

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 542.945.8+546.621

М. Г. Манвелян и Б. А. Тамашвили

О составе твердых фаз, получаемых в процессе
обескремнивания алюминатных растворов

Несмотря на сравнительно полную изученность процесса обескремнивания натриевых алюминатных растворов, единого мнения о составе получающихся при этом твердых фаз пока не существует.

Большинство исследователей считает, что твердые фазы, образующиеся при обескремнивании, являются гидроалюмосиликатом натрия [1] типа цеолита, близкого к содалиту [2], с адсорбированным щелочным алюминатом [3].

О составе осадков, выделенных из калиевых алюминатных растворов, имеется очень мало данных. Манвеляном и сотрудниками [4] было показано, что в процессе обескремнивания чисто калиевых алюминатных растворов в изученных ими условиях образуется алюмосиликат типа каллофилита. Шварцман и другие [5] считают, что полученные при 173—250° гидроалюмосиликаты калия и натрия состоят из пермутитового ядра, к которому присоединены молекулы KAlO_2 и NaAlO_2 . Согласно Авдеевой и Новолодской [6], химический состав выделенных при обескремнивании алюмосиликатов калия зависит от температуры и продолжительности кристаллизации: при низких температурах (75, 105°) образуется гидроалюмосиликат $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, а при повышенных (150, 220°) — $5(\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2) \cdot \text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

Для изучения состава гидроалюмосиликатов калия и натрия эти соединения получались нами в процессе обескремнивания чисто калиевых и чисто натриевых алюминатных растворов, содержащих 3,7 и 2,5 г/л SiO_2 , в интервале температур 150—250°C при экспозициях 1—10 часов. Основное внимание уделялось нами исследованию калиевых гидроалюмосиликатов. Методика проведения опытов описывалась ранее [7]. Состав исходных синтетических растворов был близким к производственным растворам Волховского алюминиевого завода в пересчете щелочи на эквивалентное количество K_2O : $\text{R}_2\text{O}_{\text{общ.}} = 130$ г/л; $\text{R}_2\text{O}_{\text{карб.}} = 33$ г/л; $\text{Al}_2\text{O}_3 = 85$ г/л; $\text{SiO}_2 = 3,7$ или 2,5 г/л.

Осадки, получаемые в разных условиях обескремнивания, промывались 1500 мл воды, подогретой до 40—50°C, высушивались при температуре 105° до постоянного веса, после чего подвергались химическому, термографическому и рентгенометрическому анализам. Результаты химического анализа твердых фаз и промывных вод, получаемых при обескремнивании чисто калиевых и чисто натриевых алюминатных растворов с разным исходным содержанием кремнезема приведены в таблицах 1 и 2.

