптимального количества намывного слоя при фильтрации. Опыты показали, что слой кварцево-

го песка высотой 6—7 см обеспечивает нормальную технологическую скорость фильтрации и требуемую степень чистоты.

Для сравнения в лабораторных условиях была проведена фильтрация указанных растворов через слой кварцевого песка (высота 6—7 см) и плотную фильтрующую бумагу (синяя лента). При проведении опытов использовались дистиллированная и питьевая вода. Были проведены анализы фильтрата и очищенного ДМН. В фильтрате определены железо (с помощью прибора ФЭК-56) и кальция (пламенно-фотометрически).

Полученные осадки ДМН были подвергнуты спектральному анализу.

Опыты показали, что количество железа от 0,01% в исходном ДМН после его очистки понижается до 0,003 и Al — от 0,02 до 0,001—0,003%, т. е. ~в 10 раз. При применении дистиллированной и питьевой воды в фильтрации через слой кварцевого песка и плотную фильтрующую бумагу содержание железа в ДМН не меняется. Однако при увеличении количества добавляемого метасиликата кальция в фильтрате ДМН содержание железа увеличивается от 0,0081—0,0088 до 0,0099—0,012%.

Проведенные опыты показали, что на производстве песчаные фильтры могут дать хорошие результаты.

На основе лабораторных опытов были проведены полупромышленные испытания песчаных фильтров на опытном заводе института путем применения кварцевого песка, заранее обработанного 5—10% раствором HCl.

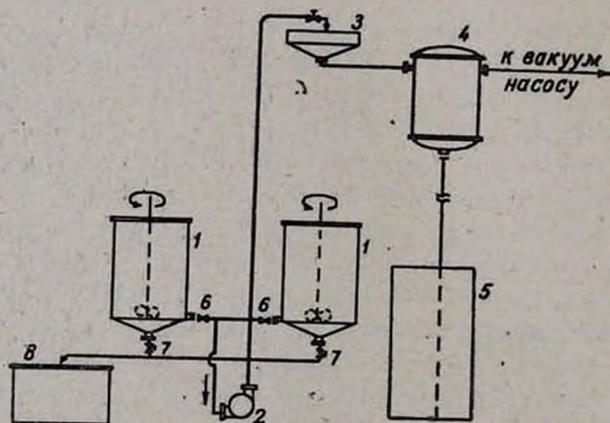


Рис. 3. Схема полупромышленной установки фильтрации растворов ДМН через кварцевый песочный фильтр.

Согласно схеме (рис. 3), два реактора (1) емкостью по 3 м³ имеют конические днища, в нижней части которых установлены отводные штуцера с краниками (7) для отвода осадков нежелательных примесей в отстойник (8). В нижней цилиндрической части реактора (1) ус-

тановлены штуцера с кранами (6) для подачи раствора ДМН центробежным насосом (2) на фильтр (3).

В реакторах (1) готовится раствор Na_2SiO_3 с концентрацией 600 г/л и подогревается до 70°. Затем добавляется КМК в количестве 0,4 г/л раствора. После добавления КМК раствор в течение 15—20 мин. перемешивается. Прекращение перемешивания дает возможность укрупнения и осаждения частиц в конической части реактора, откуда и отводятся в отстойник (8). В период фильтрации раствора одного реактора к фильтрации подготавливается второй реактор, обеспечивающий непрерывность процесса. Данные по фильтрации приведены в табл. 2.

Таблица 2

Время зам., мин	Объем фильтрата, л	Производительность фильтра, $\text{м}^3/\text{м}^2 \cdot \text{час}$	Примечание
0	—	—	Общая продолжительность фильтрации — 9 час
20	281,0	8,47	
40	204,8	6,14	Поверхность фильтра 0,1 м^2
60	166,4	4,99	
80	140,8	4,22	Толщина слоя песка 6—7 см
100	115,2	3,45	
120	115,2	3,45	Температура раствора в процессе фильтрации 70°, вакуум 0,7 атм
140	115,2	3,45	
160	102,4	3,07	
180	102,4	3,07	
200	89,6	2,69	
220	89,6	2,69	
240	89,6	2,69	
260	83,2	2,49	
280	83,2	2,49	
300	83,2	2,49	
320	83,2	2,49	
340	76,8	2,30	
360	76,8	2,30	
380	76,8	2,30	
400	76,8	2,30	
420	70,4	2,21	

В течение 9-часовой фильтрации производительность фильтра уменьшается с 6 до 2 $\text{м}^3/\text{час} \cdot \text{м}^2$ тогда как при фильтрации через пресс-фильтр без добавки осадителя через 12—15 мин. производительность от 3 доходит до 0,6—0,5 $\text{м}^3/\text{час} \cdot \text{м}^2$. Кроме того, недостатком пресс-фильтров является и то, что при фильтрации растворов под давлением 1,5—2,5 атм изгибается диагональ, расширяются проходы; мелкие частицы, переходя в фильтрат, загрязняют раствор. По этой схеме на опытном заводе отфильтрованы сотни кубических метров растворов и из них получены ереваниты.

