

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 661.3+541.8+553.6

ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИЙ НАТРИЕВОЙ И КАЛИЕВОЙ
 ЩЕЛОЧЕЙ В ИСХОДНОМ РАСТВОРЕ НА СОСТАВ КОНЦЕНТРАТА
 ПРИ ГИДРОЩЕЛОЧНОЙ ПЕРЕРАБОТКЕ НЕФЕЛИНОВОГО
 СИЕНИТА

М. Г. МАНВЕЛЯН, А. К. НАДЖАРЯН и М. Х. РОСТОМБЕКЯН

Институт общей и неорганической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 6 I 1976

Приводятся результаты исследования влияния некоторых изменений концентраций натриевой и калиевой щелочей в исходном растворе на фазовый и химический составы концентратов, получающихся при гидрощелочной переработке нефелинового сиенита.

Установлены пределы изменения содержаний указанных щелочей в исходном растворе, при которых получается качественный концентрат практически постоянного химического состава.

Табл. 3, библиограф. ссылки 7.

По технологии комплексной переработки тежсарских нефелиновых сиенитов на глинозем и другие продукты гидрощелочным методом предусмотрена автоклавная обработка породы обратным калий-натриевым раствором [1].

В связи с тем, что в промышленных условиях переработки нефелиновых сиенитов возможны некоторые колебания содержания натриевой и калиевой щелочей в обратном растворе и исходной породе [2], возникла необходимость изучить влияние некоторого изменения содержания этих щелочей в исходном растворе или пульпе на фазовый и химический составы получающегося концентрата.

В исходном растворе изменяли содержание натриевой и калиевой щелочей в интервале, указанном в табл. 1.

При этом удельные веса исходных растворов изменялись в небольших пределах от 1,2792 до 1,2870 г/см³.

В опытах использован нефелиновый сиенит Тежсарского месторождения Арм. ССР, измельченный до полного прохождения через сито 140 мк состава (вес. %): SiO₂—54,11, TiO₂—0,49, Al₂O₃—21,27, Fe₂O₃—3,75, MnO—0,13, MgO—1,25, CaO—3,53, Na₂O—6,04, K₂O—7,74, п. п. п.—1,39.

Калий-натриевые растворы нужных концентраций были приготовлены растворением в дистиллированной воде необходимых количеств NaOH (х. ч.), KOH (ч.) и $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (ч. д. а.). Состав щелочных растворов определяли весовым методом.

Таблица 1

Результаты обработки тежарского нефелинового сиенита калий-натриевыми растворами различных концентраций при 210° , отношении Ж:Т=3, содержании SiO_2 15 г/л, продолжительности 105 мин.

№ опыта	Содержание щелочей				Содержание SiO_2 и Al_2O_3 в растворе после опыта, г/л	Количество SiO_2 и Al_2O_3 , извлеченных из породы в раствор, % от их исходных количеств	Количество непрореагировавшей части породы (без нефелина), вес. % от ее исходного веса		
	в исходном растворе, г/л		в исходной пульпе, вес. %						
1	76,19	211,08	5,95	14,24	110,55	2,30	44,91	2,53	12,70
2	82,71	204,07	6,33	13,83	110,66	2,20	45,16	2,42	13,13
3	88,26	197,51	6,66	13,45	114,12	2,60	45,53	2,87	12,43
4	94,40	208,68	7,02	14,10	115,80	2,46	45,72	2,72	12,10
5	94,27	191,44	7,01	13,10	115,23	2,39	45,38	2,63	11,97
6	95,66	190,71	7,09	13,06	116,31	2,52	45,88	2,77	12,04
7	99,12	187,21	7,29	12,85	117,23	2,48	45,89	2,73	11,80
8	104,02	180,53	7,58	12,46	117,79	2,65	45,82	2,92	11,85
9	111,10	190,71	7,99	13,06	118,30	2,50	45,97	2,75	11,91
10	105,87	178,84	7,69	12,36	116,68	2,41	45,99	2,66	12,09
11	114,71	169,17	8,20	11,80	117,28	2,22	46,58	2,44	11,34
12	117,96	165,43	8,39	11,58	117,49	2,90	46,62	3,19	10,25

Таблица 2

Состав концентратов, полученных при обработке тежарского нефелинового сиенита калий-натриевыми растворами различных концентраций при 240° , продолжительности 105 мин. и отношении Ж:Т=3