Таблица 1

Результаты обескремнивания алюминатных растворов, содержащих 3,7 г/л SiO_2

Условия опыта		Состав твердой фазы в %										Состав промывных вод в г/л					
температура, °C	экспозиция в часах	полученной при обескремнивании калиевых алюминатных растворов					полученной при обескремнивании натриевых алюминатных растворов					от промывки калиевого алюмосиликата			от промывки натриевого алюмосиликата		
		SiO_2	Al_2O_3	K_2O	H_2O	CO_2	SiO_2	Al_2O_3	Na_2O	H_2O	CO_2	K_2O	Al_2O_3	SiO_2	Na_2O в пересчете на K_2O	Al_2O_3	SiO_2
150	1	—	—	—	—	—	33,86	31,86	24,12	7,09	3,01	0,50	0,30	0,003	0,44	0,10	0,006
150	3	33,58	30,40	26,30	9,31	0,41	—	—	—	—	—	0,30	0,17	0,002	—	—	—
150	5	—	—	—	—	—	34,45	33,00	22,54	6,86	3,13	0,33	0,18	0,010	0,76	0,20	0,007
150	10	—	—	—	—	—	34,04	32,02	24,10	—	—	0,54	0,43	0,015	0,77	0,45	0,005
175	1	32,60	28,00	25,43	13,98	0,53	34,03	33,04	22,86	7,06	3,04	—	—	—	0,77	0,37	0,007
175	3	33,73	29,02	26,76	13,46	0,51	—	—	—	—	—	0,45	0,22	0,009	—	—	—
175	5	33,77	29,40	26,81	9,35	0,67	33,94	31,88	23,88	6,25	3,94	0,41	0,21	0,007	0,78	0,62	0,006
175	10	34,52	29,95	27,41	7,86	0,21	34,50	34,16	24,50	—	—	0,45	0,30	0,008	0,90	0,57	0,003
200	1	34,03	29,28	26,74	9,77	0,18	33,97	33,17	22,80	7,36	2,84	0,51	0,28	0,008	0,62	0,60	0,007
200	3	32,38	28,02	25,52	13,64	0,44	—	—	—	—	—	0,52	0,27	0,008	—	—	—
200	5	33,04	28,60	26,20	11,68	0,48	33,81	32,36	23,71	7,67	2,45	0,69	0,38	0,006	0,84	0,58	0,003
200	10	35,65	30,74	28,12	5,36	0,13	33,45	32,86	24,45	4,87	2,33	0,46	0,18	0,006	0,93	0,45	0,003
225	1	35,45	30,70	28,20	5,49	0,16	34,00	32,00	24,02	7,41	2,57	0,46	0,18	0,007	0,99	0,34	0,008
225	3	34,21	29,20	26,56	9,75	0,28	—	—	—	—	—	0,60	0,30	0,008	—	—	—
225	5	34,08	28,78	26,91	9,87	0,37	33,95	30,90	25,00	7,76	2,39	0,62	0,36	0,006	0,99	0,56	0,006
225	10	34,94	31,16	27,16	6,40	0,34	34,70	32,16	26,05	—	—	0,80	0,46	0,005	0,99	0,37	0,002
250	1	34,00	29,80	26,66	9,99	0,35	34,34	34,13	24,48	3,94	3,08	0,66	0,36	0,006	0,84	0,28	0,005
250	3	33,55	29,25	26,50	10,29	0,42	—	—	—	—	—	0,62	0,36	0,008	—	—	—
250	5	—	—	—	—	—	34,70	32,18	26,05	4,10	3,00	0,40	0,25	0,005	1,16	0,20	0,004
250	10	35,65	30,31	25,77	8,01	0,26	35,60	30,14	23,85	7,27	3,14	0,48	0,30	0,005	1,16	0,52	0,003

Таблица 2

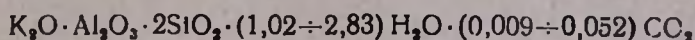
Результаты обескремнивания алюминатных растворов, содержащих 2,5 г/л SiO_2

