

## НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 553.6 : 541.8

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРЕОБРАЗОВАНИЙ НЕФЕЛИНА ПРИ  
ОБРАБОТКЕ РАСТВОРОМ ГИДРООКСИ КАЛИЯА. К. НАДЖАРЯН, Р. Б. НИКОГОСЯН, Л. С. ВАРДАНЯН,  
К. Г. ГРИГОРЯН и А. М. КАЗАНЧЯН

Институт общей и неорганической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 26 XII 1980

Исследовано преобразование нефелина при обработке раствором гидроокиси калия с концентрацией 420 г/л КОН при 240° в течение 20—250 мин и отношении Ж:Т=3.

Показано, что в начальных стадиях взаимодействия нефелина с раствором гидроокиси калия происходит изоморфное замещение части ионов  $\text{Na}^+$  структуры минерала ионами  $\text{K}^+$  раствора, а затем преобразование нефелина в калиофилит и далее калисилит. В ходе гидротермального процесса происходят также некоторые структурные изменения калиофилита и калисилита.

Сделано предположение о возможном механизме преобразований нефелина в калиофилит и последнего в калисилит.

Рис. 1, табл. 1, библиографические ссылки 7.

Ранее [1—3] было изучено преобразование полевых шпатов в калиофилит и калисилит при гидротермальной обработке раствором гидроокиси калия.

В настоящей статье приводятся результаты исследования преобразований нефелина при обработке раствором гидроокиси калия с концентрацией 420 г/л КОН при 240° в течение 20—250 мин и отношении Ж:Т=3. Для опытов использован монокристалл природного нефелина, который измельчался и пропускался через сито с размером отверстий 63 мкм. Химический состав использованного нефелина приводится в таблице. Опыты проводили в автоклаве емкостью 130 мл, который вращался со скоростью 49 об/мин в термостате с жидким теплоносителем. После окончания опыта автоклав быстро охлаждался холодной водой до 60—70° и пульпа фильтровалась. Полученный осадок промывался дистиллированной водой при 40—45° до слабо-щелочной реакции, высушивался и исследовался.

Наиболее характерные результаты проведенных опытов приводятся на рисунке и в таблице. На дифрактограмме твердой фазы, полученной

Химический состав исходного нефелина и твердых фаз, полученных при обработке нефелина раствором КОН

Продолжительность опыта, мин	Химический состав, %								Молярный 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>	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O	SiO <sub>2</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Исходный нефелин	42,47	34,93	0,42	0,48	0,29	15,75	5,23	0,92	2,06	0,74	0,16	0,14
40	40,00	33,78	0,47	0,42	0,23	7,67	16,97	0,42	2,01	0,37	0,54	0,07
60	39,04	33,42	0,53	0,38	0,21	3,70	22,86	0,40	1,92	0,18	0,74	0,06
120	37,79	32,79	0,51	0,36	0,20	0,70	28,33	0,25	1,96	—	0,94	0,02
250	37,80	32,82	0,18	0,27	0,21	0,40	29,21	0,15	1,96	—	0,96	0,02

после щелочной обработки нефелина, в течение первых 20—40 мин сохраняются все рефлексы, характерные для нефелина. Однако часть их, и особенно в области больших углов  $2\theta$  несколько смещена. Расчет дифрактограммы (рис. б) показал, что указанное смещение пиков по сравнению с дифрактограммой исходного минерала (рис. а) обусловлено увеличением параметров элементарной ячейки структуры нефелина в пределах  $a_0=9,987-9,991$ ;  $C_0=8,200-8,111$  Å. На дифрактограмме, кроме рефлексов нефелина, имеются также слабо выраженные пики с межплоскостными расстояниями 3,080; 2,599; 2,213; 1,986 Å и др., принадлежащие новообразованному калиофилиту  $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$  [5, 6]. Последний представлен округлыми и бесформенными частицами размером 5—15 мкм и более, оптические свойства его соответствуют литературным данным. Увеличение продолжительности щелочной обработки нефелина до 60 мин приводит к уменьшению интенсивности рефлексов нефелина и увеличению интенсивности и числа пиков калиофилита. Наблюдаемое изменение дифракционного спектра обусловлено увеличением степени превращения нефелина в калиофилит. Эти результаты находятся в согласии с данными кристаллооптического исследования и приведенными в таблице результатами химического анализа, которые показывают, что при увеличении экспозиции процесса увеличивается молярное отношение  $K_2O : Na_2O$  в полученных твердых фазах.

