# 2 ԱՑԿԱԿԱՆ ՍՍՌ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԱԿԱԴԵՄԻԱՅԻ ՏԵՂԵԿԱԳԻՐ ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК АРМЯНСКОЯ ССР Рիժիական գիտ. սերիա X, № 1, 1957 Серия химических наук

#### М. Г. Манвелян и А. Г. Саядян

# Исследование процесса химической (щелочной) активизации нефелинового концентрата и изучение его спекания с известняком

Сообщение 1. Исследование процесса щелочной обработки нефелинового концентрата.

В настоящее время нефелиновый концентрат является одним из основных сырьевых материалов для получения глинозема. Вопрос извлечения из него полезных составных частей решается спеканием с известняком [1].

Вопросу изучения процесса спекания шихты вефелиновый концентрат назвестнях посвящен ряд работ. Исследованы рациональный состав шихты, влияние гранулометрического состава компонентов, продолжительности и температуры процесса; выведены оптимальный состав шихты ("стандартная" шихта) и условия ее спекания [2]; изучено также поведение минералов при спекании [3]; исследован механизм прогекания реакций спекания "стандартной" шихты [4].

В результате вышеуказанных исследований в настоящее время общепринятой является "стандартная" шихта (CaO:SiO<sub>2</sub> = 2:1); измель ченность компонентов 175 меш, температура спекания 1300°—1350°С. При этих условиях извлечение Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и щелочей составляет 85—89°/<sub>0</sub>. Основным недостатком процесса является высокая температура спекания, создающая целый ряд затруднений.

Известно, что наиболее полное извлечение Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и щелочей достигается при 50°/0 пористости спека. Такие спеки выщелачиваются быстрее и глубже. На практике же шихта нефелиновый концентрат навестняк, спекаясь при 1300°—1350°С, образует оплавленный спек с малой пористостью, что значительно понижает выходы Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и щелочей. После выщелачивания такого спека шлам содержит заметное количество щелочей, отрицательно влияющих на качество получаемого из него цемента [5]. Кроме того, оплавление шихты вызывает затруднения чисто технологического характера: во вращающейся печи образуются оплавленные комки, портящие футеровку и приводящие к остановке агрегата.

Таким образом, процесс спекания нефелинового концентрата с известняком сопряжен с отдельными трудностями и нежелательными явлениями. Однако вопросу устранения указанных недостатков и повышения интенсивности процесса посвящено очень мало работ. Представляет интерес лишь работа Гинстлинга и Муратовой [6]. Согласно

их данным, при добавке к "стандартной" шихте 17°/о соды температуру спекания с 1350° можно снизить до 1000°С с одновременным повышением извлечения 'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> от 89 до 98°/о. Однако авторы не достигли максимального извлечения щелочей (оно не превышает 79°/о). С другой стороны, при добавке соды снижается абсолютное количество Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в шихте и, следовательно, ее абсолютное извлечение.

Таким образом, все исследования в этом направлении относятся к процессу спекания и его интенсификации и не затрагивают вопро-

сов предварительной активации сырья.

Мы решили подойти к разрешению этого вопроса с другой точки зрения. Известно, что в породах, применяемых для получения глинозема спеканием с известняком, одним из нежелательных моментов является большое содержание SiO<sub>2</sub>. Спекание можно осуществить при сравнительно низких температурах, применяя химическую активацию породы путем предварительного удаления из нее некоторого количества SiO<sub>2</sub>. В литературе имеются указания, что алюмосиликаты и, в частности, нефелин разлагаются при обработке растворами Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> или NaOH под давлением водяных паров в 16—22 ати [7, 8].

Многолетней работой М. Г. Манвеляна доказана возможность химического обогащения нефелиновых сиенитов путем щелочной обработки последних. На основании этих работ и исходя из химических свойств и структуры нефелина, мы пришли к выводу, что именно при обработке раствором NaOH нефелиновый концентрат частично разложится, изменит свой состав, отдавая SiO<sub>2</sub>, в результате чего он может стать активным компонентом в процессе спекания с известняком.

В литературе мы не нашли работ, посвященных подробному изучению влияния щелочи на нефелин.

С целью выяснения процессов, происходящих при обработке нефелинового концентрата растворами NaOH, и установления оптимальных условий активизации нами была проведена работа по исследованию влияния растворов NaOH на нефелиновый концентрат.

## Экспериментальная часть

Предметом нашего исследования является нефелиновый концентрат Кировской обогатительной фабрики.

Химический состав концентрата приведен в таблице 1.