Таким образом, применением вспомогательных фильтрующих материалов и осадителей ускоряется процесс отстаивания примесей,

продлевается срок службы фильтра на 1—3 суток, повышается степень чистоты выработанных ереванитов.

**ՖԻԼՏՐՄԱՆ ՊՐՈՑԵՍԻ ԻՆՏԵՆՍԻՖԿԱՑՈՒՄԸ ԵՎ ԻՆԸ ՋՐԱՆՈՑ
ՆԱՏՐՈՒՄԻ ՄԵՏԱՍԻԼԻԿԱՏԻ ԼՈՒԾՈՒՅԹՆԵՐԻ ՄԱՔՐՈՒՄԸ ՕՃԱՆԴԱԿ
ՖԻԼՏՐՈՂ ՆՅՈՒԹԵՐԻ ԵՎ ՆՍՏԵՑՈՒՑԻՉՆԵՐԻ ՕԳՆՈՒԹՅԱՄԲ**

Մ. Ս. ՄՈՎՍԵՍՅԱՆ

Ուսումնասիրված է ինը շրանոց նատրիումի մետասիլիկատի լուծույթների կոնտրոլ ֆիլտրման պրոցեսը երևանիտների արտադրության համար: Ցույց է տրված, որ ինը շրանոց մետասիլիկատի կոնտրոլ ֆիլտրման ժամանակ, օգտագործելով մամլիչ-ֆիլտրեր, շատ արագ փակվում են ֆիլտրող միջնորմի անցքերը և խիստ ընկնում է ֆիլտրի արտադրողականությունը:

Ֆիլտրման պրոցեսի ինտենսիֆիկացման և ինը շրանոց նատրիումի մետասիլիկատի լուծույթների ծանր մետաղների խառնուրդներից մաքրման համար առաջարկված է օգտագործել օժանդակ ֆիլտրող և նստեցնող նյութեր: Դրանով բարձրացվում է ֆիլտրի արտադրողականությունը, երկարացվում նրա ծառայության ժամկետը և աճում նյութի մաքրության աստիճանը:

Ավագի ֆիլտրներով լուծույթների ֆիլտրման սխեման ներդրված է ինստիտուտի փորձնական գործարանում և տալիս է լավ արդյունք:

**INTENSIFICATION OF THE FILTRATION PROCESS AND
PURIFICATION OF SODIUM METASILICATE SOLUTIONS
CONTAINING NINE MOLECULES OF WATER USING AUXILIARY
FILTERING MATERIALS AND PRECIPITANTS**

M. S. MOVSESIAN

The control filtration process of sodium metasilicate solutions containing nine molecules of water for the production of erevanites was investigated. It was shown that on using press filters in this process the pores of the filtering partition are quickly closed and the filter efficiency is reduced abruptly. Auxiliary filtering materials and precipitants were suggested for the intensification of the filtration process and purification of sodium metasilicate solutions containing nine molecules of water from admixtures. This raised the filter efficiency, prolonged the service period and increased the degree of purity.

The filtration scheme of solutions using sand filters is already functioning at the experimental plant of our Institute.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. М. Г. Манвелян, Тр. Всесоюзн. совещания по химии и технологии глинозема, Изд. РНТИ СНХ Арм.ССР, Ереван, 1964, стр. 30.
2. Руководство к практическим занятиям в лаборатории по процессам и аппаратам химической технологии, под ред. П. Г. Романкова, Изд. «Химия», М.—Л., 1964, стр. 97.
3. А. М. Плановский, Р. М. Рамм, С. Э. Коган, Процессы и аппараты химической технологии, Изд. «Химия», М., 1966, стр. 243.
4. К. Ф. Павлов, П. Г. Романков, А. А. Москов, Примеры и задачи по курсу процессов и аппаратов в химической технологии, Госхимиздат, Л., 1959, стр. 91.
5. P. W. Leppla, *Industrial and Engineering Chemistry*, 54, 40 (1962).

