

*Мурзубраимов Б.М., Жаснакунов Ж.К., Сатывалдиев А.С.,
Турдубай кызы А.*

**ЗАРДАЛЕК КЕНИНИН НЕФЕЛИН СИЕНИТТЕРИН КИСЛОТАЛЫК
ИШТЕТҮҮ ПРОДУКТЫЛАРЫНЫН ФАЗАЛЫК КУРАМЫ**

*Мурзубраимов Б.М., Жаснакунов Ж.К., Сатывалдиев А.С.,
Турдубай кызы А.*

**ФАЗОВЫЙ СОСТАВ ПРОДУКТОВ
КИСЛОТНОЙ ОБРАБОТКИ НЕФЕЛИНОВЫХ СИЕНИТОВ
МЕСТОРОЖДЕНИЯ ЗАРДАЛЕК**

*B.M. Murzubraimov, Z.K. Zhasnakunov, A.S. Satyvaldiev
Turdubay kyzy A.*

**PHASE COMPOSITION OF PRODUCTS
OF ACID TREATMENT OF NEPHELINE SYENITES
OF THE ZARDALEK FIELD**

УДК: 546.284.161

Нефелинден алюминийдин эритмеге өтүшү азот кислотасы менен иштетүүдө өтө аз болгондуктан, анын санын көбөйтүү үчүн жогорку температурада мұфель мешинде алдын ала ысытуу боюнча эксперименттер жүргүзүлдү. Бул алюминийдин кыйындык менен эриген минералдарын кислотада эрүүчү абалга өткөрөт. Күйгүзүүдөн кийин нефелин сиениттерин эритүү үчүн үлгүгө азот кислотасы кошулду. Алынган аралашма 3 саат кайнатылып аралаштырылды. Алюминийдин бирикмелерин нитрат эритмеден бөлүү үчүн эритмени нейтралдаштыруу аркылуу алюминийдин гидроксиди кочмого түшүрүлдү. Нефелиндин нитрат эритмесин целочтун эритмеси менен аралаштырганда $Al(OH)_3$, $Fe(OH)_3$ жана $NaNO_3$ пайда болот. Зардалек кенинин нефелин сиенитин азот кислотасы менен иштетүү процесси изилденди. Азот кислотасын пайдалануу менен нефелин сиенитинен глиноземдин, темир оксиддеринин жана калий менен натрийдин нитраттарынын концентраттары алынгандыгы рентгенофазалык анализ методу менен аныкталды.

Негизги сөздөр: Зардалек, нефелин, талаа шпаты, кремнезем, глинозем, спектралдык анализ, руда.

В связи с тем, что степень извлечения алюминия из нефелина в раствор при обработке азотной кислотой очень мала, для ее увеличения были проведены эксперименты по предварительному обжигу нефелина в мұфельной печи при высокой температуре в течение часа,

позволяющие перевести трудновскрываемые минералы алюминия в кислоторастворимые формы. Для растворения нефелинового сиенита, после обжига в пробу добавляется азотная кислота. Полученная смесь подвергается кипячению в течение 3 ч при постоянном перемешивании. Выделение соединений алюминия из нитратных растворов, осуществляется нейтрализацией раствора с осаждением гидрооксида алюминия. При обработке азотнокислого раствора нефелина раствором щелочи образуется $Al(OH)_3$, $Fe(OH)_3$ и $NaNO_3$. Исследование процесса обработки азотной кислотой нефелиновых сиенитов Зардалекского месторождения. Методом рентгенофазового анализа установлено, что с использованием азотной кислоты из нефелинового сиенита получены концентраты глинозема, оксидов железа и нитратов натрия и калия.

Ключевые слова: Зардалек, нефелин, полевой шпат, кремнезем, глинозем, спектральный анализ, руда.

Due to the fact that the degree of extraction of aluminum from nepheline into the solution when processing with nitric acid is very small, to increase it, experiments on preliminary burning of nepheline in a muffle furnace at a high temperature for an hour were carried out, allowing to transfer difficult-to-find aluminum minerals to acid-soluble forms. To dissolve nepheline syenite, nitric acid is added to the sample after firing. The resulting mixture is boiled for 3 hours with constant stirring. Isolation of aluminum compounds from nitrate solutions is carried out by neutralizing

the solution with precipitation of aluminum hydroxide. When treating nepheline nitrate solution with alkali solution, $Al(OH)_3$, $Fe(OH)_3$ and $NaNO_3$ are formed. Investigated the processing of nitric acid nepheline sienites Zardalek field. By the method of X-ray phase analysis, it was found that using nitric acid from nepheline syenite, concentrates of alumina, iron oxides and nitrates of sodium and potassium were obtained.