№ опыта	Химический состав, вес. %										Мол. состав		
	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MnO	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	п. п. н.	SiO_2	$\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$	H_2O
											Al_2O_3	Al_2O_3	Al_2O_3
1	38,08	0,42	26,80	4,20	0,11	0,65	3,99	3,47	20,25	1,78	2,42	1,03	0,38
2	37,85	0,43	26,59	4,41	0,15	0,32	3,99	3,54	20,18	2,10	2,42	1,04	0,45
3	37,69	0,50	26,49	4,25	0,11	0,45	3,92	3,65	20,48	2,08	2,42	1,03	0,44
4	37,55	0,46	26,84	4,52	0,14	0,43	3,99	3,71	20,12	2,05	2,38	1,04	0,43
5	37,90	0,40	26,75	4,13	0,16	0,60	3,99	3,97	19,78	2,08	2,41	1,05	0,44
6	37,76	0,40	26,85	4,00	0,10	0,76	3,99	3,93	19,42	2,32	2,39	1,03	0,49
7	37,65	0,48	27,05	4,37	0,12	0,67	4,13	4,15	19,10	2,27	2,37	1,02	0,47
8	37,73	0,40	27,13	4,02	0,10	0,62	3,99	4,74	18,52	2,14	2,36	1,03	0,45
9	37,61	0,41	26,89	4,41	0,16	0,43	3,99	5,61	18,14	2,31	2,38	1,07	0,49
10	37,63	0,50	26,97	4,43	0,13	0,43	4,13	5,88	17,63	2,53	2,37	1,07	0,53
11	37,53	0,42	26,99	4,41	0,12	0,32	3,92	6,86	17,21	2,39	2,36	1,11	0,50
12	37,21	0,40	27,22	4,03	0,14	0,60	4,13	7,20	16,45	2,63	2,32	1,09	0,55

Щелочную обработку породы и подготовку полученных концентратов для исследования проводили по [3]. В табл. 1 и 2 приводятся условия щелочной обработки нефелинового сиенита и результаты химическо-

го анализа получающихся щелочно-кремнеземистых растворов и концентратов. Из табл. 1 видно, что происходит переход в раствор около 45—46 вес. % SiO_2 нефелинового сиенита и образуются концентраты практически одинаковых химических составов, в которых молярные отношения $(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}) : \text{Al}_2\text{O}_3 \approx 1$; $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3 \approx 2,4$. По данным фазового анализа, в них присутствует около 10—13 вес. % непрореагировавших минералов породы без учета непрореагировавшего нефелина. Эти результаты показывают пределы изменения содержания натриевой и калиевой щелочей в исходном растворе и пульпе, позволяющие получить качественный концентрат практически постоянного химического состава.

Дальнейшее изменение содержания щелочей в исходном растворе, как видно из таблиц, приводит к изменению химического состава концентрата.

Кристаллооптическое и рентгенометрическое исследования полученных концентратов с постоянным химическим составом показали, что по своему качественному фазовому составу они практически идентичны между собой. Основную часть концентратов составляет новообразованный калисилит: $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ [4,5], представленный удлиненными кристаллами длиной 5—20 мк. Кристаллы проявляют слабое двупреломление, средний показатель преломления $n = 1,531$. На рентгенограммах (табл. 3) фракций новообразований, выделенных из полученных концентратов, выявлено наличие всех линий гидротермального калисилита [5,6].

В значительно меньшем количестве в концентратах присутствует другая новообразованная фаза, представленная бесформенными агрегатами зерен величиной 3—20 мк и со средним показателем преломления $n = 1,499$. На рентгенограммах (табл. 3) наряду с линиями калисилита проявляется ряд линий этой новой фазы с межплоскостными расстояниями $d/n = 4,726$; 3,655; 3,252; 2,751; 2,464; 2,124 Å и др. Сравнение полученных рентгенометрических характеристик и показателя преломления указанной новообразованной фазы с соответствующими данными, полученными нами ранее [5], показало, что эта фаза представляет собой гидроалюмосиликат натрия состава, близкого к $1,2\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2,3\text{SiO}_2 \cdot 1,2\text{H}_2\text{O}$.