Таблица 1
SiO<sub>2</sub> Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> TiO<sub>2</sub> Fe<sub>2</sub>O<sub>8</sub> MnO CaO MgO Na<sub>2</sub>O K<sub>2</sub>O P<sub>2</sub>O<sub>8</sub> ппп Н<sub>2</sub>O при 115°C

45,24 28,71 0,31 3,07 0,08 1,65 0,71 11,57 7,12 0,85 0,56 0,46

С минералогической точки врения указанный концентрат содержал 90—93°/<sub>0</sub> нефелина, 7—10°/<sub>0</sub> полевых шпатов (альбит), гематита, магнетита.

Для обработки концентрата использовался химически чистый NaOH. Были проведены три серии опытов: 1) при температурах от 30 до 90°С и продолжительностью от 5 до 40 часов; 2) от 100 до 160° и продожительностью от 1 до 10] часов; 3) от 180 до 240° и от 1 до 10 часов. Опыты проводились при непрерывном перемешивании пульны. Концентрации используемых растворов (приготовленных на дистиллированной воде) были 200, 250, 300, 350 г/л NaOH.

В таблице 2 приводятся условия проведенных опытов.

Таблица 2

	1 cep	ия		II сери	B	III серия				
температура "С	продолжи- тельность процесса в часвх	концевт. раств. NaOH	температура °С	npodorku- Telbhoctb npouecca B qacax	концент. pacra. NaOH 2/л	температура °С	продолжи- тельность процесса в часах	концент. раств. NaOH г/л		
30	1,3,5,10 15,20,25 (30,35,40)	200,250 300,350	100	1,3,5,10	200,250 300,350	180	1,3,5,10	200,250 300,350		
50	1,3,5,10 15,20,25 (30,35,40)	200,250 300,350	120	1,3,5,10	200,250 300,350	200	1,3,5,10	200,250 300,350		
70	1,3,5,10 15,20,25 (30,35,40)	200,250 300,350	140	1,3,5,10	200,250 300,350	220	1,3,5,10	200,250 300,350		
90	1,3,5,10 15,20,25 (30,35,40)	200,250 300,350	160	1,3,5,10	200,250 300,350	240	1,3,5,10	200,250 300,350		

Опыты первой серии проводились в химически стойких стеклянных колбах, снабженных стеклянными мешалками и с отверстиями для замера температуры и взятия проб, опыты второй серии-в автоклаве с механической мешалкой и приспособлением для замера температуры и давления водяного пара, опыты третьей серии-в автоклавных бомбах, помещенных в термостат. Бомбы при помощи специального механизма во время опыта непрерывно вращались. Во всех опытах соотношение Т: Ж составляло 1:3 (Ж-в объемных единицах). После окончания каждого опыта смесь фильтровалась на стеклянных фильтрах с отсосом. Осадки промывались горячей дистиллированной водой до следов щелочи, затем высушивались при 100° до постоянного веса и изучались отдельно. Фильтраты подвергались полному силикатному анализу, а осадки-химическому, гранулометрическому, кристаллооптическому, спектроскопическому и термическому изучению. Перешедшие в раствор (фильтрат) количества SiO<sub>3</sub> и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> рассчитывались в процентах из их содержания во взятом для опыта нефелиновом концентрате. Результаты химических анализов приведены на рисунках 1, 2, 3\* и в таблице 3.

<sup>\*</sup> Переходные количества Са, Mg, Mn, Fe и т. д. в растворе весьма ничтожны; при всех условиях они остаются постоянными и здесь не приведены.

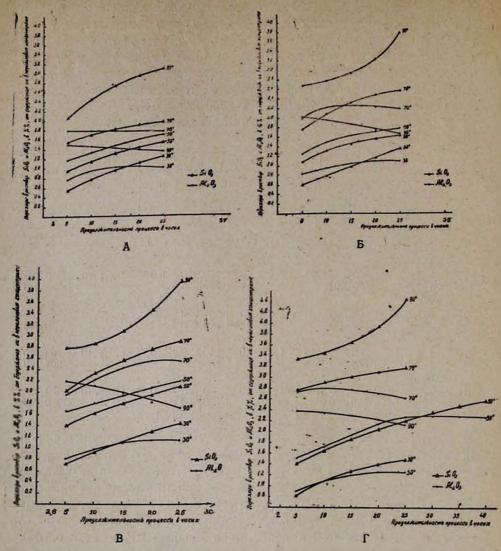


Рис. 1. Переход SiO<sub>2</sub> и Al<sub>2</sub>O<sub>8</sub> в раствор (первая серяя опытов); концентрация раствора NaOH: A —220 г/л, Б —250 г/л, В —300 г/л, Г —350 г/л.

