

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОВЕДЕНИЯ НЕФЕЛИНА ПРИ ОБРАБОТКЕ  
РАСТВОРОМ ЕДКОГО НАТРА ПРИ ПОВЫШЕННЫХ  
ТЕМПЕРАТУРАХМ. Г. МАНВЕЛЯН, А. К. НАДЖАРЯН, Р. Б. НИКОГОСЯН,  
К. Г. ГРИГОРЯН и Л. С. ВАРДАНЯН

Институт общей и неорганической химии АН Армянской ССР (Ереван)

Поступило 18 XI 1971

Изучено поведение нефелина при автоклавной обработке раствором NaOH в условиях натриевого варианта гидрощелочного способа переработки нефелиновых сиенитов на глинозем и другие продукты. Показано, что в начальной стадии процесса взаимодействие нефелина с раствором NaOH сводится к растворению небольшой части минерала, а по истечении определенного промежутка времени и в результате изменения состава раствора происходит также образование кристаллов основного содалита  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 0,5\text{NaOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

Рис. 2, табл. 3, библиографические ссылки 7.

В связи с предстоящей промышленной переработкой в республике тежсарских нефелиновых сиенитов на глинозем и другие продукты гидрощелочным способом [1], изучение поведения нефелина при автоклавной обработке щелочными растворами в условиях указанного способа представляет не только теоретический интерес, но и имеет большое практическое значение.

Ранее было показано [2], что при обработке нефелина раствором NaOH при  $260^\circ$  в течение 15 мин. образуется изотропный гидроалюмосиликат натрия примерного состава  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 1,3\text{H}_2\text{O}$ . Температура опыта в автоклаве достигалась за 1 час, и полученные данные характеризовали процесс после истечения этого промежутка времени.

Для выявления поведения нефелина в начальных стадиях автоклавной обработки в условиях натриевого варианта гидрощелочного способа переработки нефелиновых сиенитов в настоящей работе изучалось преобразование минерала при обработке раствором едкого натра концентрации 234 г/л  $\text{Na}_2\text{O}$  при  $220$ ,  $240$  и  $260^\circ$ , продолжительностью 5—60 мин. и отношении Ж:Т=3. Перед использованием нефелин очищался от примесей других минералов и измельчался до размеров зерен около 100—200 мк. Рентгенометрические данные и состав исходного нефелина приводятся соответственно в табл. 2 и 3. Показатель преломления нефелина:  $n_o = 1,545$ ;  $n_e = 1,537$ ;  $n_o - n_e = 0,008$ . Опыты проводились в автоклаве из нержавеющей стали емкостью 100 мл, вращавшемся со скоростью 49 об/мин в термостате с жидким теплоносителем. Заданная тем-

пература автоклавной пульпы достигалась примерно за 5 мин. и поддерживалась постоянной с точностью до  $\pm 1^\circ$ . После окончания опыта готовая пульпа фильтровалась при  $70-80^\circ$ . Полученный раствор подвергался химическому анализу, а твердый продукт после промывки теплой дистиллированной водой и высушивания при  $105^\circ$  исследовался под микроскопом. Изучение показало, что большинство полученных твердых продуктов состоит из смеси частиц непрореагировавшего нефелина и небольшого количества новообразованной фазы. Указанные две фазы разделялись методом отмучивания [3] и далее практически в чистом виде подвергались рентгенометрическому и химическому анализам.

Таблица 1

Результаты автоклавной обработки нефелина раствором едкого натра концентрации 234 г/л  $\text{Na}_2\text{O}$  при  $220^\circ$  в течение 5–60 мин. и исходном отношении Ж:Т=3

Температура опыта, $^\circ\text{C}$	Продолжительность опыта, мин	Степень превращения нефелина	Состав раствора после опыта, г/л				Мольное отношение $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3$ в растворе после опыта
			$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{K}_2\text{O}$	$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	
220	5	4,8	238,8	1,51	8,19	5,92	2,35
220	10	5,1	237,4	1,60	8,32	6,25	2,25
220	15	5,3	239,1	1,88	8,42	6,46	2,21
220	25	7,4	238,6	1,81	10,46	6,38	2,76
220	35	9,2	241,2	1,95	10,25	5,95	2,92
220	60	10,1	238,0	2,01	10,15	5,86	2,94