Key words: Zardalek, nepheline, feldspar, silicon oxide, aluminium oxide, spectral analyses, ore.

Алюмосиликатные породы широко распространены в природе и вместе силикатами составляет более 95% массы земной коры. Эти породы, в том числе нефелиновые сиениты, являются практически неисчерпаемым источником глинозема, кремнезема, щелочей, шлама для получения цемента, а также редких металлов [1].

Нефелиновые сиениты, у которых вместо кварца содержится нефелин, впервые описаны в начале XIX столетия в Ильменских горах под названием «ильменский гранит» из-за внешнего сходства с гранитом. Эти породы образуют группу магматических щелочных горных пород, состоящих из нефелина, щелочного полевого шпата, биотита, щелочных амфиболов и пироксенов, а также других в большинстве своем аксессуарных минералов [2].

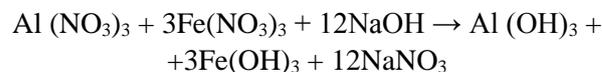
Известны многие способы переработки высококремнистых алюминиевых руд, которые разделяются на щелочные, кислотные, термические и комбинированные [3].

Для видов сырья, содержащих значительно большее количество кремнезема и меньшее глинозема по сравнению с бокситами, более приемлемыми является применение кислотных способов, которые позволяют провести селективное выделение кремнезема и сократить материальный поток. Однако при кислотной обработке возникают существенные трудности связанные отделением и промыванием кремнеземистого шлама, очистки алюминиевых растворов от железа, получением глинозема определенного состава, пригодного для электролиза, регенерация кислот и применения кислотостойкой аппаратуры. Поэтому основное внимание исследователей во всем мире сосредоточено на преодолении этих трудностей [4].

В связи с тем, что степень извлечения алюминия из нефелина в раствор при обработке азотной кислотой очень мала, для ее увеличения были проведены эксперименты по предварительному обжигу нефелина в муфельной печи при температуре 500-600°C в течение 1 часа, позволяющие перевести трудноскрываемые минералы алюминия в кислоторастворимые формы.

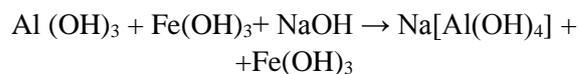
Для растворения нефелинового сиенита, после обжига в пробу добавляется 60%-ная азотная кислота ($\rho = 1,3659 \text{ г/см}^3$). Полученная смесь подвергается кипячению при температуре 95-100°C в течение 3 ч при постоянном перемешивании. Обработанная смесь, после охлаждения переводится в мерную колбу. Для полноты перевода растворимой части нефелина в нитраты, раствор подвергается дальнейшему кипячению в течение 30 мин. Выделение соединений алюминия из нитратных растворов, осуществляется нейтрализацией раствора с осаждением гидроксида алюминия.

При обработке азотнокислого раствора нефелина раствором щелочи образуются следующие продукты:



Раствор разделяли от осадка центрифугированием. Осадок состоит из $Al(OH)_3$ и $Fe(OH)_3$, а в растворе остается соли натрия и калия.

Осадок после разделения от жидкости с помощью центрифугирования обрабатывается раствором щелочи:



В результате этой реакции Al переходит в раствор в виде $Na[Al(OH)_4]$, а Fe остается в осадке. Высушенный осадок прокаливали при 900°C до постоянного веса.

На рисунке 1 представлена дифрактограмма оксидов железа, полученных из нефелинового сиенита Зардалек, а результаты расчета представлены в таблице 1.