Из приведенных кривых видно, что в первой серин опытов (рис. 1) для температур 30—70° содержание SiO<sub>2</sub> в растворе с увеличением продолжительности и температуры процесса в основном повышается. При малых продолжительностях содержание Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в растворе больше, чем содержание SiO<sub>2</sub>, а при больших—наоборот. При 90° содержание Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> меньше, чем SiO<sub>2</sub> и с повышением продолжительности оно падает. С ростом концентрации щелочного раствора наблюдается относительное увеличение содержания Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в растворе.

Во второй и третьей сериях опытов (рис. 2, 3) переход A<sub>2</sub>IO<sub>3</sub> в раствор с повышением температуры и продолжительности опыта падлет, а с повышением щелочности—относительно повышается.

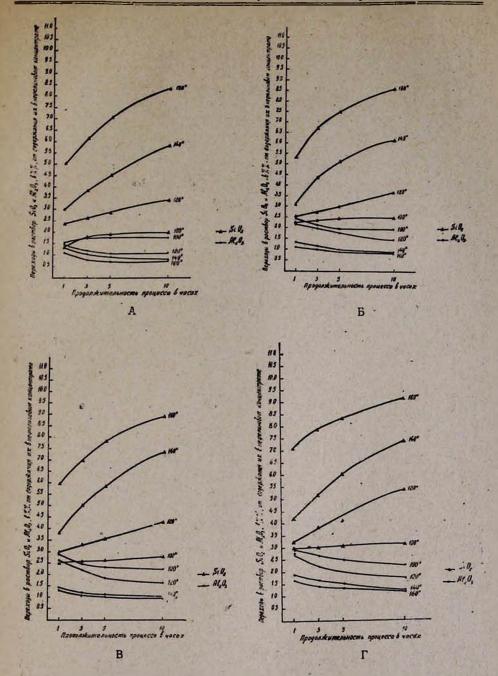


Рис. 2. Переход SiO<sub>2</sub> и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в раствор (вторая серия опытов); концентрация раствора NaOH: A  $-200\ z/A$ , Б $-250\ z/A$ , B $-300\ z/A$ ,  $\Gamma -350\ z/A$ .

Как видно из приведенных кривых (рис. 1, 2, 3), при повышении температуры, концентрации щелочного раствора и продолжительности

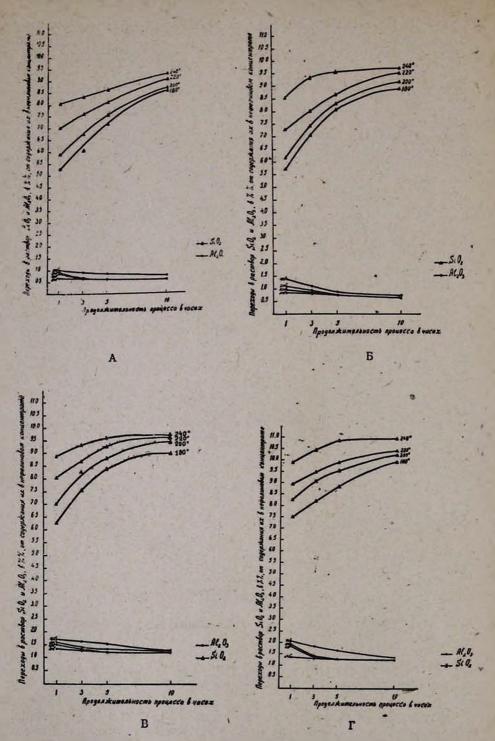


Рис. 3. Переход SiO<sub>2</sub> и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в раствор (третья серия опытов); концентрация раствор NaOH: A —200 г/а, Б —250 г/а, В —300 г/а,  $\Gamma$  —350 г/а.

Таблица 3 Химический состав обработанного щелочью нефелинового концентрата (активированный концентрат)

