

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРЕВРАЩЕНИЙ ТВЕРДОЙ ФАЗЫ ПРИ
АВТОКЛАВНОЙ ОБРАБОТКЕ НЕФЕЛИНОВОГО
СИЕНИТА КАЛИЙ-НАТРИЕВЫМ
РАСТВОРОМ ПРИ 240°C

М. Г. МАНВЕЛЯН и А. К. НАДЖАРЯН

Институт общей и неорганической химии АН Армянской ССР

Поступило 26 III 1970

В статье приводятся данные о преобразованиях твердой фазы при автоклавной обработке тежсарского нефелинового сиенита калий-натриевым раствором в условиях калиевого варианта гидрощелочного способа переработки породы. Показано, что в изученных условиях обработки породы образуется два гидралоумосиликата натрия (фазы В и А), калиофилитовая фаза и калсилит. На конечной стадии обработки происходит преобразование гидроалюмосиликатов натрия и калиофилитовой фазы в калсилит.

Рис. 1, табл. 2, библиографические ссылки 9.

Ранее [1] нами было показано, что при автоклавной обработке нефелинового сиенита калий-натриевым раствором состава, соответствующего оборотному раствору в условиях опоса Манвеляна [2, 3], образуются щелочные гидроалюмосиликаты и алюмосиликаты калия.

В настоящей работе приводятся результаты исследования природы этих фаз и изменение их количественного соотношения в твердом продукте при автоклавной обработке тежсарского нефелинового сиенита раствором состава (в г/л): K_2O —188, Na_2O —97, SiO_2 —15 при температуре 240°, продолжительности 5—60 минут и отношении Ж:Т=3. Для опытов использован нефелиновый сиенит Тежсарского месторождения Армянской ССР [4], измельченный до размеров зерен примерно 100—200 мк с химическим составом использованной пробы (%): SiO_2 —55,95; TiO_2 —0,43; Al_2O_3 —20,61; Fe_2O_3 —3,45; MnO —0,10; CaO —3,50; MgO —0,81; Na_2O —3,85; K_2O —8,91; P_2O_5 —0,18; п.п.п. — 1,63. Опыты проводились в автоклаве из нержавеющей стали емкостью 100 мл, укрепленном на горизонтальном валу термостата с жидким теплоносителем, вращавшемся со скоростью 49 об/мин. По истечении необходимого времени автоклав охлаждался до 70—80° и готовая автоклавная пульпа фильтровалась. Полученный твердый продукт промывался теплой дистиллированной водой, взятой в 10-кратном количестве по отношению к щелочному раствору, и высушивался до постоянного веса при 105°. Для облегчения микроскопического, рентгенометрического и химического анализов новообразованных фаз последние выделялись из

полученных твердых продуктов в виде мелкой фракции методом отму-
чивания в дистиллированной воде [5].

Микроскопическое исследование твердых продуктов обработки нефелинового сиенита показало следующее. Твердая фаза, полученная при автоклавной щелочной обработке породы в течение первых 5 минут, отличается от пробы исходной породы лишь наличием в ней небольшого количества измельченных угловатых обломков исходных минералов породы. При продолжительности обработки 10 минут в твердой фазе появляется небольшое количество зерен новообразований величиной примерно до 2 мк. Увеличение продолжительности щелочной обработки породы до 25 минут (опыт 4) приводит к увеличению размеров и числа зерен новообразований, содержание которых в твердой фазе доходит до 20—25%. Под микроскопом новообразования представлены тремя фазами. Первая фаза имеет округлую или неправильную, но изометрическую форму кристаллов величиной около 5—8 мк. Они изотропны, имеют показатель преломления $n=1,487$ и, как показали рентгенограммы, представляют собой фазу В [6]. Вторая фаза представлена неправильными и слегка удлиненными зернами величиной около 5—10 мк со средним показателем преломления $n=1,528$. Ниже показано, что по составу и рентгенометрической характеристике (табл. 1) эта фаза очень близка к калиофилиту [7—9]. Третья фаза представлена плохо ограниченными призматическими зернами длиной до 5 мк со средним показателем преломления $n=1,500$. Расчет рентгенограммы мелкой фракции рассматриваемого твердого продукта показал, что эта фаза представляет собой фазу А [6]. После 35 минут обработки (опыт 5) в твердом продукте наряду с кристаллами указанных фаз обнаруживается также небольшое количество округлых или шестиугольных зерен величиной 5—10 мк с едва заметным двупреломлением и средним показателем преломления $n=1,538$. Как будет показано ниже, эта фаза представляет собой калисилит [7—9]. Дальнейшее увеличение продолжительности обработки породы до 60 минут приводит к увеличению количества кристаллов калисилита и уменьшению количества кристаллов фазы А, калиофилитовой фазы и, особенно, фазы В. При экспозиции опыта 60 минут (опыт 6) основная масса новообразований представлена кристаллами калисилита, размеры которых достигают 15 мк. Зерна полевых шпатов с увеличением продолжительности обработки постепенно мутнеют и превращаются в тошкзернистый продукт буроватого цвета с желтым оттенком. В отличие от полевых шпатов в процессе обработки зерна нефелина несколько разъедаются, но не мутнеют; оптические свойства их не изменяются. В изученных условиях обработки зерна роговой обманки не подвергаются заметным изменениям.