Кроме указанных новообразованных фаз, в концентратах при микроскопическом исследовании обнаружено также небольшое количество непрореагировавших минералов породы [2], представленных в основном темноцветными минералами, нефелином и незначительным количеством полевых шпатов. Количество непрореагировавших минералов в концентратах практически не уменьшается при увеличении продолжительности процесса до 150 мин. при применении растворов опытов 4—12.

При применении растворов опытов 1—3 в аналогичных условиях количество непрореагировавших минералов уменьшается лишь незначительно (до 2—3%). Это обусловлено тем, что в изученных условиях ще-

лочной обработки темноцветные минералы и нефелин почти не подвергаются изменениям.

Таблица 3

Расчет рентгенограмм порошка фракций новообразований, выделенных из концентратов некоторых опытов

№ о п ы т а									
1		4		6		10		12	
J	d/n	J	d/n	J	d/n	J	d/n	J	d/n
3	4,740	3	4,768	3	4,780	3	4,645	4	4,726
6	4,350	6	4,354	3	4,335	5	4,362	6	4,345
8	3,965	8	3,956	7	3,962	8	3,960	8	3,948
1ш	3,695	2ш	3,698	2ш	3,670	2ш	3,670	1ш	3,655
2	3,270	4	3,258	6	3,430	4	3,260	4	3,252
10	3,103	10	3,108	10	3,101	10	3,111	10	3,108
1	2,776	1	2,772	5	2,841	2	2,757	2	2,751
9	2,570	9	2,570	9	2,568	9	2,569	9	2,566
1	2,465	2	2,461	2	2,475	2	2,465	4	2,464
3	2,424	3	2,427	3	2,422	3	2,433	4	2,422
5	2,217	5	2,217	6	2,216	4	2,258	4	2,211
5	2,167	5	2,169	6	2,164	5	2,165	6	2,161
						1	2,133	1	2,124
2	1,985	3	1,983	2	1,979	3	1,983	3	1,980
		1	1,950	1	1,950			1	1,921
2	1,765	2	1,767	2	1,764	2	1,768	2	1,766
		1	1,725	1	1,734	1	1,725	1	1,721
4	1,658	2	1,659	4	1,657	4	1,645	4	1,657
1	1,641	1	1,643	1	1,641				
4	1,619	4	1,619	4	1,618	5	1,619	4	1,618
6	1,573	5	1,573	5	1,573	6	1,572	6	1,571
2	1,556	2	1,556	2	1,555	1	1,559	2	1,555
		1	1,514	1	1,515	1	1,513	1	1,513
6	1,489	6	1,489	6	1,488	6	1,489	6	1,488
3	1,459	2	1,475	2	1,456	3	1,459	2	1,457
1	1,423	1	1,426	1	1,423	1	1,421	1	1,420
3	1,372	3	1,372	3	1,372	2	1,372	3	1,371
1	1,357	1	1,353	1	1,355	1	1,356	2	1,352
2	1,334	3	1,333	2	1,334	2	1,334	2	1,335
1	1,315	1	1,313	1	1,313	1	1,313	2	1,311
3	1,289	4	1,288	3	1,289	3	1,290	4	1,289
5	1,254	5	1,264	5	1,262	4	1,264	5	1,264
4	1,229	4	1,229	4	1,227	3	1,229	4	1,211
4	1,212	4	1,212	4	1,211	4	1,212	4	1,210
6	1,192	5	1,192	5	1,191	5	1,192	5	1,191
2	1,141	3	1,140	2	1,139	3	1,141	3	1,139
		2	1,110	1	1,109	3	1,110	2	1,110
		3	1,082	3	1,083	3	1,083	3	1,082
1	1,076	1	1,076	1	1,076	2	1,077	1	1,076
1	1,057	2	1,058	2	1,056	2	1,058	2	1,057
		1	1,044	1	1,043	1	1,044	1	1,044
3	1,040	4	1,039	3	1,039	3	1,039	3	1,039

При увеличении содержания Na_2O в исходном растворе примерно от 99 до 118 г/л или в пульпе от 7,3 до 8,4 вес. % происходит увеличение количества новообразованного гидроалюмосиликата натрия в концентратах, что обнаруживается под микроскопом, а также видно по увеличению относительной интенсивности почернения линий указанной фазы на рентгенограммах (табл. 3). Одновременно с этим на рентгенограммах

наблюдается также небольшое омещение линий калисилита при больших углах отражения, однако без других заметных изменений дифракционной картины калисилита. Очевидно, это обусловлено изоморфным замещением некоторой части K^+ на Na^+ в структуре калисилита [7].