При этом происходит также дальнейшее увеличение размеров элементарной ячейки структуры нефелина до  $a_0=9,993$ ;  $C_0=7,699$  Å, что, очевидно, связано с изоморфным замещением части ионов  $Na^+$  в структуре минерала более крупными ионами  $K^+$  раствора.

При экспозиции процесса около 70 мин на дифрактограмме полученной твердой фазы, наряду с пиками нефелина и калиофилита, наблюдаются также рефлексы новообразованного калисилита  $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$  [5—7] с межплоскостными расстояниями 4,399; 3,957; 2,466; 2,433; 1,652 Å и др. Калисилит представлен округлыми и бесформенными частицами размером 10—15 мкм и более, его оптические свойства

совпадают с данными, приведенными в литературе для этого минерала [5—7]. С дальнейшим увеличением продолжительности гидротермального процесса происходит уменьшение количества нефелина и увеличение количества калиофилита и особенно калисилита, что хорошо прослеживается по наблюдаемым изменениям соотношений интенсивностей пиков этих соединений и данным кристаллооптического и химического анализов полученных твердых фаз. Максимальное количество калиофилита в твердой фазе наблюдается при экспозиции процесса около 110—120 мин (рис. в), после чего оно уменьшается вследствие превращения в более устойчивый в этих условиях калисилит.

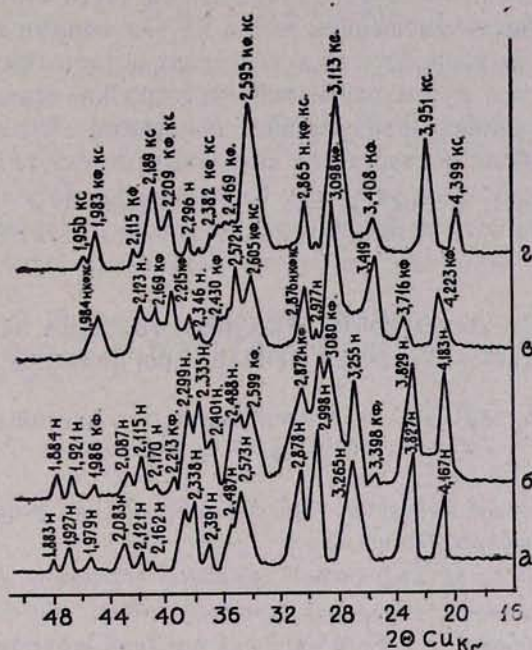


Рис. Дифрактограммы исходного нефелина (а) и твердых фаз, полученных при его обработке раствором КОН при 240° в течение 4) (б), 100 (в) и 250 (г) мин.

С увеличением продолжительности процесса примерно от ~40 до 120 мин в результате структурных изменений изменяются параметры элементарной ячейки структуры калиофилита в пределах  $a_0=27,012—27,309$ ;  $C_0=8,514—8,481$  Å. При экспозиции процесса 250 мин полученная твердая фаза в основном состоит из калисилита с небольшой примесью калиофилита и нефелина (рис. г). При увеличении продолжительности гидротермального процесса примерно от ~100 до 250 мин уменьшаются размеры элементарной ячейки структуры калисилита в пределах  $a_0=5,162—5,155$ ;  $C_0=8,719—8,716$  Å.

Таким образом, при обработке нефелина раствором гидроксида калия в изученных гидротермальных условиях протекает ряд процессов. На начальной стадии взаимодействия нефелина с раствором происходит

изоморфное замещение части ионов  $\text{Na}^+$  в структуре минерала ионами  $\text{K}^+$  раствора. До определенного предела замещения структура нефелина остается стабильной, однако затем она нарушается и превращается в структуру калиофилита. При увеличении продолжительности гидротермального процесса структура калиофилита несколько изменяется, а затем превращается в калисилит, который более устойчив в изученных гидротермальных условиях. Поскольку кристаллические структуры нефелина и указанных двух модификаций  $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$  очень близки и основаны на каркасе  $\beta$ -тридимитового типа [8], можно предположить, что превращение нефелина в алюмосиликат калия в гидротермальных условиях происходит с сохранением части структурного мотива с одновременным замещением ионов натрия ионами калия раствора. Очевидно, переход калиофилита в калисилит в изученных условиях также осуществляется путем частичной перестройки исходной структуры алюмосиликата калия. Образующийся калисилит в ходе гидротермального процесса также подвергается некоторым структурным изменениям, которые в отличие от структурных изменений калиофилита приводят к уменьшению параметров элементарной ячейки его структуры.