Рентгенометрическое исследование (табл. 1) показало, что мелкие фракции твердых фаз, полученных при обработке нефелинового сиенита в течение 15—25 минут, дают идентичные порошковые рентгенограммы. На них видны линии фазы В ($d/n=6,31; 3,64; 2,81; 2,56; 2,09$ А и др.), линии фазы А ($d/n=4,70; 3,43; 3,24; 2,75$ А и др.) и еще ряд до-

Данные расчета рентгенограмм порошка мелких фракций твердых фаз
опытов 4—8

Опыт 7			Опыт 4		Опыт 5		Опыт 6		Опыт 8		
J	d/n	h kil	J	d/n	J	d/n	J	d/n	J	d/n	h kil
2	6,7220	2021; 2240	8	6,3100	2	6,3610	1	6,3700			
2	4,4900	2351; 2460	5	4,7000	3	4,7000	3	4,7400			
4	4,2420	0002; 1012	2	4,2900	3	4,2800	4	4,3200	5	4,357	0002
1	3,9930	2022; 3361			1	3,9530	6	3,9580	7	3,969	1011
			9	3,6400	2	3,6700	2	3,6810			
3	3,4100		4	3,4300	5	3,4190	5	3,4260			
			4	3,2470	3	3,2470	4ш	3,2600			
			2	3,1180	10	3,1180	10	3,1050	10	3,1130	1012
10	3,1100	3581; 7071	10	3,1070	10	3,0920					
1	2,9539	1562; 8080	1	2,9835			1	2,9705			
			4	2,8170							
			2	2,7585	2	2,7520	2	2,7600			
1	2,6972	1672; 2791			1	2,7240	1	2,7240			
9	2,5970	1891; 2243	6	2,6050	8	2,5830	1	2,6050			
			5	2,5666			9	2,5790	9	2,5735	1120
2	2,4377	3682; 4592	2	2,4400	2	2,4296	2	2,4430			
							2	2,4275	3	2,4245	1013
3	2,3448	1563; 19101	2	2,3830	1	2,3590	1	2,3920			
2	2,2965	46102; 55102			1	2,2800	1	2,2320			
5	2,2150	1673; 29111	4	2,2210	5	2,2139	4	2,2152	4	2,2145	1122
6	2,1272	1014; 2683	1	2,1490	5	2,1624	6	2,1678	6	2,1645	0004 2021
			1	2,1180	5	2,1239	1	2,1345			
			4	2,0980			1	2,0675			
1	1,9880	3035; 4044	1	2,0010	2	1,9619	3	1,9560	3	1,9809	2022
2	1,9305	5054; 9093	1	1,9360	1	1,9256	2	1,9240			
2	1,8479	47113; 56113	1	1,8550			1	1,8510			
2	1,8250	1674	2	1,8160	1	1,8160	2	1,8280			
			1	1,7665	2	1,7684	3	2,7700	2	1,7640	2023
1	1,7435	4594; 48123	2	1,7470	1	1,7368	2	1,7360			
1	1,7140	2794; 8084	1	1,7180	1	1,7110	1	1,7180			
2	1,6785	1125; 55104									
3	1,6528	2245; 49133	1	1,6580	4	1,6580	4	1,6610	3	1,6570	1124 1230
3	1,5840	2465; 38114	2	1,5828	2	1,6170	4	1,6209	4	1,6172	1015
2	1,5670	29114; 79162	1	1,5730	5	1,5734	6	1,5750	5	1,5725	1232
2	1,5495	3475; 57124	1	1,5540	3	1,5330	4	1,5565	2	1,5550	2024
1	1,5260	3585; 39124	2	1,5270			1	1,5300			
4	1,5010	2685	1	1,4998	1	1,5052	1	1,5140			
			1	1,4830	4	1,4907	6	1,4910	6	1,4880	3030
1	1,4438	1895; 55105	1	1,4468	1	1,4630	2	1,4590	3	1,4581	1233
2	1,3761	4046; 69154	1	1,3750	2	1,3712	3	1,3720	3	1,3720	2025 1016
1	1,3541	2576; 3366			1	1,3550	1	1,3555			
1	1,3360	1566; 6065	1	1,3350	3	1,3345	3	1,3352	2	1,3330	1230
3	1,3031	3586; 7076			1	1,3015	1	1,3155			
					2	1,2905	3	1,2915	3	1,2895	2240
					4	1,2620	5	1,2640	4	1,2630	2241
6	1,2495	37106	1ш	1,2540	2	1,2511					
1	1,2270	47116; 56116			4	1,2280	4	1,2290	3	1,2280	2242
					2	1,2110	4	1,2130	3	1,2112	2026
4	1,2021	1237; 8037	1	1,2010	4	1,1920	5	1,1940	4	1,1920	1017

