ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես **54, №1–2, 2001** Химический журнал Армении

УДК 553.492.4.004.14

О ПЕРСПЕКТИВНЫХ НАПРАВЛЕНИЯХ ПРАКТИЧЕСКОГО ПРИМЕНЕНИЯ НЕФЕЛИНОВЫХ И ПСЕВДОЛЕЙЦИТОВЫХ СИЕНИТОВ АРМЕНИИ

А. А. ХАНАМИРОВА

Институт общей и неорганической химии
им. М.Г.Манвеляна НАН Республики Армения, Ереван

Поступило 9 X 1998

В Армении имеется богатейшее Тежсарское месторождение высокоглиноземистого сырья – нефелиновых и псевдолейцитовых сиенитов, которое признано уникальным по составу и структуре слагающих его пород и по морфологическим особенностям [1,2]. Для этих пород академиком М.Г.Манвеляном был разработан оригинальный способ комплексной переработки, после чего месторождение было разведано в качестве сырьевой базы Разданского горно-химического комбината. При переработке тежсарских пород Армения в течение многих десятилетий могла бы производить ценнейшие материалы – глинозем, различные силикатные и щелочные продукты, если бы в 1978 г. не было принято решение “о нецелесообразности” завершения строительства комбината. В условиях “рыночной экономики” восстановить в Армении производство перечисленных продуктов по способу Манвеляна является трудно разрешимой задачей, но около 2 *млрд. т* уникальных нефелиновых пород – это национальное достояние Республики и оно заслуживает значительно большего внимания, чем ему до сих пор уделялось.

Нефелиновые и псевдолейцитовые породы Тежсара состоят в основном из калиевых и натриевых алюмосиликатов (ортоклаза и микроклина $K_2O{\cdot}Al_2O_3{\cdot}6SiO_2$, лейцита $K_2O{\cdot}Al_2O_3{\cdot}4SiO_2$, альбита $Na_2O{\cdot}Al_2O_3{\cdot}6SiO_2$, нефелина $Na_2O{\cdot}Al_2O_3{\cdot}2SiO_2$). По составу они напоминают полевые шпаты, но имеют ряд своеобразных особенностей: повышенное содержание калиевой щелочи, легкая разлагаемость слабыми кислотами с выделением кремнезема в виде золя, способность к обменным реакциям при спекании

или сплавлении с различными реактивами, усваиваемость кислыми почвами.

Химический состав и свойства нефелиновых и псевдолейцитовых сиенитов Армении определяют многообразие отраслей, в которых они могут быть успешно и экономично использованы без сложной предварительной обработки или после обычной мокрой магнитной сепарации (керамическая, стекольная, кожевенная, резинотехническая, бумажная, текстильная, деревообрабатывающая, основная химическая, агрохимическая и др.).

Из ставших традиционными в мировой практике областей применения нефелиновых и псевдолейцитовых пород остановимся на четырех, которые могут представлять интерес для современной Армении.

1. Керамическая и стекольная промышленность

Нефелиновые и псевдолейцитовые сиениты Тежсара представляют собой удачное сочетание керамико- и стеклообразующих оксидов, их составы близки к составам различных керамических и стекольных изделий (табл.) [3-5].

Таблица

Сравнение химических составов нефелиновых и псевдолейцитовых сиенитов Армении и некоторых керамических и стекольных изделий

Вид сырья или изделия	Химический состав, масс.%					
	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	Na_2O	K_2O	$CaO+MgO$
Нефелиновый сиенит	54,4	22,4	4,0	4,3	8,6	3,5
Псевдолейцитовый сиенит	55,1	22,2	3,6	1,2	11,5	3,3
Фарфор для высоковольтных изоляторов	70,0	22,0	—	6,5		1,0
Глазурь для фарфора	75,0	15,0	—	—	10,0	—
Фаянс магнезиальный	45,1	15,8	0,7	0,6		37,3
Бутылочное стекло	60,2	14,9	—	—	9,1	13,3
Шоттовское стекло	39,6	20,0	—	—	10,0	—