	Условия активации				1				1					ed.	
Ne onwrob	температу- ра опыта°С	концентр. щелочн. раствора 2/л	время в часах	SiOa	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TIO <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MnO	MgO	Na <sub>2</sub> O	<b>K</b> ₂O	nnn	Н₂О при 115°С	сумма
1	90	350	25	43,49	29,41	0,46	3,15	1,49	0,040	0,70	12,50	6,82	1,19	0,11	99,37
2	100	350	10	43,32	30,59	0,43	3,15	1,49	0,040	0,65	12,33	6,60	1,13	0,07	99,80
3	120	350	10	42,17	29,87	0,43	3,43	1,51	0,040	0,60	12,73	6,31	1,26	0,30	98,89
4	140	350	10	41,62	30,07	0,31	3,71	1,63	0,046	0,65	13,00	6,10	1,30	0,44	98,87
5	160	350	10	40,80	30,14	0,36	3,73	1,83	0,030	0,40	13,30	5,92	1,57	0,53	98,61
6	180	350	- 10	40,23	30,60	0,32	3,71	1,68	0,042	0,40	14,88	5,83	1,68	0,30	99,82
7	200	350	10	38,24	30,17	0,43	3,81	1,59	0,037	0,60	16,39	5,11	2,86	0,35	99,58
8	220	350	10	37,59	29,13	0,43	3,49	1,59	0,039	0,65	19,22	4,32	3,42	0,23	99,70
9	240	350	10	36,87	29,41	0,43	3,48	1,59	0,037	0,60	19,49	3,95	4,07	0,44	100,37
10	160	350	1	42,30	30,16	0,30	3,15	1,86	0,041	0,40	13,10	6,57	1,33	0,29	99,00
11	200	350	1	40,10	29,23	0,45	3,52	1,65	0,038	0,60	15,45	5,22	2,23	0,30	98,79
12	220	350	1	38,83	29,09	0,43	3,48	1,60	0,037	0,60	18,12	4,38	3,12	0,28	99,97
13	240	350	.1	37,32	29,15	0,40	3,50	1,58	0,037	0,62	19,36	4,05	3,65	0,32	99,96

процесса переход SiO<sub>2</sub> в раствор во всех сериях опытов увеличивается; при низких температурах (первая серия опытов) этот переход повышается от 0,54 до 4.47% (рис. 1), а при высоких (вторая и третья серии опытов)—от 1,32 до 10,90% (рис. 2 и 3).

Из таблицы 3 видно, что щелочная обработка нефелинового концентрата приводит к снижению содержания SiO<sub>2</sub> в осадке до 36,87 % при 240°, против 45,24 % в исходном продукте. Несмотря на постоянное уменьшение содержания SiO<sub>2</sub>, увеличение количества Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в активированном концентрате незначительно.

Из приведенных данных видно, что с повышением температуры обработки содержание К₂О в активированном (обработанном) концентрате плавно понижается, а содержание окиси натрия, начиная с 180 и до 220° повышается несколько резче, после чего происходит незначительное увеличение его. Наряду с замещением К₂О на №2О замечается также некоторое повышение содержания окиси натрия за счет №ОН раствора; увеличивается до 4°/0 количество связанной воды.

Нефелиновый концентрат, при обработке щелочью, претерпевает также некоторое изменение в гранулометрическом составе. В таблице 4 приведены данные ситовых анализов (мокрый) обработанного и необработанного (для сравнения) нефелинового концентрата.

. Таблица 4 Мокрый ситовой анализ необработанного и обработанного щелочью нефелинового концентрата.

щелочью нефелинового концентрата.												
, &	10- 116- 3H.	Условия активации (обработки)										
р от-	елну кон рат бот	Z/2	x/2	2/2	2/4	2/4	3° 2/4	1/2				
Днамст верстни ж.ж.	Неф вый цент обра	100° 2/ 200 2/ 1 4ac	0000	350	350 H	160° 350	350	240° 350° 5 4.				
Днамст версти им			КОЛН	1	B 0/00/	•		10000				
+0,21	0,48	0,30	0,28	0,44	0,20	0,20	0,30	_				
-0,21+ +0,15	1,26	1,02	0,94	1,32	0,92	0,98	1,10	-				
-0,15+ +0,10	7,40	8,00	8,02	7,16	6,22	7,14	6,06	2,83				
-0,10+ +0,074	20,40	22,20	22,80	22,00	21,92	21,54	19,94	7,47				
-0,074+ +0,053	39,70	32,64	29,66	26,14	24,98	23,14	22,60	16,60				
0,053	£0,76	35,76	39,30	42,84	45,86	47,00	50,00	73,10				
						l .		1				

Из этих данных видно, что по мере повышения температуры обработки количество тонкой фракции (270 меш) увеличивается. Так, например, если в необработанном концентрате фракция 270 меш составляет 30,76°/0, то обработанный при 240° концентрат содержит ее уже 73,10°/0 При наблюдении под микроскопом этой фракции при

большом увеличении замечается явление погасания частиц, т. е. подтверждается их кристаллический характер.