Условия опыта		Состав твердой фазы в %										Состав промывных вод в г/л					
температура, °C	экспозиция в часах	полученной при обескремнивании калиевых алюминатных растворов					полученной при обескремнивании натриевых алюминатных растворов					от промывки калиевого алюмосиликата			от промывки натриевого алюмосиликата		
		SiO_2	Al_2O_3	K_2O	H_2O	CO_2	SiO_2	Al_2O_3	Na_2O	H_2O	CO_2	K_2O	Al_2O_3	SiO_2	Na_2O в пересчете на K_2O	Al_2O_3	SiO_2
150	1	—	—	—	—	—	33,96	34,00	25,74	4,18	2,12	—	—	—	0,79	0,34	0,008
150	5	—	—	—	—	—	32,44	32,23	24,34	8,41	2,58	—	—	—	1,09	0,42	0,005
150	10	—	—	—	—	—	34,33	33,21	24,61	—	—	—	—	—	1,11	0,45	0,006
200	1	—	—	—	—	—	34,37	34,18	24,45	4,58	2,42	—	—	—	1,53	0,52	0,008
200	3	34,92	30,00	27,88	6,90	0,30	—	—	—	—	—	0,33	0,40	0,008	—	—	—
200	5	—	—	—	—	—	34,04	33,11	22,72	7,34	2,79	—	—	—	1,55	0,60	0,007
200	10	34,60	29,80	27,40	7,79	0,41	33,90	33,10	22,80	7,43	2,77	0,35	0,44	0,005	1,52	0,57	0,008
225	1	32,72	28,00	25,99	12,65	0,64	—	—	—	—	—	0,81	0,50	0,010	—	—	—
225	3	33,64	28,43	26,20	11,18	0,55	—	—	—	—	—	0,38	0,30	0,006	—	—	—
225	5	34,17	29,00	26,76	9,66	0,41	—	—	—	—	—	0,15	0,20	0,006	—	—	—
225	10	34,45	29,25	26,86	8,90	0,34	—	—	—	—	—	0,39	0,22	0,005	—	—	—
250	1	32,80	28,00	25,43	13,43	0,34	34,39	32,42	25,70	5,19	2,30	0,24	0,21	0,009	0,91	0,40	0,006
250	3	32,50	27,50	26,44	13,17	0,39	—	—	—	—	—	0,41	0,55	0,009	—	—	—
250	5	—	—	—	—	—	34,30	34,15	24,50	4,32	2,73	—	—	—	0,91	0,50	0,004
250	10	35,02	30,02	27,74	6,97	0,25	34,59	34,37	23,63	4,91	2,50	0,53	0,43	0,003	0,91	0,48	0,004

Из полученных данных можно заключить, что при обескремнивании чисто калиевых алюминатных растворов, независимо от температуры, экспозиции опытов, а также исходного содержания кремнезема (3,7 или 2,5 г/л) получают осадки аналогичного состава. Молярные соотношения компонентов в них колеблются в следующих пределах:

$$\begin{aligned} \text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 &= 1,96 \div 2,00; & \text{K}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 &= 0,98 \div 1,00; \\ \text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 &= 1,02 \div 2,83; & \text{CO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 &= 0,009 \div 0,052. \end{aligned}$$

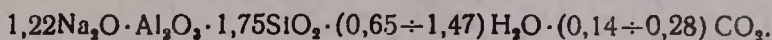
Исходя из приведенных молярных соотношений, гидроалюмосиликаты калия во всех случаях соответствуют формуле:



Молярные соотношения компонентов натриевого гидроалюмосиликата меняются в пределах:

$$\begin{aligned} \text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 &= 1,72 \div 1,78; & \text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 &= 1,21 \div 1,23; \\ \text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 &= 0,65 \div 1,47; & \text{CO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 &= 0,14 \div 0,28, \end{aligned}$$

т. е. осадки, полученные при обескремнивании чисто натриевых алюминатных растворов, соответствуют составу:



Как видно из сопоставления данных химического анализа, алюмосиликат калия содержит меньше щелочи, чем алюмосиликат натрия: молярная доля K_2O в алюмосиликатном осадке $0,27 \div 0,29$, а $\text{Na}_2\text{O} = 0,37 \div 0,39$.

В промывные воды в основном переходят щелочные алюминаты с избытком щелочи, причем количество адсорбированной осадком натриевой щелочи, переходящей в промывные воды, больше, чем калиевой, несмотря на одинаковые условия промывки осадков; молярные отношения в промывных водах $\text{K}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 1,70 \div 2,60$, а $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 2,08 \div 4,77$.

Количество кремнезема, переходящего в промывные воды, в обоих случаях приблизительно одинаково (0,006 г/л) (молярное отношение $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0,02 - 0,06$) и соответствует, по-видимому, растворимости щелочного алюмосиликата в воде.