Как видно, фарфор, фаянс, глазурь, стекло могут быть получены одним процессом обжига шихты, состоящей из 50-90 масс.% нефелинового или псевдолейцитового сиенита и недостающего количества тех или иных оксидов в виде имеющихся в Армении пород – глины, перлита, доломита, кварца. Технология применения нефелиновых пород вместо полевых шпатов – классического плавня в керамической и стекольной промышленности – была разработана советскими учеными [6,7]. Эти работы способствовали практическому освоению нефелиновых сиенитов в США, Канаде, Норвегии [8-10], в которых организовано промышленное крупномасштабное производство высококачественного просвечивающего

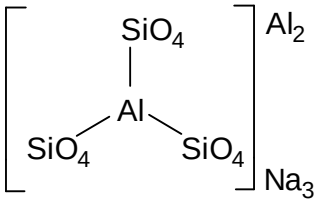
фарфора, фарфора для электрических изоляторов и зубных протезов, керамических плиток, санитарных эмалированных изделий, плоского стекла из шихт, содержащих до 90 масс.% нефелиновых сиенитов. В 70-90-е годы и за рубежом, и в СССР разработано большое количество оригинальных технологий изготовления из шихт, содержащих нефелиновые сиениты, пустотелых, крупноразмерных, кислотоупорных, глазурованных и других фарфоровых и керамических изделий, темно-зеленого и другого стекла [11-16].

Широкое применение нефелиновых сиенитов в керамической и стекольной промышленности объясняется тем, что в сравнении с полевыми шпатами они имеют ряд преимуществ: у нефелиновых сиенитов более низкая температура плавления (1180^{o}C), чем у полевых шпатов (1250-1300^{o}C), и больший интервал между температурами плавления и спекания, они лучше реагируют с другими компонентами керамической и стекольной шихты, обладают лучшей флюсующей способностью и способностью к обменным реакциям с различными соединениями, чем полевые шпаты, что позволяет вести обжиг шихты при более низкой температуре [7]. Повышенное содержание калиевой щелочи в составе сиенитов Армении особенно важно, т.к. микроклин и лейцит являются основными флюсующими минералами, а повышенное содержание K_2O в стеклофазе электроустановочного и высоковольтного изоляторного фарфора способствует улучшению его показателей – уменьшению диэлектрических потерь и диэлектрической проницаемости, повышению вязкости и удельного объемного электрического сопротивления, уменьшению способности к старению [5,17].

2. Кожевенная промышленность

Для получения высококачественной кожи из шкуры животных ее необходимо подвергнуть дублению [18]. Дубящее действие неорганических соединений зависит от способности иона металла образовывать комплексы, а также от его стремления к адсорбционному и электростатическому взаимодействию, а затем к прочному химическому связыванию с функциональными группами белковых молекул дермы, составляющей основу соединительной ткани животных [18].

В отличие от труднорастворимых полевых шпатов нефелиновые породы полностью разлагаются слабыми кислотами на холоду с образованием прозрачного раствора, который через несколько часов превращается в золь. Н.В.Белов предложил использовать такой золь для дубления кожи [6]. Основываясь на созданной Брэггом рентгенометрической картине строения нефелина, Белов представил единицу этой структуры в виде $Na_3 \cdot Al_3 \cdot Si_3O_{12}$ (умножением эмпирической формулы нефелина на 1,5):



По мнению Белова, характерный для нефелина, стоящий в квадратных скобках комплекс и является дубящим агентом. При взаимодействии нефелина с кислотами с ними в первую очередь реагируют Al и Na, находящиеся вне комплекса как более подвижные и реакционноспособные, а затем Al и Si, находящиеся внутри комплекса. Заводские испытания нефелиновых сиенитов в качестве дубителя кожи дали положительные результаты: полученные кожа, подошва и стелечный материал были высокого качества и имели сопротивление разрыву 40 *МПа*, кожа отличалась белым цветом и допускала все заключительные операции, подобно хромовой коже [6]. Нефелиновое дубление способствует уменьшению деформируемости кожи при механических воздействиях и сушке, повышению ее термостойкости и увеличению прочности в обводненном состоянии.