Увеличение содержания натриевой щелочи в исходном растворе или пыле в изученных пределах приводит также к увеличению гранулометрического состава концентратов в результате увеличения размеров кристаллов от 5—10 (оп. 1) до 10—20 мк (оп. 12). Это в свою очередь приводит к значительному увеличению скорости фильтрации готовой автоклавной пыли и промывки концентрата.

ՍԿՋԲՆԱԿԱՆ ԼՈՒՄՈՒՅԹՈՒՄ ՆԱՏՐԻՈՒՄԱԿԱՆ ԵՎ ԿԱԼԻՈՒՄԱԿԱՆ
ՀԻՄՔՆԵՐԻ ԿՈՆՑԵՆՏՐԱՑԻԱՆԵՐԻ ԱՋԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ՆԵՖԵԼԻՆԱՅԻՆ
ՍԻՆԵԻՏԻ ՀԻԴՐՈԶԻՄՆԱՅԻՆ ՄՇԱԿՄԱՆ ԺԱՄԱՆԱԿ
ՍՏԱՑՎՈՂ ԿՈՆՑԵՆՏՐԱՑԻ ԲԱՂԱԴՐՈՒԹՅԱՆ ՎՐԱ

Մ. Գ. ՄԱՆՎԵԼՅԱՆ, Ա. Կ. ՆԱԶԱՐՅԱՆ և Մ. Խ. ՌՈՍՏՈՄԵԿՅԱՆ

Բյուրեղագիտական, ռենտգենաչափական և քիմիական անալիզի մեթոդներով ուսումնասիրված է նեֆելինային սինեիտի հիդրոքիմիական մշակման ժամանակ ստացված կոնցենտրատի ֆազային և քիմիական բաղադրությունների կախվածությունը սկզբնական լուծույթում նատրիումական և կալիումական հիմքերի կոնցենտրացիայից:

Ապացուցված է, որ նշված հիմքերի կոնցենտրացիաների փոփոխությունների որոշակի սահմաններում ստացվում է որակյալ կոնցենտրատ, որի բաղադրությունը գործնականորեն հաստատուն է: Ապացուցված է նաև, որ ստացված կոնցենտրացիաների հիմնական բաղկացուցիչ մասը ներկայացված է նորագույն կալիսիլիտով $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ և նատրիումի հիդրոալյուսինիդով $1.2Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2.3SiO_2 \cdot 1.2H_2O$: Կոնցենտրատներում փոքր քանակով առկա են նաև չոեակցված ապար կազմող միներալներ:

INFLUENCE OF SODIUM AND POTASSIUM HYDROXIDE CONCENTRATION IN THE INITIAL SOLUTION ON THE COMPOSITION OF THE CONCENTRATE OBTAINED DURING ALKALINE TREATMENT OF NEPHELINE SEYENITE

M. G. MANVELIAN, A. K. NAJARIAN and M. Kh. ROSTOMBEKIAN

Investigations have been carried out to find the dependence of phase and chemical composition of the concentrates formed during a hydrochemical treatment of nepheline seyenite on sodium and potassium hydroxide concentration in the initial solution. It was established that within certain limits changes in the concentration of the alkalis mentioned above a qualified concentrate was obtained whose composition was practically maintained constant.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. М. Г. Манвелян, С. А. Асатрян, Р. У. Погосян, С. М. Тер-Захарян, Тр. Всесоюзн. совещания 1960, Ереван, 1964, стр. 177.
2. Г. П. Багдасарян, Б. М. Меликсетян, Изв. АН СССР, сер. геолог., № 11, 82 (1966)
3. М. Г. Манвелян, А. К. Наджарян, Изв. АН Арм. ССР, ХН, 16, 589 (1963).
4. А. Н. Винчелл, Г. Винчелл, Оптические свойства искусственных минералов, Изд. «Мир», М., 1967, стр. 285.
5. М. Г. Манвелян, А. К. Наджарян, Тр. Всесоюзн. совещания 1960, Ереван, 1964, стр. 163.
6. R. M. Barrer, S. W. Baynham, J. Chem. Soc., 1956, 2682.
7. У. А. Дир, Р. А. Хаун, Дж. Зусман, Породообразующие минералы, т. 4, Изд. «Мир», М., 1966, стр. 282.