На термограммах осадков, полученных при разных температурах и экспозициях обескремнивания калиевых алюминатных растворов, наблюдается четкий эндозэффект в температурном интервале $130^\circ - 370^\circ$. Разная температура конца эндозэффекта на термограммах осадков, полученных в различных условиях, указывает на цеолитовый характер воды в калиевых гидроалюмосиликатах — такой же, как и в натриевых алюмосиликатах, при нагревании которых выделение воды происходит постепенно и не вызывает разрушения кристаллической решетки соединения [8].

Небольшие эндозэффекты в интервале температур $590 - 795^\circ$ на кривых нагревания можно объяснить удалением связанной кристаллизационной воды. С увеличением температуры получения осадка глу-

бина эффектов увеличивается, что указывает на оформление определенной кристаллической структуры осадка с повышением температуры. Термограммы всех изученных твердых фаз однотипны, причем термограммы осадков, полученных из растворов с меньшим содержанием кремнезема (2,5 г/л), более просты, чем термограммы осадков, полученных из растворов с большим содержанием кремнезема (3,7 г/л) (рис. 1 и 2).

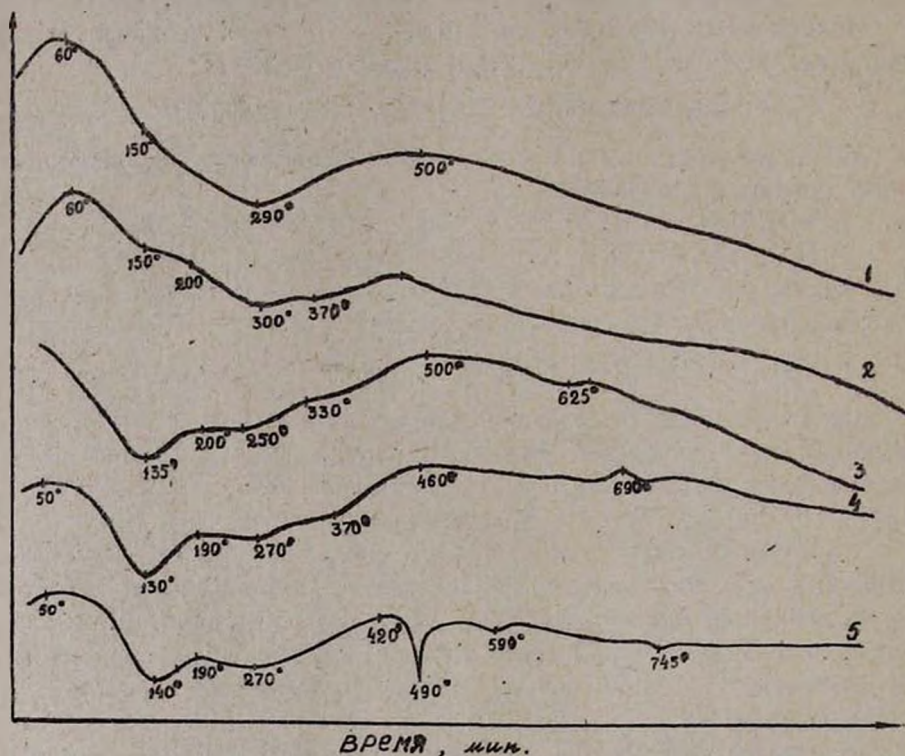


Рис.1. Термограммы твердых фаз, полученных при обескремнивании калиевых алюминатных растворов, содержащих 3,7 г/л SiO₂: 1 — при 150° в течение 3 часов; 2 — при 175° в течение 3 часов; 3 — при 200° в течение 3 часов; 4 — при 225° в течение 10 часов; 5 — при 250° в течение 1 часа.

Рентгенометрическое исследование твердых фаз, полученных при различных температурах и экспозициях обескремнивания чисто калиевых алюминатных растворов, показало, что все они имеют кристаллическую структуру. Рентгенометрические исследования также подтверждают идентичность калиевых гидроалюмосиликатов, полученных в разных условиях обескремнивания.