ВЛИЯНИЕ СКОРОСТИ ПРОПУСКАНИЯ ГАЗО-ВОЗДУШНОЙ СМЕСИ И КРЕМНЕВОГО МОДУЛЯ АЛЮМИНАТНЫХ РАСТВОРОВ НА ЧИСТОТУ ГИДРООКСИ АЛЮМИНИЯ, ВЫДЕЛЯЕМОЙ ПРИ КАРБОНИЗАЦИИ

А. А. ХАНАМИРОВА и Б. В. НИКОГОСЯН

Институт общей и неорганической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 13 V 1977

Показано, что чистота гидроокиси алюминия, выделяемой при карбонизации алюминатных растворов, повышается при уменьшении скорости пропускания через раствор газо-воздушной смеси.

Выяснено, что в определенных условиях карбонизации без затравки (при варьировании скорости пропускания газа, кремневого модуля исходных растворов и способа карбонизации) из преимущественно калиевых алюминатных растворов может быть выделена гидроокись алюминия, соответствующая высшей марке глинозема Г-00.

Рис. 2, табл. 2, библиограф. ссылок 2.

Ранее [1, 2] было показано, что в узком интервале выходов глинозема (58—63%) при карбонизации алюминатных растворов выделяется гидроокись алюминия с минимальным содержанием примесей щелочи и двуокиси кремния.

Настоящая работа посвящена изучению влияния скорости пропускания газа при карбонизации алюминатных растворов до оптимальных выходов глинозема на чистоту выделяемой гидроокиси алюминия.

Карбонизацию алюминатных растворов проводили в лабораторных условиях в карбонизаторе емкостью 0,5 л с рабочим объемом 0,3 л ($d/h=7/13$ см), снабженном обратным холодильником, пробоотборником, термометром и якорной мешалкой (80 об/мин, $d/h=4,5/2,5$ см).

Содержание CO_2 в газо-воздушной смеси поддерживали на уровне 10—15%. Карбонизацию осуществляли без затравки при 75—80° и продолжительности 5—6 час.

Скорость пропускания газо-воздушной смеси через алюминатный раствор при неполной одностадийной карбонизации изменялась от 15 до 50 л/час, а при полной одностадийности карбонизации и комбинированной карбонизации с «выкручиванием» от 14 до 80 л/час.

Исследованию подвергались синтетические алюминатные растворы следующего состава:

$$R_2O_{\text{общ}} \text{ (по } K_2O) = 148-155, \quad R_2O_{\text{кауст}} \text{ (по } K_2O) = 133-141,$$

$$R_2O_{\text{карб}} \text{ (по } K_2O) = 13-16, \quad Al_2O_3 = 78-85, \quad SiO_2 = 0,030; 0,075-0,086;$$

$$0,154-0,176; 0,380-0,400; 0,740-0,800; 2,40-2,64 \text{ г/л.}$$

$$\alpha_{\text{кремн}} = 1161-908; 545-459; 218-206; 109-102; 34-32;$$

$$K_2O \text{ (от } \sum R_2O) = 100; 80; 20; 0.$$

В табл. 1 приведены результаты неполной одностадийной карбонизации преимущественно калиевых алюминатных растворов состава, близкого к составу растворов, которые получают при переработке нефелиновых сиенитов способом Манвеляна [1].

Таблица 1

Влияние скорости пропускания газо-воздушной смеси на чистоту гидроокиси алюминия, выделяемой из преимущественно калиевых алюминатных растворов. Глубина карбонизации 61—63 %.

Скорость пропускания газо-воздушной смеси, л/час	Кремневый модуль исходных алюминатных растворов	Содержание SiO_2 в исходных алюминатных растворах, г/л	Содержание SiO_2 в растворах в конце карбонизации, г/л	Содержание в гидроокиси алюминия (в пересчете на глинозем), %	
				R_2O (по Na_2O)	SiO_2
15	32—34	2,400—2,550	1,751	1,13	0,979
30			1,360	1,24	1,071
50			1,240	1,47	1,255
15	77	1,081	0,942	0,54	0,185
15	103—109	0,780—0,790	0,736	0,52	0,068
30			0,705	0,70	0,214
50			0,560	0,82	0,410
15	206—218	0,380—0,400	0,380	0,51	0,037
30			0,340	0,64	0,050
50			0,320	0,72	0,074
15	506—526	0,160—0,165	0,151	0,47	0,009
30			0,148	0,58	0,016
50			0,140	0,65	0,040
15	982—1093	0,075—0,086	0,078	0,38	~0,004
30			0,064	0,46	
50			0,060	0,64	
15	2833	0,030	0,030	0,28	0,000