ԿԱԼԻՈՒՄԻ ՀԻԴՐՕՔՍԻԴՈՎ ՄՇԱԿՄԱՆ ԺԱՄԱՆԱԿ ՆԵՖԵԼԻՆԻ ՎԵՐԱՓՈՒՆՈՒԹՅԱՆ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ

Ա. Կ. ՆԱՋԱՐՅԱՆ, Ռ. Բ. ՆԿՈՂՈՍՅԱՆ, Լ. Ս. ՎԱՐԴԱՆԻԱՆ,  
Կ. Գ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ և Ա. Մ. ԿԱԶԱՆՉԻԱՆ

*Հետազոտված են նեֆելինի վերափոխությունները կալիումի հիդրօքսիդի լուծույթով մշակելու ժամանակ:*

*Ցույց է տրված, որ սկզբնական շրջանում նեֆելինը, փոխադրեցության մեջ մտնելով կալիումի հիդրօքսիդի լուծույթի հետ, ընթանում է K-իոնով միներալի կառուցվածքի Na-իոնի մի մասի իզոմորֆ տեղակալում լուծույթից, որից հետո տեղի է ունենում նեֆելինի վերափոխում կալիոֆիլիտի և այնուհետև կալիսիլիտի: Ջրաջերմային մշակման ժամանակ տեղի է ունենում նաև կալիոֆիլիտի և կալիսիլիտի որոշ կառուցվածքային փոփոխություններ:*

*Արված են ենթադրություններ՝ նեֆելինը կալիոֆիլիտի և վերջինը կալիսիլիտի վերափոխման հնարավոր մեխանիզմի մասին:*

INVESTIGATION OF NEPHELINE TRANSFORMATION ON TREATING WITH A SOLUTION OF POTASSIUM HYDROXIDE

A. K. NAJARIAN, R. B. NICOGOSSIAN, L. S. VARDANIAN,  
K. G. GRIGORIAN and A. M. KAZANCHIAN

The transformations of nepheline have been investigated on treating with a solution of potassium hydroxide (420 g/l) during a period of 20—25 min. at 240°C, and with a ratio of the solid compound to the liquid equal to 3.

It has been shown that an isomorphous partial replacement of sodium ions in the mineral structure by potassium ions from the solution takes place at the initial stages of interaction between nepheline and the solution, after which transformation of the nepheline into kaliophilite and then into kalisilite occurs. Some structural changes of kaliophilite and kalisilite also have been observed during the thermal treatment.

An assumption about the possible transformation mechanism of nepheline into kaliophilite and of the latter into kalisilite has been made.

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. М. Г. Манвелян, А. К. Наджарян, З. А. Акопян, Э. Г. Пилоян, С. Г. Гамбарян, С. А. Бабаян, Изв. АН Арм. ССР, ХН, 14, 417 (1961).
2. М. Г. Манвелян, А. К. Наджарян, С. А. Бабаян, М. С. Аревшатян, Химия и технология глинозема, Тр. III Всесоюзн. совещ., Ереван, 1960, Изд. СНХ Арм. ССР, Ереван, 1964, стр. 163.
3. М. Г. Манвелян, А. К. Наджарян, Арм. хим. ж., 23, 1118 (1970).
4. R. M. Barrer, S. W. Bauphat, J. Chem. Soc., 1956, 2882.
5. В. И. Михеев, Рентгенометрический определитель минералов, Госгеолтехиздат, М., 1957, стр. 651.
6. J. V. Smith, O. F. Tuttle, Am. J. Sci., 255, 282 (1957).
7. У. А. Дир, Р. А. Хауи, Д. Ж. Зусман, Породообразующие минералы, т. 4, Изд. «Мир», М., 1966, стр. 268.