* Жирным шрифтом выделены цифры со знаком минус.

вольны четких линий калиофилитовой фазы ($d/n=4,29; 3,10; 2,60; 2,22; 2,14 \text{ \AA}$ и др.). На рентгенограмме мелкой фракции твердой фазы опыта с экспозицией 35 минут, кроме линий фазы А, калиофилитовой фазы и несколько слабо выраженных линий фазы В, проявляется еще ряд слабо выраженных линий калисилита с $d/n=3,95; 3,11; 2,16; 1,49 \text{ \AA}$ и др. Увеличение продолжительности обработки нефелинового сиенита до 60 минут приводит к исчезновению линий фазы В, а также к уменьшению количества и относительной интенсивности линий фазы А и калиофилитовой фазы. При этом линии калисилита резко усиливаются вследствие увеличения его содержания в образце.

Таблица 2

Химический состав новообразований некоторых мелких фракций твердых фаз, полученных при щелочной обработке нефелинового сиенита и микроклина

№ опыта	Химический состав, %									Мол. состав при $Al_2O_3=1$			
	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	п. п. п.	SiO ₂	Na ₂ O ₃	K ₂ O	H ₂ O
										Al ₂ O ₃			
4	39,10	не обн.	30,88	0,11	0,73	0,16	9,45	17,00	2,80	2,15	0,50	0,60	0,51
5	38,81	не обн.	31,18	0,23	0,69	0,12	5,43	21,80	1,86	2,11	0,29	0,76	0,34
6	38,21	не обн.	31,15	0,14	0,75	0,13	4,73	22,95	1,62	2,08	0,25	0,80	0,29
7	38,72	не обн.	30,55	0,11	0,40	0,20	1,31	28,80	0,60	2,15	0,07	1,02	0,11
8	38,83	не обн.	31,98	0,15	0,25	0,18	0,61	28,72	0,12	2,06	0,03	0,97	0,02

Результаты химического анализа некоторых характерных мелких фракций полученных твердых фаз представлены в таблице 2, из данных которой видно, что мелкие фракции твердых фаз опытов 4–6 характеризуются примерно одинаковым молекулярным отношением $SiO_2:AlO_3$ и переменными значениями отношений $Na_2O:Al_2O_3$, $K_2O:Al_2O_3$ и $H_2O:Al_2O_3$. При этом выясняется, что чем больше в мелких фракциях молекулярное отношение $K_2O:Al_2O_3$, тем меньше в них отношения $Na_2O:Al_2O_3$ и $H_2O:Al_2O_3$. Такие изменения соотношений указанных окислов находятся в согласии с данными микроскопического и рентгенометрического анализов этих фракций и отражают изменения соотношений гидроалюмосиликатов натрия (фаз В и А) и алюмосиликатов калия (калиофилитовой фазы и калисилита) в них.

Для уточнения состава и рентгенометрической характеристики калиофилитовой фазы и калисилита были проведены дополнительные опыты по синтезу этих фаз в условиях, близких к условиям щелочной обработки нефелинового сиенита.

Кристаллы калиофилитовой фазы, выделенные в практически чистом виде из твердого продукта щелочной обработки микроклина (опыт 7), показаны на рисунке а. Кристаллы обнаруживают слабое двупреломление и имеют средний показатель преломления $n=1,528$. Результаты рентгенометрического (табл. 1) и химического (табл. 2) анализов показали, что полученная калиофилитовая фаза кристалли-

зуется в гексагональной сингонии с параметрами элементарной ячейки: $a=27,00$; $c=8,51 \text{ \AA}$ и состав ее приблизительно соответствует формуле $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$.

Кристаллы калисилита в практически чистом виде (рис. б) также были получены путем щелочной обработки микроклина (опыт 8). Исследование показало, что оптические и рентгенометрические характеристики кристаллов те же, что и в случаях получения их из нефелинового сиенита. Полученный калисилит имеет параметры гексагональной элементарной ячейки: $a=5,16$; $c=8,70 \text{ \AA}$ и состав его соответствует формуле $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$.