С уменьшением скорости пропускания газо-воздушной смеси при карбонизации преимущественно калиевых алюминатных растворов всех кремневых модулей уменьшается количество примесей в гидроокиси алюминия и улучшается ее дисперсионный состав. При большой скорости пропускания газа (50 л/час) осаждается мелкодисперсная гидроокись алюминия, которая увлекает с собой значительные количества щелочи, плохо фильтруется и трудно промывается. Уменьшение скорости пропускания газа до 15 л/час способствует меньшему увле-

чению щелочи и кремнезема в осадок гидроокиси алюминия. Гидроокись алюминия при этом имеет удельную поверхность $16 \text{ м}^2/\text{г}$, а при скорости 50 л/час — $79 \text{ м}^2/\text{г}$.

Влияние скорости пропускания газо-воздушной смеси на чистоту гидроокиси алюминия увеличивается с уменьшением кремневого модуля исходных растворов.

Было также исследовано влияние скорости пропускания газа на чистоту гидроокиси алюминия, выделяемой из глубоко обескремненных преимущественно калиевых алюминатных растворов при полной одностадийной карбонизации и комбинированной карбонизации с «выкручиванием», применяемой на многих отечественных глиноземных заводах. При полной (на 98%) одностадийной карбонизации преимущественно калиевых алюминатных растворов с кремневыми модулями 1500—2823 выделяется гидроокись алюминия, в которой примесь SiO_2 отсутствует и содержится (в пересчете на Al_2O_3) $0,28$ — $0,31 \text{ г/л R}_2\text{O}$ (по Na_2O) (при скоростях пропускания газа 14 — 34 л/час) или $0,61$ — $0,78 \text{ г/л R}_2\text{O}$ (при скоростях пропускания газа 60 — 80 л/час). В гидроокиси алюминия, выделенной из преимущественно калиевых алюминатных растворов после второй стадии обескремнивания (с $\alpha_{\text{крем}} = 1500$ — 2823) способом комбинированной карбонизации с «выкручиванием» при скоростях пропускания газа 30 , 40 , 50 и 80 л/час , не содержится SiO_2 , а содержание R_2O (по Na_2O) равняется соответственно $0,36$, $0,40$, $0,42$, $0,60\%$.

Таким образом, из преимущественно калиевых алюминатных растворов, получающихся при комплексной переработке нефелиновых сиенитов, глинозем марки Г-00 можно выделять несколькими способами: неполной одностадийной карбонизацией не глубоко обескремненных растворов с кремневым модулем 982 при скорости пропускания газа 15 л/час или глубоко обескремненных растворов с кремневым модулем ~ 2800 при скорости пропускания газа 15 л/час ; полной одностадийной карбонизацией глубоко обескремненных растворов с кремневыми модулями 1500—2800 при скоростях пропускания газа 14 и 34 л/час ; комбинированной карбонизацией с «выкручиванием» алюминатных растворов с кремневыми модулями 1500—2800 при скоростях пропускания газа 30 и 40 л/час .

Кристаллооптический анализ* показал, что из преимущественно калиевых алюминатных растворов выделяется гидроокись алюминия, представляющая крупнокристаллическими агрегатами гидраргиллита, имеющими радиально-лучистую форму (рис. 1). Основная масса агрегатов гидроокиси алюминия имеет размеры 100 — 170 мк .

В табл. 2 представлены результаты изучения влияния скорости пропускания газа при карбонизации щелочных алюминатных растворов с разными отношениями калиевой и натриевой щелочей до опти-

* Кристаллооптический анализ гидроокиси алюминия проведен стар. научн. сотр. ВАМИ канд. техн. наук О. И. Аракелян.

мальной глубины разложения (60—65%) на чистоту гидроокиси алюминия. Видно, что увеличение скорости пропускания газа и уменьше-

Рис. 1. Микроструктура гидроокиси алюминия, выделенной при полной одностадийной карбонизации преимущественно калиевых алюминатных растворов (с вес. отн. $K_2O:Na_2O=8:2$) с кремневым модулем 982. Без анализатора. Ув. 100.