3. Сельское хозяйство

Нефелиновые и псевдолейцитовые сиениты могут применяться в сельском хозяйстве в качестве бесхлорных калийных удобрений без какой-либо предварительной обработки, т.к. они снижают кислотность почв и вносят в них, в отличие от полевых шпатов, калиевую щелочь в легко усваиваемой растениями форме. Было показано [19], что при введении в известковые и кислые почвы лейцита калий вытесняется известью и затем усваивается растениями. Испытания показали, что урожай овса, ячменя, гречихи, льна значительно повышается на почвах, в которые внесены нефелиновые сиениты. При этом нерастворимость нефелиновых и псевдолейцитовых сиенитов в воде исключает загрязнение ими грунтовых вод, а бесхлорный характер удобрений делает их незаменимыми при выращивании хлорофобных культур (винограда, картофеля, ячменя, цитрусовых), повышает их качество и урожайность. На примере тонкоизмельченных лейцитовых пород Западной Сибири было показано [20], что они по своему влиянию на урожай не уступают стандартным калийным удобрениям для почв с различным агрохимическим характером и для различных сельскохозяйственных культур, а в смеси с фосфатами лейцитовые породы образуют комплексное удобрение длительного действия [21].

4. Получение калиевой щелочи

На свойстве лейцитов и псевдолейцитовых пород легко реагировать с известью основан сравнительно простой способ извлечения из них дорогой и дефицитной калиевой щелочи [19]. По этому способу тонкоизмельченная лейцитовая или псевдолейцитовая порода при нагревании перемешивается с известковым молоком, в результате чего почти вся калиевая щелочь вытесняется из породы известью с образованием раствора, содержащего 100-200 *г/л* KOH:

$$K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 + Ca(OH)_2 = 2KOH + CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 4SiO_2$$

Из нефелиновых и псевдолейцитовых пород Армении могут быть получены жидкое стекло, силикагель, квасцы, искусственный криолит, пермутит и сульфат алюминия (в качестве коагулянтов для очистки воды), калиевая и натриевая селитра, синяя краска ультрамарин и другие продукты; ткани и дерево, пропитанные раствором нефелиновых сиенитов в кислотах, приобретают свойства водонепроницаемости и огнестойкости.

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ԹԵԺՍԱՐ ՀԱՆՔԱՎԱՅՐԻ ՆԵՖԵԼԻՆ ԵՎ ՊՍԵՎԴՈԼԵՅՑԻՏ ՍԻԵՆԻՏՆԵՐԻ ՕԳՏԱԳՈՐԾՄԱՆ ՄԻ ՔԱՆԻ ՈՒՂՂՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՄԱՍԻՆ

Ա. Ա. ԽԱՆԱՄԻՐՈՎԱ

Նեֆելին և պսևդոլեյցիտ սիենիտների Թեժսարի հանքավայրը հանքապարների բաղադրությամբ, կառուցվածքով, հումքի պաշարով (2 մլրդ. տ.) լինելով եզակի՝ հանդիսանում է Հայաստանի ազգային սեփականությունը և արժանի է պատշաճ ուշադրության: Նշված են Հայաստանի նեֆելին և պսևդոլեյցիտ սիենիտների տարբեր ասպարեզներում կիրառման գործնական ճանապարհները, որոնք համաշխարհային պրակտիկայում համարվում են ավանդական խեցեգործական, ապակեգործական, կաշվի, փայտամշակման, ռետինատեխնիկական, ագրոտեխնիկական բնագավառները: Հայաստանի նեֆելին և պսևդոլեյցիտ սիենիտները ներկայացնում են հեռանկարային հումք նաև քիմիական նյութերի լայն կոմպլեքսի ստացման համար (հեղուկ ապակի, շիբ, սիլիկաժել, բորակ, կրիոլիտ, պերմուտիտ, ուլտրամարին), որոնք կարող են օգտագործվել ժողովրդական տնտեսության տարբեր բնագավառներում:

THE TRNDS IN USE OF NEPHELINE AND PSEUDO-LEUCITE SYENITES OF ARMENIA

A. A. KHANAMIROWA

Vast deposits (2 milliard t.), of Nepheline and pseudo-leucite syenites of Tejsar is considered unique by its composition and structure. Its truly can be considered as a national property of Armenia and requires due attention.