Полученные экспериментальные результаты показали, что в изученных условиях щелочной обработки во взаимодействие с раствором входит лишь небольшая часть исходного минерала. При  $220^\circ$  в течение первых 15 мин. обработки мольное отношение  $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3$  в растворе (табл. 1) практически совпадает с мольным отношением этих окислов в нефелине. Исследование показало, что полученные твердые продукты состоят только из зерен нефелина, который по своим кристаллооптическим свойствам, рентгенометрической характеристике и составу идентичен исходному минералу. Эти данные свидетельствуют о том, что в течение указанных 15 мин. обработки взаимодействие щелочного раствора с нефелином сводится к растворению небольшой части минерала.

Увеличение времени щелочной обработки нефелина от 15 до 60 мин. приводит к некоторому увеличению степени превращения минерала. Мольное отношение  $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3$  в растворе в указанный период обработки несколько больше, чем в нефелине, что свидетельствует об образовании новой труднорастворимой в этих условиях фазы с несколько меньшим мольным отношением указанных окислов, чем в исходном нефелине. Эти данные подтвердились результатами исследования полученных твердых продуктов. Под микроскопом в них было обнаружено около 10%

округлых кристаллов новообразованной изотропной фазы величиной около 3—15 мк и с показателем преломления  $n=1,487$ . Расчет дебаеграммы и химический анализ выделенного новообразования (рис. 1) показали, что оно представляет собой основной содалит состава  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 0,5\text{NaOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$  [4,5] с параметром элементарной ячейки объемноцентрированной кубической решетки  $a=8,887 \text{ \AA}$ . Нефелин, составляющий основную массу полученных твердых продуктов, представлен несколько разъеденными, но прозрачными зернами с исходными оптическими свойствами [6].

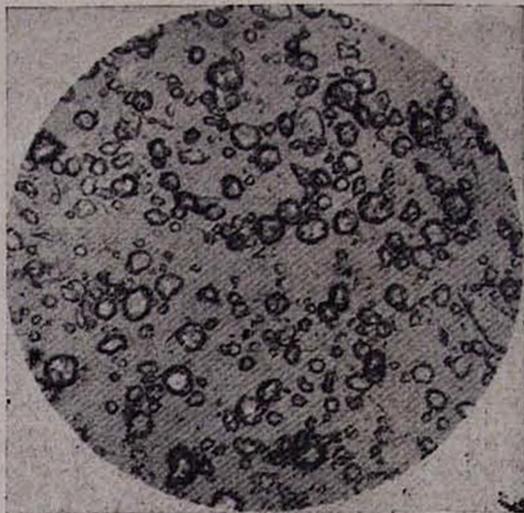


Рис. 1. Новообразованный основной содалит  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 0,5\text{NaOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ; при одном никеле. Ув. в 300 раз.

Экспериментальные данные, полученные при щелочной обработке нефелина при 240 и 260° показали, что он ведет себя также как и при 220°. При 240 и 260° и на начальных стадиях процесса твердый продукт представлен зернами непрореагировавшего нефелина и только по истечении примерно 10—15 мин. обработки появляются кристаллы основного содалита, содержание которого в твердом продукте несколько увеличивается с увеличением продолжительности процесса, однако после 60 мин. обработки не превышает 10%. Остальная часть твердого продукта представлена в различной степени разъеденными, прозрачными зернами нефелина (рис. 2). Рентгенометрическое исследование (табл. 2) и химический анализ (табл. 3) показали, что зерна нефелина, оставшиеся после щелочной обработки в течение 60 мин., при изученных температурах практически имеют исходный состав, а дебаеграммы их идентичны дебаеграмме исходного нефелина [7].