ние кремневого модуля алюминатных растворов с любым отношением калиевой и натриевой щелочей способствуют ухудшению качества выделяемой гидроокиси алюминия. Как явствует из рис. 2, при оптимальных выходах глинозема и минимальной скорости пропускания газа

Таблица 2

Влияние скорости пропускания газо-воздушной смеси на чистоту гидроокиси алюминия, выделяемой из щелочных алюминатных растворов.

Глубина карбонизации 60—63%

Скорость пропускания газо-воздушной смеси, л/час	Кремневый модуль исходных алюминатных растворов	Натриевый алюминатный раствор		Алюминатный раствор с вес. отн. $K_2O:Na_2O=2:8$		Алюминатный раствор с вес. отн. $K_2O:Na_2O=8:2$		Калиевый алюминатный раствор	
		Содержание примесей в гидроокиси алюминия (в пересчете на глинозем), %							
		Na_2O	SiO_2	R_2O (по Na_2O)	SiO_2	R_2O (по Na_2O)	SiO_2	R_2O (по Na_2O)	SiO_2
15	32—34	2,42	2,357	1,94	1,698	1,13	0,979	0,70	0,610
30		2,54	2,460	2,18	2,020	1,24	1,071	0,93	0,750
50		2,72	2,630	2,45	2,350	1,47	1,255	1,24	0,960
15	103—109	0,87	0,300	0,78	0,106	0,52	0,068	0,51	0,061
30		1,04	0,488	0,98	0,400	0,70	0,214	0,61	0,184
50		1,23	0,644	1,14	0,602	0,82	0,410	0,70	0,308
15	206—218	0,80	0,086	0,67	0,058	0,51	0,037	0,47	0,021
30		0,86	0,090	0,78	0,080	0,64	0,050	0,52	0,048
50		1,10	0,120	0,82	0,101	0,72	0,074	0,60	0,070
15	459—545	0,75	0,052	0,64	0,021	0,47	0,009	0,47	0,004
30		0,80	0,082	0,70	0,061	0,58	0,016	0,49	0,010
50		1,02	0,090	0,80	0,081	0,65	0,040	0,56	0,032
15	908—1161	0,68	0,021	0,41	0,013	0,38		0,27	
30		0,74	0,023	0,67	0,017	0,46	0,004	0,44	0,003
50		1,02	0,049	0,74	0,022	0,64		0,52	

(15 л/час) из чисто натриевых алюминатных растворов нельзя выделить глинозем, пригодный для получения первичного алюминия, а из чисто калиевых алюминатных растворов в таких же условиях карбонизации выделяется глинозем высоких марок Г-00 и Г-0 в широком интервале кремневых модулей растворов от ~200 до ~900.

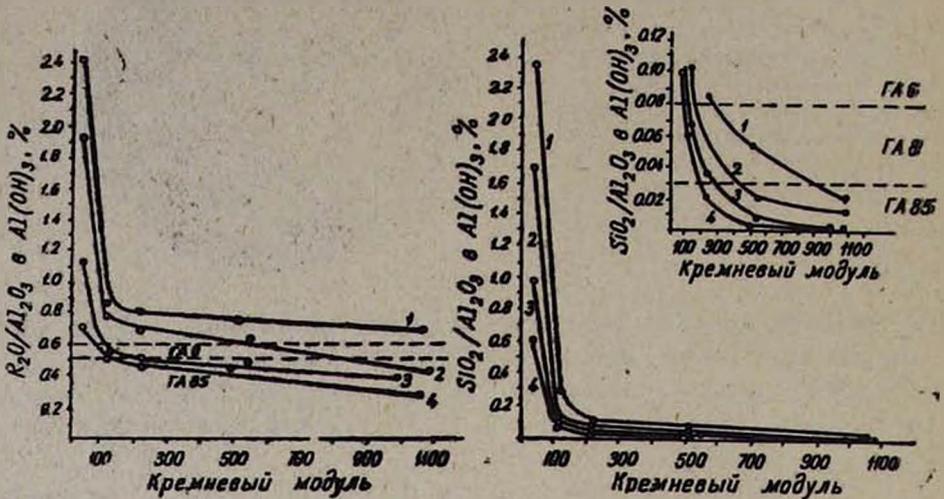


Рис. 2. Влияние кремневого модуля щелочных алюминатных растворов на содержание примесей R_2O и SiO_2 в гидроокиси алюминия. Скорость пропускания газо-воздушной смеси — 15 л/час. Глубина карбонизации — 60–63%. 1 — натриевый алюминатный раствор, 2 — алюминатный раствор с вес. отн. $K_2O : Na_2O = 2:8$, 3 — алюминатный раствор с вес. отн. $K_2O : Na_2O = 8:2$, 4 — калиевый алюминатный раствор.