Таблица 5

Усл	овия актива	ции	C	остав а	ктив	иров	анно	го ко	онцен	трата	(тон	кая ф	ракц	(ви
оС с	концентрат щелочного раствора в 2/л NaOH	время в часах	SiOs	AlgO3	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiOg	MnO	CaO	MgO	NagO	K <sub>2</sub> O	ппп	H <sub>2</sub> O npn 115°C	сумма
90	350	25	40,76	29,70	3,55	0,35	0,03	2,17	сл.	13,98	5,02	3,27	0,51	99,33
160	350	10	38,85											99,45
220	350	10	37,30							17,27	10300012	\$100 CO.	10000000	100,04

В отдельных случаях путем водной декантации была выделена из общей массы активированного концентрата самая тонкая фракция. Химический состав ее приводится в таблице 5.

Результаты кристаллооптического анализа активированного концентрата и его легкой фракции приводятся в таблице 6.

#### Обсуждение результатов

На основании проведенных опытов установлено, что при щелочной обработке нефелиновый концентрат частично разлагается, в основном отщепляя SiO<sub>2</sub>. По мере повышения температуры, продолжительности процесса и концентрации щелочного раствора количество отщепленной SiO<sub>2</sub> в растворе повышается. В ходе процесса замечается незначительный переход Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в раствор. Так, из данных знализов фильтратов вытекает, что при обработке 200 г/л NаOH в течение 5 часов и 30° молярное отношение  $\frac{\text{SiO}_2}{\text{Ai}_2\text{O}_3}$  в растворе равняется 1,5, а при 350 г/л NaOH. 240° и 10 часов продолжительности —25,8. Надо отметить, что с повышением щелочности используемого раствора NaOH отношение SiO<sub>2</sub>: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в фильтрате понижается, что указывает на относительное повышение содержания Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Это говорит о более глубоком изменении нефелинового концентрата при обработке более концентрированной щелочью.

Рассматривая данные анализов фильтров трех серий опытов замечаем, что между переходными количествами SiO<sub>2</sub> и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в раствор существует определенная связь, которая при высоких температурах процесса становится вполне наглядной. По мере повышения температуры и продолжительности процесса повышается количество SiO<sub>2</sub> и несколько снижается количество Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. С повышением концентрации раствора NaOH количество переходящего SiO<sub>2</sub> продолжает заметно повышаться; наряду с этим начинает незначительно увеличиваться и переход Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в раствор. Количества SiO<sub>2</sub>, а также Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с повышением темпе-

1	Ус	ловия	активации		
m <b>2</b>	температу- ра °С	продолжн- тельность в часах	концентр. щелочного раствора в 2/л NaOH	Примечание	Результаты кристаллооптического анализа
1	240	5	350	Общая масса	Реакция взаимодействия неполная. Наряду с новообразованием имеется определенное количество исходного сырыя. Новообразование состоит из гидроалюмосиликата натрия в виде крупных кристаллов шестиугольного габитуса.
2	220	10	350	•	Количество новообразований мень- ше, чем в предыдущем. Кристал- лизация крупная; довольно часто встречаются монокристаллы.
3	200	10	350		Те же, что в пробе 2. Количество новообразования небольшое, но кристаллизация его крупная, в виде монокристалла первичного образования.
4	180	10	350		Отличается от предыдущих. Значи- тельно меньше количество ново- образований. Реакция взаимодей- ствия слабая.
5	160	10	350		Реакция взаимодействия слабая. Образование гидроалюмосиликата малое. Зерна мелкие, изредка крупные монокристаллы.
6	90	25	350		Реакция взаимодействия с образованием гидроалюмосиликата не заметна (возможно образованиемелких кристаллов).
7	160	10	350	Легкая фракция	Много новообразования в виде дис- персных кристаллов, пезначитель- ные остатки исходной породы.

ратуры процесса постепенно сближаются и в определенных случаях становятся почти одинаковыми. Это наглядно видно из приведенных рисунков 1 и 3.

Изучение осадков после обработки показало, что в нефелиновом концентрате содержание  $SiO_2$  уменьшается на  $5-8\,^{\circ}/_{\circ}$ , содержание же  $Al_2O_3$  увеличивается от 28.7 примерно до  $30\,^{\circ}/_{\circ}$ . Повышается также содержание щелочей. Причиной этого является некоторый недостаток щелочей в исходном концентрате, в котором молярное соотношение  $\frac{Na_2O+K_2O}{Al_2O_3} < 1$ . При обработке эта недостача восполняется. Кроме

этого, происходит переход калия из породы в раствор и замещение его натрием из взятого для обработки раствора NaOH. Остальные составные части нефелинового концентрата какому-либо заметному

<sup>\*</sup> Кристалоонтические исследования проведены старшим научным сотрудником ВАМП О. И. Аракелян.

изменению при обработке не подвергаются. Лишь только с уменьшением SIO₂ увеличивается количество связанной воды в активированном концентрате.