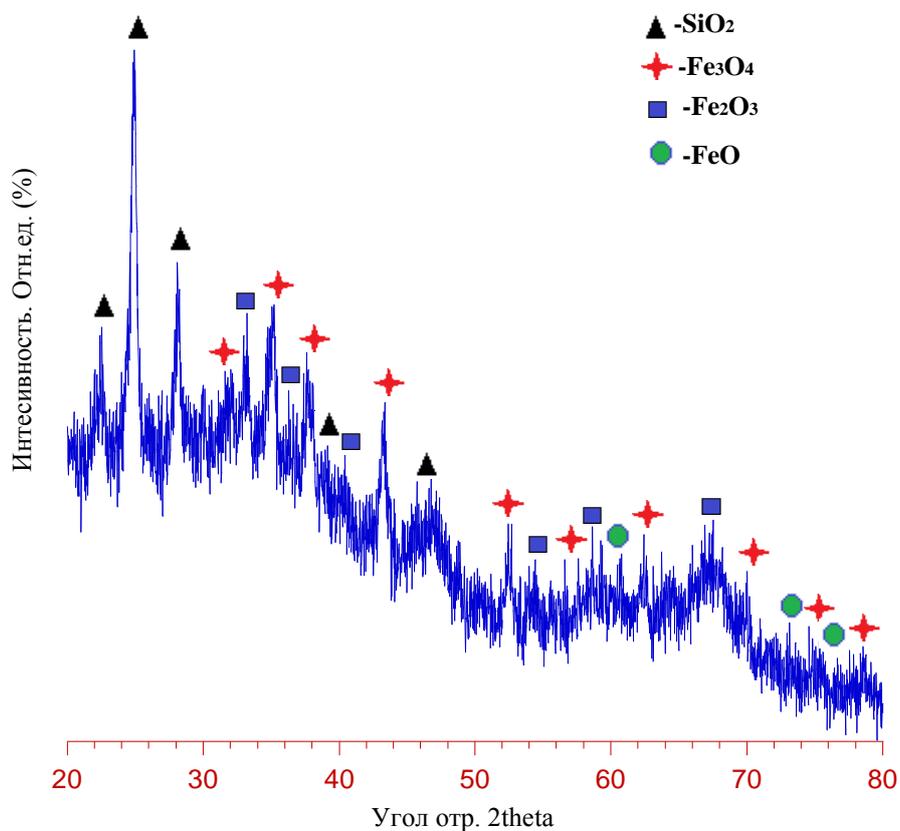


Рис. 1. Дифрактограмма оксидов железа, полученного из нефелинового сиенита Зардалек.

Таблица 1

Результаты расчета дифрактограммы оксидов железа, полученного из нефелинового сиенита Зардалек

№	Экспериментальные данные			Фазовый состав				
				FeO	Fe ₂ O ₃	Fe ₃ O ₄	SiO ₂	Пар.кр.реш.
	2θ	d, Å°	I	hkl	hkl	hkl	hkl	Å°
1.	24,94	3,5701	100				321	13,36
2.	28,1	3,1754	74				411	13,47
3.	29,9	2,9882	58			220		8,45
4.	31,62	2,8295	61				332	13,3
5.	32,98	2,7159	65				422	13,3
6.	33,24	2,6952	68		112			-
7.	35,06	2,5594	69			311		8,46
8.	35,18	2,5509	69		101			-
9.	37,62	2,3909	63			222		8,31
10.	37,88	2,3751	59				440	13,44
11.	40,46	2,2294	51		102			-

12.	43,36	2,0867	57			400		8,35
13.	45,74	1,9838	47				631	13,45
14.	46,76	1,9426	48				444	13,46
15.	52,7	1,7368	42				730	13,3
16.	53,72	1,7062	35			422		8,36
17.	54,3	1,6894	37		123			-
18.	55,52	1,6551	35				810	13,34
19.	55,8	1,6475	34				811	13,38
20.	56,6	1,6261	38		233			-
21.	57,6	1,6002	38			511		8,32
22.	60,62	1,5275	38	220				4,32
23.	62,42	1,4877	41			440		8,42
24.	63,1	1,4733	37		103			-
25.	64,34	1,4479	37		112			-
26.	67,48	1,3879	42		224			-
27.	70,98	1,3278	31			620		8,4
28.	73,14	1,2939	30	311				4,29
29.	74,6	1,2721	30			533		8,34
30.	76,7	1,2424	25	222				4,3
31.	78,36	1,2202	26		204			-
32.	80,36	1,1948	26			444		8,28
33.	85,26	1,1383	24		231			-
34.	86,22	1,128	23			642		8,44
35.	88,18	1,1079	24			553		8,5

Анализ дифрактограммы показывает, что фазовый состав продукта состоит из FeO, Fe₂O₃, Fe₃O₄ и SiO₂.