ԳԱԶ-ՕԴԱՅԻՆ ԽԱՌՆՈՒՐԴԻ ԱՐԱԴՈՒԹՅԱՆ ԵՎ ԱԼՅՈՒՄԻՆԱՏԱՅԻՆ ԼՈՒՄՈՒՅԹՆԵՐԻ ՍԻԼԻԿԱՏԱՅԻՆ ՄՈԴՈՒԼՆԵՐԻ ԱԶԳԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ԿԱՐՐՈՆԻԶԱՑՄԱՆ ԺԱՄԱՆԱԿ ԱՆՋԱՏՎՈՂ ԱԼՅՈՒՄԻՆԻՈՒՄԻ ՀԻԴՐՕՔՍԻԴԻ ՄԱՔՐՈՒԹՅԱՆ ՎՐԱ

Ա. Ա. ԽԱՆԱՄԻՐՈՎԱ և Բ. Վ. ՆԿՈԳՈՅԱՆ

Ցույց է տրված, որ ալյումինատային լուծույթների կարբոնիզացման ժամանակ անջատվող ալյումինիումի հիդրօքսիդի մաքրությունը մեծանում է լուծույթների միջով գազ-օդային խառնուրդի անցկացման արագության փոքրացման հետ:

Առանց հրաքուղի կարբոնիզացման որոշակի պայմաններում՝ գազի անցկացման արագության, ելակետային լուծույթների սիլիկատային մոդուլների և կարբոնիզացման եղանակի փոփոխումների ժամանակ, առավել կալիումական ալյումինատային լուծույթներից անջատվում է ալյումինիումի հիդրօքսիդ, որը համապատասխանում է կավահողի ամենարարձր տեսակին Г-00.

THE INFLUENCE OF THE PASSING RATE OF AIR-GAS MIXTURES AND OF THE SILICIC MODULE OF ALUMINATE SOLUTIONS ON THE PURITY OF ALUMINUM HYDROXIDE RECOVERED DURING CARBONIZATION

A. A. KHANAMIROVA and B. V. NIKOGHOSSIAN

It was shown that the purity of aluminum hydroxide recovered during the carbonization of aluminate solutions was rendered higher by decreasing the passing rate of the air-gas mixture through the solution.

Under definite conditions of carbonization without any seeding, during changes in the gas passing rate, in the silicic module of the original solutions, and in the way of carbonization aluminum hydroxide of best quality may be recovered from solutions with higher contents of potassium aluminate.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. М. Г. Манвелян, А. А. Ханамирова, Обескремнивание щелочных алюминатных растворов, Изд. АН Арм.ССР, Ереван, 1973, стр. 46.
2. А. А. Ханамирова, Б. В. Никогосян, Цветные металлы, № 8, 44 (1977).

Գրիգորյան Գ. Հ. — Հայկական ՍՍՀ Գիտությունների ակադեմիայի Ընդհանուր և տնօրգանական քիմիայի ինստիտուտը 20 տարեկան է 879

Անօրգանական և անալիտիկ քիմիա

Մանվելյան Մ. Գ., Հավհանցիսյան Կ. Բ. — Նաաբիում-երևանիա-10-ի եւակալ-ման պրոցեսի էլեկտրոնային-միկրոսկոպիկ ուսումնասիրությունը 882

Մարտիրոսյան Գ. Գ., Մանվելյան Մ. Գ., Հովսեփյան Է. Բ., Գրիգորյան Կ. Գ. — Մինթետիկ զուստոսնիտի ստացումը 890

Գրիգորյան Գ. Հ., Մելիք-Իօրանյան Ս. Ս. — Կալցիումի հիդրոմեթաէլիկատի ֆազային փոխարկումը կոնոտիտի հիդրոլիզմիկ պայմաններում 898

Կարախանյան Ս. Ս., Սահարունյան Ա. Ա., Ջաքարյան Ս. Վ., Գևորգյան Ջ. Ա. — $\text{Na}_2\text{SiO}_3\text{-NaF-H}_2\text{O}$ համակարգում 35 և 40°-ում լուծելիության հետազոտումը 905