Наряду с изменением химического состава, в ходе процесса нефелиновый концентрат измельчается, осадок содержит новообразование типа гидрощелочного алюмосиликата (табл. 6).

Выделенная водной декантацией тонкая фракция почти целиком состоит из указанного гидроалюмосиликата. Согласно данным старшего научного сотрудника Аракелян, новообразование носит цеолитовый характер и имеет п = 1,49—1,50, что подтверждается термическими анализами: связанная вода из обработанного концентрата при нагревании удаляется постепенно (рис. 4 и 5). По мере повышения температу-

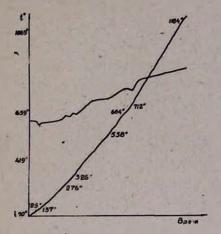


Рис. 4. Термограмма концентрата, активированного при 160° 350 г/л NaOH и продолжительности 10 ч.

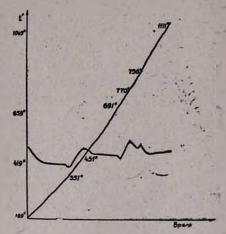


Рис. 5. Термограмма тонкой (легкой) фракции концентрата, активированного при 160° 350 г/л NaOH и продолжительности 10 ч.

ры процесса в тонкодисперсной части концентрата содержание SiO<sub>2</sub> уменьшается и при 220° составляющие окислы в нем имеют следующие молярные соотношения: 2,05 SiO<sub>2</sub>: 1,00 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 1,01(Na<sub>2</sub>O+K<sub>2</sub>O): :0,90 H<sub>2</sub>O<sub>3</sub> т. е. тонкодисперсная фракция имеет примерно следующий химический состав:

Одновременно из приведенных данных (табл. 5) следует, что соотношение  $\frac{\mathrm{Na_2O} + \mathrm{K_2O}}{\mathrm{Al_2O_3}}$  в тонкодисперсной фракции в среднем составляет 1,039, а  $\frac{\mathrm{Na_2O}}{\mathrm{K_2O}} \cong 10$ .

. Не обращая внимания на содержание К₂О в алюмосиликате (ввиду незначительности по сравнению с №30), состав гидрощелочного алюмосиликата можно принять примерно следующим:

По своему химическому составу и кристаллооптическим показателям это соединение более подходит к нефелин-гидрату I, синтезированному гидротермально из составных частей Баррером и Уайтом [9]. Образование данного щелочного алюмосиликата в условиях проведенных опытов можно отнести, главным образом, к разложению полевых шпатов (альбита), нефелина и, частично, к взаимодействию алюминатной молекулы с силикатом натрия в щелочном растворе. Таким образом, на наш взгляд, при обработке нефелинового концентрата раствором NaOH химические реакции протекают по следующей схеме: вначале разлагается альбит (полевой шпат), как более кислое соединение:

$$Na_{2}O \cdot Al_{2}O_{3} \cdot 6SiO_{2} + 8NaOH \rightarrow 4Na_{2}SiO_{3} + + Na_{2}O \cdot Al_{2}O_{3} \cdot 2SiO_{2} \cdot H_{2}O + 3H_{2}O$$
 (1)

Затем в реакцию вступает нефелин. Если исходить из современных представлений [10] о кристаллической ячейке нефелина  $Na_4Al_3[AlSi_5O_{18}]$  или, проще:  $2(Na_2O\cdot Al_2O_3\cdot 2.5SiO_2)$ , то

$$2(Na_{2}O \cdot Al_{2}O_{3} \cdot 2,5SiO_{2}) + 2NaOH + H_{2}O \rightarrow Na_{2}SiO_{3} + + 2(Na_{2}O \cdot Al_{2}O_{3} \cdot 2SiO_{2} \cdot H_{2}O)$$
 (2)

Незначительные переходы Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в раствор по всей вероятности можно отнести к процессам глубокого разложения алюмосиликата;

 $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2 + 12NaOH \rightarrow 6Na_2SiO_3 + 2NaAlO_2 + 6H_2O$ и особенно

$$2(Na_2O \cdot Al_2O_2 \cdot 2,5SiO_2) + 10NaOH \rightarrow 5Na_2SiO_3 + 4NaAlO_2 + 5H_2O$$
 (3)

Между силикатом и алюминатом натрия в растворе имеет место следующая реакция:

$$Na_{2}SiO_{3} + NaAlO_{2} \stackrel{NaOH}{=} Na_{2}O \cdot Al_{2}O_{3} \cdot 2SiO_{2} \cdot H_{2}O$$
(4)

При низких температурах, непродолжительности процесса и малых концентрациях щелочног ораствора преобладают реакции (1, 2 и 3). С повышением температуры, концентрации щелочного раствора и с увеличением продолжительности процесса имеет место также реакция (4). В тех случаях, когда повышение щелочности раствора происходит без повышения температуры и изменения других условий процесса, в растворе, повидимому, создаются условия, ускоряющие раз-

ложение гидрощелочного алюмосиликата или препятствующие реакции между Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> и NaAlO<sub>2</sub>.