При сравнении наших данных, приведенных в таблице 3, с данными рентгенометрических исследований, имеющимися в литературе [9], можно все выделенные нами твердые фазы идентифицировать как гидратированный калиофилит.

Таблица 3

Межплоскостные расстояния кристаллов осадков, полученных при обескремнивании
алюминатных растворов

K(AlSiO ₄) Калифилит [9]		Твердые фазы, полученные при обескремнивании чисто калиевых алюминатных растворов, содержащих									
		2,5 г/л SO ₂ при 150° в течение 10 часов		2,5 г/л SiO ₂ при 175° в течение 5 часов		3,7 г/л SiO ₂ при 200° в течение 5 часов		3,7 г/л SiO ₂ при 150° в течение 5 часов		3,7 г/л SiO ₂ при 200° в течение 5 часов	
l	d	l	d	l	d	l	d	l	d	l	d
—	—	6	7,01	4	7,11	10	7,16	4	7,11	6	7,11
—	—	—	—	6	6,83	7	6,76	5	6,79	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	2	5,52	2	5,48	2	5,48
—	—	—	—	2	4,86	2	4,88	2	4,91	2	4,86
—	—	2	4,74	2	4,69	2	4,72	4	4,70	2	4,72
4	4,24	2	4,18	—	—	2	4,23	4	4,23	2	4,23
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	2	4,09	2	4,06	2	4,05
4	3,92	2	4,00	2	3,95	2	3,93	2	3,95	2	3,95
4	3,46	2	3,44	2	3,45	2	3,42	2	3,45	2	3,45
4	3,28	4	3,32	—	—	2	3,33	—	—	—	—
—	—	2	3,27	4	3,27	2	3,25	2	3,26	2	3,26
—	—	—	—	—	—	2	3,16	2	3,20	2	3,20
10	3,09	10	3,08	10	3,07	10	3,09	10	3,09	10	3,09
—	—	—	—	2	2,99	7	3,00	5	2,99	5	2,99
2	2,94	8	2,95	10	2,93	10	2,94	6	2,94	6	2,95
4	2,86	—	—	2	2,86	8	2,86	5	2,86	5	2,86
4	2,79	8	2,79	6	2,78	10	2,78	5	2,79	5	2,79
2	2,69	2	2,67	—	—	2	2,71	4	2,65	4	2,65
8	2,59	2	2,58	2	2,56	2	2,56	4	2,60	4	2,60
2	2,34	2	2,33	2	2,33	2	2,32	2	2,32	2	2,32
2	2,24	2	2,24	4	2,23	2	2,24	2	2,25	2	2,25
—	—	—	—	—	—	—	—	2	2,21	2	2,21
2	2,18	4	2,17	2	2,18	2	2,18	2	2,19	2	2,19
5	2,13	—	—	—	—	2	2,13	4	2,13	4	2,13
2	2,06	10	2,07	2	2,08	2	2,08	2	2,08	2	2,08
2	1,97	—	—	—	—	—	—	2	1,99	2	1,99
4	1,93	—	—	2	1,94	2	1,95	2	1,94	2	1,94
—	—	—	—	2	1,89	2	1,90	2	1,90	2	1,90
2	1,86	2	1,85	2	1,84	—	—	2	1,84	2	1,84
2	1,80	2	1,79	2	1,78	2	1,78	4	1,82	4	1,82
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	2	1,78
4	1,74	2	1,73	2	1,73	2	1,74	2	1,74	2	1,74
—	—	—	—	—	—	—	—	2	1,71	2	1,71
2	1,69	2	1,69	2	1,68	2	1,68	2	1,68	2	1,68
6	1,65	2	1,65	2	1,65	4	1,65	2	1,64	2	1,64
—	—	2	1,63	2	1,62	—	—	—	—	—	—
—	—	2	1,59	—	—	2	1,59	2	1,59	2	1,59
—	—	2	1,55	2	1,54	2	1,54	2	1,55	2	1,55
—	—	—	—	2	1,50	—	—	2	1,50	2	1,50
—	—	—	—	—	—	—	—	2	1,48	2	1,48
—	—	2	1,44	2	1,44	2	1,44	2	1,44	2	1,44
—	—	2	1,36	2	1,35	2	1,36	2	1,36	2	1,36
—	—	2	1,34	2	1,33	—	—	2	1,34	2	1,34
—	—	2	1,31	2	1,30	2	1,31	2	1,32	2	1,33
—	—	—	—	2	1,28	—	—	2	1,28	—	—
4	1,25	2	1,26	—	—	2	1,26	2	1,26	2	1,26
—	—	—	—	2	1,24	2	1,24	2	1,24	2	1,24
—	—	—	—	—	—	—	—	2	1,22	2	1,23
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	2	1,22
2	1,19	—	—	2	1,20	2	1,21	2	1,21	2	1,21
—	—	—	—	—	—	—	—	2	1,20	2	1,20
—	—	2	1,17	2	1,17	2	1,17	—	—	2	1,18
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	2	1,17
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	2	1,15
—	—	2	1,12	—	—	—	—	—	—	2	1,14
—	—	2	1,08	—	—	2	0,95	—	—	2	1,11
—	—	2	1,03	—	—	—	—	—	—	2	1,09