Գյունաշյան Ա. Պ., Գալստյան Վ. Դ. — $\text{Na}_3\text{P}_2\text{O}_{10}\text{-K}_5\text{P}_3\text{O}_{10}\text{-H}_2\text{O}$ համակարգում լուծելիության հետազոտությունը 0 և 20°-ում 909

Եղանյան Ա. Գ. — Կատոդային բեռնացումը ջալիումի էլեկտրոնատեցման ժամանակ մաքուր կալիում և խառը կալիում-նատրիում գալտատային լուծույթներից պինդ էլեկտրոդների վրա 914

Սայամյան Է. Ս., Կարապետյան Տ. Ի., Բաղդասարյան Ա. Գ., Բաշալյան Ջ. Պ., Միրզոյան Գ. Տ. — $\text{MgCl}_2\text{-Na}_2\text{O}\cdot\text{SiO}_3\text{-H}_2\text{O}$ և $\text{MgCl}_2\text{-Na}_2\text{O}\cdot\text{nSiO}_3\text{-H}_2\text{O}$ համակարգերի հետազոտությունը 30°-ում 921

Գրիգորյան Գ. Հ., Խեչումյան Ս. Մ., Ալումյան Ջ. Ի. — Մազնեզիում պարունակող լեռնային ապարների քայքայումը թթվա-ազային եղանակով: I. Կալցիումի քլորիդի և ծծմբական թթվի փոխազդման օպտիմալ պայմանների որոշումը 927

Գրիգորյան Գ. Հ., Խեչումյան Ս. Մ., Ալումյան Ջ. Ի. — Մազնեզիում պարունակող լեռնային ապարների քայքայումը թթվա-ազային եղանակով: II. Մազնեզիում պարունակող լեռնային ապարներից մազնեզիումի օքսիդի կորզումը ազաթթու և կալցիումի քլորիդ պարունակող լուծույթով 933

Թառայան Վ. Մ., Պողոսյան Ա. Ն., Աստամյան Ժ. Մ. — Գալիումի էքստրակցիոն-աբորբոցիոմարիկ որոշումը սոդամին ճՋ-ով 940

Քիմիական սեխնույզիա

Մովսիսյան Մ. Ս. — Ֆիլաբման պրոցեսի ինտենսիֆիկացումը և ինը ջրանոց նաաբիումի մետափիլիկատի լուծույթների մաքրումը օժանդակ ֆիլտրոդ նյութերի և նոսանցուցիչների օգնությամբ 946

Խանամիրովա Ա. Ա., Նիկողոսյան Բ. Վ. — Գաղ-օդային խառնուրդի արագության և ալյումինատային լուծույթների քիլիկատային մազուկների ազդեցությունը կարբոնիդացման ժամանակ անջատվող ալյումինիումի հիդրօքսիդի մաքրության վրա 954

СО Д Е Р Ж А Н И Е

	Стр.
<i>Григорян Г. О.</i> — Институту общей и неорганической химии Академии наук Армянской ССР 20 лет	879
Неорганическая и аналитическая химия	
<i>Манвелян М. Г., Оганесян К. Б.</i> — Электронно-микроскопическое исследование процесса спекания натриевого ереванита-10	882
<i>Мартиросян Г. Г., Манвелян М. Г., Овсепян Э. Б., Григорян К. Г.</i> — Получение синтетического волластонита	890
<i>Григорян Г. О., Мелик-Исраелян Е. С.</i> — Исследование фазового превращения гидротетрасиликата кальция в ксонотлит в гидротермальных условиях	898
<i>Караханян С. С., Сагарунян С. А., Закарян С. В., Геворкян З. А.</i> — Исследование растворимости в системе $\text{Na}_2\text{SiO}_3\text{—NaF—H}_2\text{O}$ при 25 и 40°C	905
<i>Гюнашян А. П., Галстян В. Д.</i> — О растворимости в системе $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_{10}\text{—K}_3\text{P}_3\text{O}_{10}\text{—H}_2\text{O}$ при 0 и 20°C	909
<i>Еганян А. Г.</i> — Катодная поляризация при электроосаждении галлия из чистого калий и смешанных калий-натрий галлатных растворов на твердых электродах	914
<i>Саямян Э. А., Карапетян Т. И., Багдасарян С. Г., Башугян Д. П., Мирзоян Г. Т.</i> — Исследование взаимодействия в системах $\text{MgCl}_2\text{—Na}_2\text{O}\cdot\text{SiO}_2\text{—H}_2\text{O}$ и $\text{MgCl}_2\text{—Na}_2\text{O}\cdot n\text{SiO}_2\text{—H}_2\text{O}$ при 20°C	921
<i>Григорян Г. О., Хечумян Е. М., Алумян Дж. И.</i> — Разложение магнийсодержащих горных пород кислотнo-солевым методом. I. Установление оптимальных условий взаимодействия хлористого кальция с серной кислотой	927
<i>Григорян Г. О., Хечумян Е. М., Алумян Дж. И.</i> — Разложение магнийсодержащих горных пород кислотнo-солевым методом. II. Извлечение окиси магния из магнийсодержащих горных пород смесью растворов хлористого кальция и соляной кислоты	933
<i>Тараян В. М., Погосян А. Н., Арстамян Ж. М.</i> — Экстракционно-абсорбциометрическое определение галлия роданином 6Ж	940
Химическая технология	
<i>Мовсесян М. С.</i> — Интенсификация процесса фильтрации и очистки раствора девятиводного метасиликата натрия с применением вспомогательных фильтрующих материалов и осадителей	946
<i>Ханамирова А. А., Никогосян Б. В.</i> — Влияние скорости пропускания газовой смеси и кремневого модуля алюминатных растворов на чистоту гидроокиси алюминия, выделяемой при карбонизации	954