Химический институт АН Армянской ССР Поступило 5 XI 1956

#### Մ. Գ. Մանվելյան, Ա. Գ. Սայագյան

## ՆԵՖԵԼԻՆԱՅԻՆ ԿՈՆՑԵՆՏՐԱՏԻ ՔԻՄԻԱԿԱՆ (ՀԻՄՆԱՅԻՆ) ԱԿՏԻՎԱՑՄԱՆ ԵՎ ԿՐԱՔԱՐԻ ՀԵՏ ՆՐԱ ԲՈՎՄԱՆ ՊՐՈՑԵՍԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ

Հաղորդում 1. Նեֆելինային կոնցենտրատի ճիմնային մշակման ուսումնասիրությունը։

#### UTPNPNPU

Նեֆելինային կոնցենտրատն ալյումինիումի օքսիդի ստացման հիմնական ելանյութերից մեկն էւ Արդյունաբերության մեջ այն ենթարկում են կոմպլեքսային մշակման կրաքարի հետ բովման և ապա ստանում նրա բաղադրիչ օգտակար մասերը (ալյումինիումի օքսիդը, հիմքերը և այլն)։ Բովման այդ պրոցեսը կատարվում է համեմատաբար բարձր ջերմաստիճանում, որը շիխտայի հալման, վառարանի ներսի չարվածքի փչացման և հաճախակի պարապուրդների պատճառ է դառնում։ Ստացված բովվածքը կլինկերանման է և պահանջում է հետագա մանրացում. համեմատաբար սածը են ալյումինիումի օքսիդի ու հիմքերի ելքերը։

Նջված Թերությունները վերացնելու և մինչև բովման պրոցեսը նեֆելինային կոնցենտրատի ակտիվացման ճանապարհ գտնելու նպատակով, ելնելով նեֆելինի ջիմիական հատկություններից ու ալյումասիլիկատների հետ կատարված աշխատանքներից, մենք առաջին անգամ կատարել ենք նեֆելինային կոնցենարատի և NaOH-ի զանազան խտության լուծույթների փոխադարձ ներգործության պրոցեսների մանրամասն ուսումնասիրությունը։ Որպես ուսումնասիրության առարկա ծառայել է Կիրովսկի (Կոլա թերակղզի) գործարանի նեֆելինային կոնցենտրատը։ Օգտագործել ենջ ջիմիապես մաջուր NaOH և Թորած ջուր։ Ուսումնասիրությունները կատարել ենք 30°-ից մինչև 240° ջերմաստիճաններում, 1-ից մինչև 40 ժամ աևողություններում։ Օգտագործվող հիմնային լուծույթների խտությունները հղել են 200, 250, 300, 350 գ/լ NaOH։ Բոլոր դեպքերում պինդ և հեդուկ ֆազերի հարարերությունը վերցրված է 1:3 (հեղուկը ծավալային միավորներով)։ Փորձերը կատարել ենջ տերմոստատում զետեղված ապակյա հատուկ կոլրաներում, պատվող ավտոկլավային բոմբերում, ինչպես Նաև մետաղյա ավտոկյավում, բոլոր դեպքերում՝ անընդհատ խառնելով։ Մշակված խառնուրդները ֆիլտրել ենք, ստացված ֆիլտրատները ենթարկել ջիմիական անալիզի։ Օգտագործվող նեֆելինային կոնցենտրատր, ինչպես նաև թորած ջրով հիմ բերից լվացված նստվացջը, ենթարկել ենք ջիմիական, միներալոգիական, Թերմիկ, ֆիզիկական և բյուրեղօպտիկական ուսում նասիրության։ Նյված պայմաններում նեֆելինային կոնցենարաար NaOH-ի լուծույթով ենթարկվում է մասնակի քայքայման, ըստ որում հիմնականում ֆիլտրատի մեջ է անցնում նրա SiO<sub>2</sub>-ի որոշ մասը. Գրո-Известия X, № 1-3