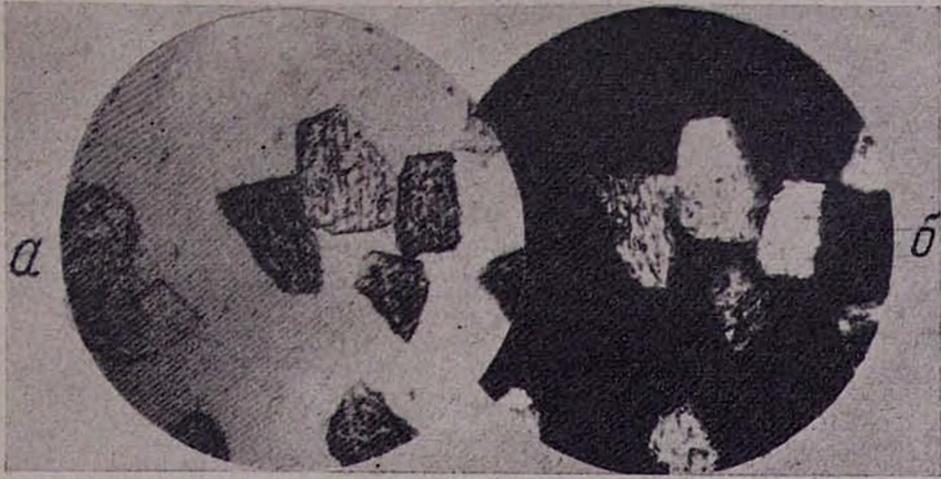


Рис. 2. Зерна нефелина после щелочной обработки при 240° в течение 60 мин; а — при одном никеле; б — никели скрещены. Ув. в 135 раз.

Таблица 2

Данные расчета дебаеграммы нефелина до и после щелочной обработки

№ линий	До щелочной обработки		После щелочной обработки при 220° в течение 60 мин		После щелочной обработки при 260° в течение 60 мин		№ линий	До щелочной обработки		После щелочной обработки при 220° в течение 60 мин		После щелочной обработки при 260° в течение 60 мин	
	J	d/n	J	d/n	J	d/n		J	d/n	J	d/n	J	d/n
	1	8	4,200	9	4,170	7		4,178	22	2	1,603	1	1,600
2	8	3,839	9	3,842	8	3,840	23	5	1,564	6	1,563	6	1,564
3	9	3,254	8	3,260	8	3,260	24	2	1,528	1	1,526	1	1,527
4	10	3,001	10	3,004	10	3,005	25	2	1,471	1	1,470	1	1,475
5	5	2,875	6	2,881	5	2,872	26	1	1,455	1	1,457	1	1,433
6	5	2,578	4	2,577	4	2,580	27	3	1,426	2	1,430	2	1,421
7	2	2,495	3	2,495	2	2,489	28	1	1,393	1	1,395	1	1,397
8	2	2,393	2	2,399	2	2,391	29	5	1,385	5	1,386	4	1,386
9	6	2,342	6	2,345	6	2,344	30	3	1,372	2	1,373	2	1,373
10	4	2,303	4	2,304	3	2,306	31	2	1,347	1	1,346	1	1,347
11	1	2,169	1	2,155	1	2,165	32	2	1,315	1	1,315	1	1,318
12	2	2,121	1	2,127	1	2,128	33	3	1,280	3	1,280	3	1,283
13	3	2,089	3	2,092	2	2,086	34	1	1,270	1	1,269	1	1,270
14	2	1,977	1	1,978	1	1,982	35	3	1,257	2	1,258	2	1,258
15	3	1,926	3	1,927	2	1,930	36	1	1,240	1	1,237	—	—
16	2	1,886	2	1,889	1	1,891	37	2	1,225	1	1,221	1	1,221
17	4	1,793	3	1,792	2	1,796	38	3	1,206	2	1,207	2	1,207
18	1	1,760	1	1,760	1	1,768	39	4	1,187	3	1,187	2	1,189
19	2	1,694	1	1,696	2	1,696	40	1	1,156	1	1,155	1	1,157
20	1	1,637	1	1,637	1	1,638	41	3	1,142	2	1,141	2	1,144
21	3	1,620	2	1,617	2	1,617	42	2	1,132	1	1,132	1	1,133

Таблица 3

## Химический состав нефелина до и после щелочной обработки

Образцы нефелина	Химический состав, %										Мол. состав при $Al_2O_3=1$	
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	ппп	SiO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> O+K <sub>2</sub> O
											Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Исходный	42,85	32,06	1,86	0,27	0,75	0,38	14,51	7,00	0,28	0,24	2,27	0,98
После щелочной обработки при 220° в течение 60 мин.	42,01	32,67	1,91	0,30	0,48	0,23	15,06	6,53	0,25	0,21	2,18	0,98
После щелочной обработки при 240° в течение 60 мин.	41,85	32,92	2,00	0,25	0,56	0,40	14,88	6,96	0,30	0,28	2,15	0,97
После щелочной обработки при 260° в течение 60 мин.	41,94	33,10	1,76	0,28	0,49	0,36	14,92	6,34	0,31	0,26	2,14	0,97