CONTENTS

<i>Grigorian G. H.</i> —Institute of General and Inorganic Chemistry of the Academy of Sciences of the Armenian SSR 20 years	879
--	-----

Inorganic and Analytical Chemistry

<i>Manvellan M. G., Hovhannitsian K. B.</i> —Electron-Microscopic Investigation of the Caking Process of Sodium Erevanite-10	882
<i>Martirosian G. G., Manvellan M. G., Hovsepian E. B., Grigorian K. G.</i> —Preparation of Synthetic Vollaonite	890
<i>Grigorian G. H., Melik-Israellian E. S.</i> —Investigation of Calcium Hydro-metasilicate Conversion into Xonotlite under Hydrothermal Conditions	898
<i>Karakhanian S. S., Saharunian S. A., Zakharian S. V., Guevorkian Z. A.</i> —Solubility Investigations in the System $\text{Na}_2\text{SiO}_3\text{—NaF—H}_2\text{O}$ at 25 and 40°C	905
<i>Gyunashian A. P., Galstian V. D.</i> —Solubility Investigations in the System $\text{Na}_2\text{P}_2\text{O}_7\text{—K}_2\text{P}_2\text{O}_7\text{—H}_2\text{O}$ at 0° and 20°C	909
<i>Eganian A. G.</i> —The Cathode Polarization During Electrodeposition of Gallium From Pure Potassium And Mixed Potassium-Sodium Gallate Solutions on Solid Electrodes	914
<i>Sayamian E. A., Karapetian T. I., Baghdassarian S. G., Bashughlian J. P., Mirzoyan G. T.</i> —Investigation of $\text{MgCl}_2\text{—Na}_2\text{O}\cdot\text{SiO}_2\text{—H}_2\text{O}$ and $\text{MgCl}_2\text{—Na}_2\text{O}\cdot n\text{SiO}_2\text{—H}_2\text{O}$ System at 20°C	921
<i>Grigorian G. H., Khechumian E. M., Alumian J. I.</i> —Decomposition of Magnesium Containing Rocks by an Acid-Salt Method. I. Establishment of Optimum Conditions of Interaction Between Calcium Chloride and Sulphuric Acid	927
<i>Grigorian G. H., Khechumian E. M., Alumian J. I.</i> —Decomposition of Magnesium Containing Rocks by an Acid-Salt Method. II. Extraction of Magnesium Oxide from Magnesium Containing Rocks by Calcium Chloride and Hydrochloride Acid Solutions	933
<i>Tarayan V. M., Poghosian A. N., Arstamian Zh. M.</i> —An Extractional—Absorptionometric Determination of Gallium by Rhodamine 6X	940

Chemical Technology

<i>Movsesian M. S.</i> —Intensification of the Filtration Process and Purification of Sodium Metasilicate Solutions Containing Nine Molecules of Water Using Auxiliary Filtering Materials and Precipitants	946
<i>Khanamirova A. A., Nikoghosian B. V.</i> —The Influence of the Passing Rate of Air-Gas Mixtures and of the Silicic Module of Aluminate Solutions on the Purity of Aluminum Hydroxide Recovered during Carbonization	954