There are many fields for practical application of nepheline and pseudo-leucite syenits of Armenia as our investigations attest. Conventionally, they are used in ceramic, glass, tanning, woodworking, textile, rubber technical, and agrochemical and other fields.

Nepheline and pseudo-leucite syenites rocks are considered perspective for the production of broad range of chemical products (liquid glass, alums, silicagel, cryolite, permutits, saltpeter, ultramarine).

ЛИТЕРАТУРА

[1] *Данциг С.Я., Андреева Е.Д., Пивоваров В.В.* Нефелиновые породы – комплексное алюминиевое сырье. М., Недра, 1988, с. 190.

[2] *Yagi K. (Japan), Gupta A. (India)* Породообразующие минералы. М., Наука, 1981, с. 198.

[3] Химия и технология глинозема / Труды Всесоюз. совещ., 21-30 сент. 1960 г., Ереван, Изд. НТИ СНХ Арм.ССР, 1964, с. 532.

[4] Стекло. Справочник (под ред. Н.М.Павлушкина). М., Стройиздат, 1973, с. 487.

[5] *Масленникова Г.Н., Харитонов Ф.Я., Костюков Н.С., Пирогов К.С.* Технология электрокерамики. М., Энергия, 1971, с. 224.

[6] Хибинские апатиты. Сб. III, Л., Гостехиздат (под общ. ред. акад. А.Е.Ферсмана), 1931, с. 318.

[7] Сырьевые ресурсы тонкокерамической промышленности СССР и пути ее использования / Труды совещ. по керамическому сырью, апрель 1946, М.-Л., Изд. АН СССР, 1948, с. 380.

[8] *Кононова В.А.* Нефелиновое сырье. М., Наука, 1978, с. 152.

[9] *Ash D.R.* // Mining. Eng. (USA), 1985, v. 35, №5, p. 477.

[10] *Potter M.J.* // Mining. Eng. (USA), 1998, v. 50, №6, p. 37.

[11] Пат. Великобритании №861207, 1961 г.

[12] Пат. Франции №2, 087, 196, 1971 г.

[13] Авт. свид. СССР: №№444756, 1974 г., 617433, 1979 г., 771061, 1980 г., 810638, 1981 г.

[14] *Попенко Г.С., Рыщенко М.И., Лисачук Г.В., Олефиренко Н.Г.* // Стекло и керамика, 1990, №12, с. 9.

[15] *Медведковский Е.Я., Харитонов Ф.Я.* // Стекло и керамика, 1990, №12, с. 10.

[16] *Simonyan J.S., Knyazyan N.B., Harutyanyan N.M., Kostanyan K.A.* // 18th Intern. Congr. Glass, July 5-10, 1998, San Francisco, USA, p. 1003.

[17] *Магидович В.И.* // Разведка и охрана недр, 1963, №12, с. 9.

[18] Химия и технология кожи и меха (под ред. проф. И.П.Страхова). М., Легкая индустрия, 1979, с. 504.

[19] *Manschke R.* // Erz und Kohle, 1927, H. 24, S. 55.

[20] *Бгатов В.И., Прусевич А.М., Манвелян М.Г.* Новые небокситовые виды глиноземного сырья. М., Наука, 1982, с. 43.

[21] *Никифоров К.А., Хантургаева Г.И., Никифоров И.К., Думова И.И.* // Химия в интересах устойчивого развития, 1999, т. 7, №3, с. 277.