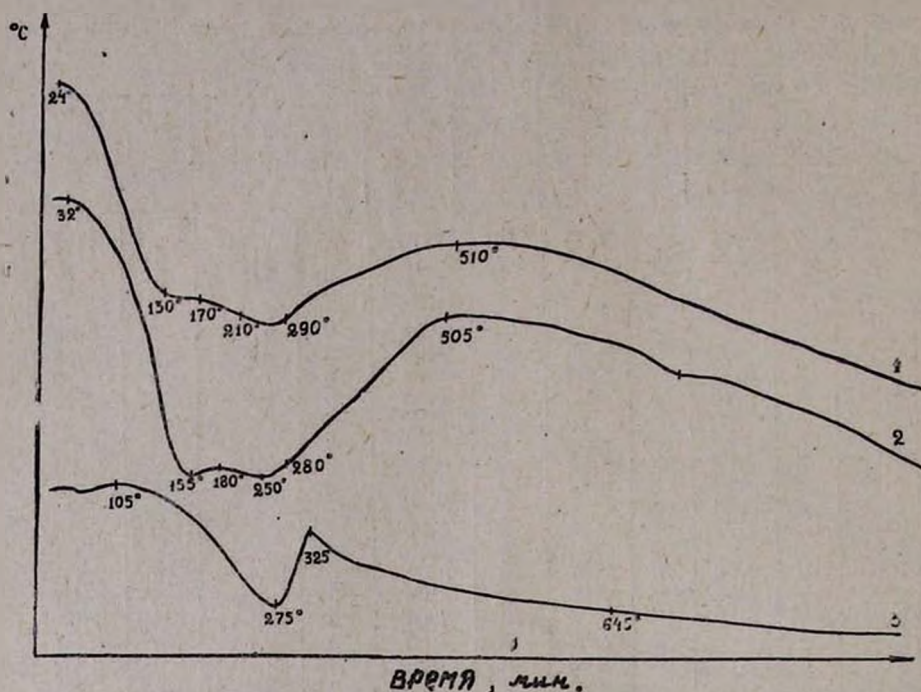
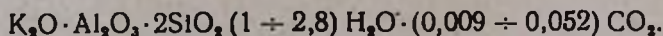


Рис. 2. Термограммы твердых фаз, полученных при обескремнивании калиевых алюминатных растворов, содержащих 2,5 г/л SiO_2 : 1 — при 200° в течение 3 часов; 2 — при 225° в течение 3 часов; 3 — при 250° в течение 10 часов.