Таким образом, полученные экспериментальные результаты показывают, что в изученных условиях щелочной обработки нефелина имеют место следующие два основных процесса. В начальных стадиях взаимодействия нефелина с раствором едкого натра происходит растворение небольшой части минерала. По истечении определенного промежутка времени и в результате изменения состава раствора одновременно с процессом растворения нефелина происходит кристаллизация менее растворимого в этих условиях основного содалита  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 0,5\text{NaOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

220—260°-ՈՒՄ ԿԾՈՒ ՆԱՏՐՈՆԻ ԼՈՒԾՈՒՅԹՈՎ ՄՇԱԿԵԼՈՒ ՊԱՅՄԱՆՆԵՐՈՒՄ  
ՆՑՑԵԼԻՆԻ ՎԱՐՔԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆ

Մ. Գ. ՄԱՆՎԵԼՅԱՆ, Ա. Կ. ՆԱՋԱՐՅԱՆ, Ր. Բ. ՆԻԿՈՂՈՍՅԱՆ,  
Կ. Գ. ԴՐԻԳՈՐՅԱՆ և Լ. Ս. ՎԱՐԴԱՆՅԱՆ

Ուսումնասիրված է նեֆելինային սիենիտների հիմնական միներալներից մեկի՝ նեֆելինի վարքը հիմքային լուծույթով ավտոկլավային պայմաններում մշակելիս: Օդտադործված լուծույթի բաղադրությունն է՝ 234գ/լ  $\text{Na}_2\text{O}$ : Փորձերը կատարված են 220—260°-ում, 5—10 րոպե տևողությամբ, հեղուկ և պինդ ֆազերի հարաբերությունը հավասար է 3-ի:

Ստացված արգասիքների ռենգենաչափական, բյուրեղաօպտիկական և քիմիական անալիզները ցույց տվեցին, որ հետազոտված պայմաններում մշակելիս հիմքային լուծույթի հետ փոխազդում է վերցված նեֆելինի մոտավորապես 8—10%-ը, ընդ որում պրոցեսի սկզբնական շրջանում տեղի է ունենում միներալի որոշ քանակի լուծում, իսկ աչնուհետև, երբ փոխվում է լուծույթի բաղադրությունը, տեղի է ունենում բյուրեղական հիմքային սողալիտի առաջացում:

A STUDY OF NaOH TREATMENT OF NEPHELINE SEYENITES  
AT ELEVATED TEMPERATURES

M. G. MANVELIAN, A. K. NAJARIAN, R. B. NIKOGHOSSIAN,  
K. T. GRIGORIAN and L. S. VARDANIAN

The results of studies of NaOH treatment of nepheline seyenite in autoclave have been given. It has been shown that in the first stage of the treatment the solution of some part of the mineral occurs and formation of basic sodalite also takes place.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. М. Г. Манвелян, Химия и технология глинозема (Тр. Всесоюз. совещ., 1960 г.), Ереван, 1964, стр. 31.
2. М. Г. Манвелян, А. К. Наджарян, С. А. Бабаян, М. С. Аревшатын, Химия и технология глинозема (Тр. Всесоюз. совещ., 1960 г.), Ереван, 1964, стр. 163.

3. И. А. Преображенский, С. Г. Саркисян, Минералы осадочных пород, Гостоптехиздат, М., 1954, стр. 37.
4. Р. М. Баррер, Е. Уайт, Сб. «Физическая химия силикатов», Изд. ИЛ, М., 1956, стр. 156.
5. R. M. Barrer, J. W. Baynham, F. W. Bulltude, W. M. Meir, J. Chem. Soc., 1959, 195.
6. А. Н. Винчелл, В. Г. Винчелл, Оптическая минералогия, Изд. ИЛ, М., 1953, стр. 243.
7. В. И. Михеев, Рентгенометрический определитель минералов, Госгеолтехиздат, М., 1957, стр. 649.