Պարզված է, որ հիմնային մշակումից նեֆելինային կոնցենտրատը փոխում է իր քիմիական կազմը. բավականին պակասում է SlO<sub>3</sub>-ի պարունակությունը, նշանակալից չափով ավելանում են կապված ջրի և մասամբ՝ Al<sub>3</sub>O<sub>3</sub>-ի պարունակությունները։ Օգտագործվող հիմնային լուծույթի Na<sub>3</sub>O-ը տեղակալում է կոնցենտրատի K<sub>3</sub>O-ը. ակտիվացման բարձր ջնրմատորձանի, մեծ տևողության և հիմնային լուծույթի խտության դեպքում տեղի է ունենում ընդհանուր հիմքի պարունակության որոշ ավելացում,

Ապացուցված է, որ մշակված ՆեֆելիՆային կոնցենարատը պարու-Նակում է Նորագոյացություն, հետևյալ մոտավոր բաղադրության հիդրոալյումասիլիկատ

Նրա քանակն ավելանում է պրոցեսի ջերմաստիճանի տևողության և օգտագործվող հիմնային լուծույթի խտության րարձրացման հետ։

Տվել ենջ պայմաններից կախված՝ Նեֆելինային կոնցենտրատի և հիմնային լուծույթի քիմիական ռեակցիաների հետևյալ հավանական սխե

$$Na_{9}O \cdot Al_{9}O_{8} \cdot 2SiO_{9} + 8NaOH \rightarrow 4Na_{9}SiO_{2} + + Na_{9}O \cdot Al_{9}O_{8} \cdot 2SiO_{9} \cdot H_{9}O + 3H_{9}O$$
 (1)

ատա որոււլ է ճայճայվել ջրֆրլիչը,

$$2(Na_{2}O \cdot Al_{2}O_{3} \cdot 2,5SiO_{2}) + 2NaOH + H_{2}O \rightarrow Na_{2}SiO_{3} + + 2(Na_{2}O \cdot Al_{2}O_{3} \cdot 2SiO_{2} \cdot H_{2}O)$$
(2)

Al<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-ի աննչան անցումը լուծույթի մեջ ամենայն հավանականու-Թյամր ալյումասիլիկատի խորը քայքայման պրոցեսների արդյունք է՝

$$Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2 + 12NaOH \rightarrow 6Na_2SiO_3 + 2NaAlO_2 + 6H_2O$$
 (3)

$$2(Na_9O \cdot Al_9O_8 \cdot 2,5SiO_9) + 10NaOH \rightarrow 5Na_5SiO_8 + 4NaAlO_9 + 5H_9O_9$$

Լուծույթ ի նատրիում ի սիլիկատի և ալյում ինատի միջև տեղի ունի հետևյալ ռեակցիան

$$Na_{2}SiO_{3} + NaAlO_{2} \stackrel{NaOH}{\longleftarrow} Na_{2}O \cdot Al_{3}O_{3} \cdot 2SiO_{2} \cdot H_{2}O$$
 (4)

 ցիաները։ Ջերմաստիձանի բարձրացման, պրոցեսի տետղության երկարաձգման ու հիմնային լուծույթի խաության մեծացման դեպքում ուժեղա-Նում է Նաև (4) ռեակցիան։

Այն թոլոր դեպքերում, երբ պրոցեսի ջերմաստիճանը և մնացած պայմանները հաստատուն են, հիմնային լուծույթի խտության բարձրացման հետ, հավանորեն, որոշ չափով մեծանում է հիդրոալյումասիլիկատի քայքայման արադությունը կամ լուծույթում ստեղծվում են Na<sub>2</sub>SiO<sub>2</sub>-ի և NaAlO<sub>2</sub>-ի փոխադարձ ներգործությունը դանդաղեցնող պայմաններ։

#### ЛИТЕРАТУРА

- 1. А. И. Беляев, Металлургия легких металлов, Москва, 1949.
- 2. Ф. И. Строков, А. Э. Азбикович и Р. Н. Маломед, Труды Гипх-в, Ленинград, 1936.
- 3. Ф. И. Строков, В. А. Мусяков, В. С. Волков, Труды Гипх-а, вып. 32, Ленинград— Москва, 1940.
- 4. H. A. Toponos, Легкие металлы, № 3, 36 (1935).
- 5. Н. М. Божанов, Нефелиновый цемент, Москва, 1946.
- 6. А. М. Гинстлинг н М. И. Муратова, ЖПХ 26, 640 (1953).
- 7. I. W. Mellor, A comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chem. v, V, p. 258, London, 1949.
- 8. E. Langgut, Z. prakt. Geol., 13, 80 (1905).
- 9. R. Barrer, I. Whete, J. Chem. Soc., 1952, 1565.
- 10. Н. В. Белов, Труды Ин-та кристаллографии АН СССР, вып. 10, стр. 7, 1954.