Выводы

Проведено химическое, рентгенометрическое и термографическое изучение твердых фаз, выделенных при обескремнивании алюминатных растворов в различных условиях. Алюмосиликаты калия, полученные при обескремнивании алюминатных растворов, содержат меньше щелочи (молярная доля K_2O в калиевом алюмосиликате 0,28), чем алюмосиликаты натрия (молярная доля Na_2O в натриевом алюмосиликате 0,39). Этим, возможно, объясняются сравнительно большие потери щелочи при обескремнивании натриевых алюминатных растворов.

На основании проведенных исследований можно предполагать, что осадок, выпадающий при обескремнивании калиевых алюминатных растворов в изученных нами условиях, имеет состав:



Մ. Գ. Մանվելյան և Բ. Ա. Թալիաշվիլի

ԱԼՅՈՒՄԻՆԱՏԱՅԻՆ ԼՈՒԾՈՒՅՔՆԵՐԻ ՍԻԼԻՑԻՈՒՄԱԶՐԿՄԱՆ ՊՐՈՑԵՍՈՒՄ ՍՏԱՑԿԱԾ ՊԻՆԴ ՖԱԶԵՐԻ ԲԱՂԱԴՐՈՒՅՑԱՆ ՄԱՍԻՆ

Ա մ փ ո փ ու մ

Մաքուր կալիումական ալյումինատային լուծույթների սիլիցիումազրկման ժամանակ առաջանում են պինդ ֆազեր, որոնք հետազոտվել են քիմիական, ռենտգենոչափական և թերմոգրաֆիկ մեթոդներով: Վերոհիշյալ հետազոտությունների հիման վրա կարելի է ենթադրել, որ ուսումնասիրվող պինդ ֆազերն իրենցից ներկայացնում են հիդրատացված կալիֆիլիտներ:

Նկատված է, որ ալյումինատային լուծույթների սիլիցիումազրկման ժամանակ ստացված կալիումի ալյումոսիլիկատն ավելի քիչ ակալի է պարունակում, քան նատրիումի ալյումոսիլիկատը (K_2O -ի մոլային բաժինը կալիումի ալյումոսիլիկատում 0,28 է, իսկ Na_2O -ի մոլային բաժինը՝ 0,39): Սրանով կարելի է բացատրել կալիումական ալյումինատային լուծույթների համեմատությամբ՝ նատրիումական ալյումինատային լուծույթների սիլիցիումազրկման ժամանակ ակալու ավելի մեծ կորուստը:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. В. А. Мазель, Производство глинозема. Металлургиздат, Москва, 1955 г.; М. Ф. Малышев, Труды ВАМИ, № 44, 47 (1960).
2. В. А. Бернштейн, Е. А. Маценок, Труды ВАМИ, № 44, 5 (1960).
3. И. С. Лилеев, Докторская диссертация. ЛХТИ. Новосибирск, 1948 г.; А. И. Лайнер, Производство глинозема. Metallurgizdat, Москва, 1961.
4. М. Г. Манвелян, А. А. Ханамирян, С. А. Бахчисарайцева, Б. А. Талиашвили, Н. Т. Мкртчян, Цветные металлы. № 7, 45 (1962).
5. Б. Х. Шварцман, М. С. Белецкий, Н. С. Волкова, Т. А. Леоненкова, ЖПХ 36, 2103 (1963).
6. Т. И. Авдеева, А. А. Новолодская, Цветные металлы, № 7, 52 (1964).
7. М. Г. Манвелян, Б. А. Талиашвили, Изв. АН АрмССР, ХН 17, 636 (1964).
8. О. И. Аракелян, А. А. Чистякова, Труды 6-го совещания по экспериментальной и технической минералогии и петрографии. АН СССР, Москва, 1962 г.
9. В. И. Михеев, Рентгенометрический определитель минералов. Госгеолтехиздат, Москва, 1957 г.