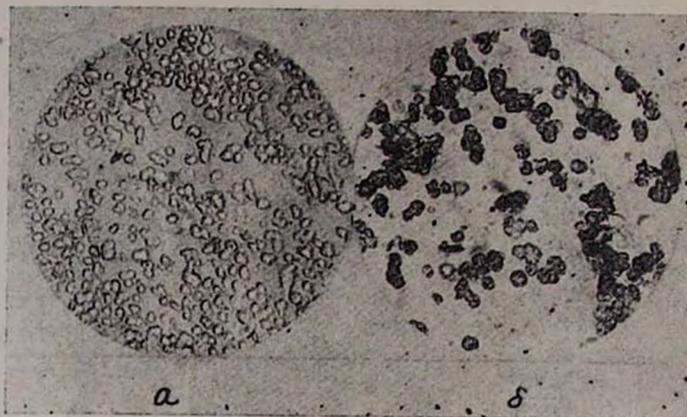


Рис. а — Кристаллы калиофилитовой фазы. При одном николе. Ув. в 300 раз. б — Кристаллы калисилита. При одном николе. Ув. в 300 раз.

Таким образом, при автоклавной обработке нефелинового сиенита калий-натриевым раствором в изученных условиях образуются следующие четыре фазы: В, А, калиофилитовая и калисилит. Кроме того, в процессе щелочной обработки породы зерна полевых шпатов превращаются в тонкозернистый продукт. Соотношения указанных новообразований в твердой фазе зависят от продолжительности обработки. Сравнительно много фазы В, фазы А и калиофилитовой фазы образуется в начальных стадиях обработки породы, однако по истечении определенного промежутка времени и в результате изменения состава раствора количество их уменьшается, вследствие преобразования в кристаллы калисилита, более стабильные в изменившихся условиях опыта.

ԿԱԼԻՈՒՄ-ՆԱՏՐԻՈՒՄԱԿԱՆ ԼՈՒՄՈՒՅԹՈՎ 240°-ՈՒՄ ՆԵՖԵԼԻՆԱՅԻՆ
ՍԻՆԵՆՏԻ ԱՎՏՈԿԼԱՎԱՅԻՆ ՄՇԱԿՄԱՆ ԸՆԹԱՑՔՈՒՄ ՊԻՆԴ ՏԱԶԻ
ՓՈՆԱՐԿՈՒՄՆԵՐԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆ

Մ. Գ. ՄԱՆՎԵԼՅԱՆ և Ա. Կ. ՆԱԶԱՐՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ու մ

Հոդվածում բերված են Թեթսարի նեֆելինային սինենտի ավտոկլավային մշակման ժամանակ պինդ ֆազի փոխարկումների ուսումնասիրության արդյունքները՝ այդ նույն ապարի հիդրոհիմնային եղանակի կալիումական տարբերակի վերամշակման պայմաններում: Ստացված պինդ նյութերի ուսումնասիրությունը ցույց է տվել, որ ուսումնասիրված պայմաններում ապարը հիմնային լուծույթով մշակելիս առաջանում են երկու հիդրոավյումասիլիկատներ (A և B ֆազեր) կալիոֆիլիտային ֆազ և կալիսիլիտ:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. М. Г. Манвелян, А. К. Наджарян, Тезисы докл. на IV всесоюз. совещания по химии и технологии глинозема, Новосибирск, 1965.
2. М. Г. Манвелян, Тр. всесоюз. совещания 1960, Ереван, 1964, стр. 31.
3. М. Г. Манвелян, С. А. Асатрян, Р. У. Погосян, С. М. Тер-Захарян, Тр. всесоюз. совещания 1960, Ереван, 1964, стр. 177.
4. Г. П. Багдасарян, Б. М. Меликсетян, Изв. АН СССР (серия геолог.), № 11, 82 (1966).
5. И. А. Преображенский, С. Г. Саркисян, Минералы осадочных пород, Госгостехиздат, Москва, 1954, стр. 37.
6. М. Г. Манвелян, А. К. Наджарян, Арм. хим. ж., 20, 883 (1967).
7. В. И. Михеев, Рентгенометрический определитель минералов, Госгелтехиздат, Москва, 1957, стр. 651.
8. Р. Баррер, Л. Хиндс, Е. Уайт, Гидротермальная химия силикатов, часть 3, Реакция анальцима и лейциты, в сб. «Физ. химия силикатов», ИЛ, Москва, 1956, стр. 189.
9. R. M. Barrer, J. W. Baynham, J. Chem. Soc., 1956, 2882.