Отфильтрованный и высушенный осадок после прокаливания при температуре 500-600°C изучался методом рентгенофазового анализа с использованием дифрактометра с Cu K_α- излучением. На дифрактограмме, представленной на рисунке 2 отчетливо видны пики характерные

для Al₂O₃. Кроме того, имеются рефлексы, характерные для Al(OH)₃, Al(OH)₃·5H₂O и AlFe₂O₄. Кроме этих фаз в небольшом количестве присутствует SiO₂. Основную фазу составляет AlFe₂O₄.

Таким образом, из представленных данных (рис. 2. и табл. 2.) видно, что при разложении азотной кислотой обожженного нефелина достигается максимальная степень извлечения Al в раствор.

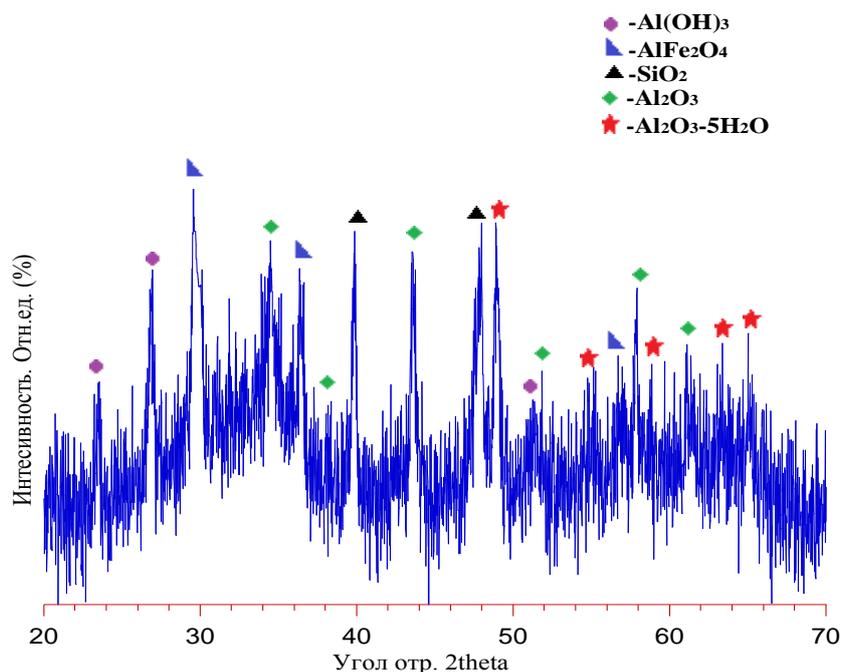


Рис. 2. Дифрактограмма глинозема, полученного из нефелинового сиенита Зардалек.

Таблица 2

Результаты расчета дифрактограммы глинозема, полученного из нефелинового сиенита Зардалек

№	Экспериментальные данные			Фазовый состав					
				Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃ ·5H ₂ O	SiO ₂	AlFe ₂ O ₄	Al(OH) ₃	Пар.кр.реш.
	2θ	d, Å	I	hkl	hkl	hkl	hkl	hkl	А°
1.	23,22	3,8305	54					110	-
2.	26,78	3,3289	59					111	-
3.	29,82	2,9961	100				220		8,26
4.	34,4	2,6069	60	104					a=4,76;c=12,2
5.	36,6	2,4551	59				311		8,2
6.	38,06	2,3642	53	110					a=4,76;c=12,2
7.	39,88	2,2604	62			101			a=4,18; c=2,66
8.	43,56	2,0776	61	113					a=4,76;c=12,2
9.	47,56	1,9118	61	202					a=4,76;c=12,2
10.	47,98	1,896	62			210			a=4,18; c=2,66
11.	48,9	1,8625	62		203				a=5,57;c=8,76
12.	50,84	1,7959	52					122	-
13.	51,86	1,7629	55	024					a=4,76;c=12,2
14.	54,78	1,6757	54		212				a=5,57;c=8,76
15.	56,72	1,6229	56		204				a=5,57;c=8,76
16.	57	1,6156	55				511		8,26
17.	57,94	1,5916	58	116					a=4,76;c=12,2
18.	58,74	1,5718	54		301				a=5,57;c=8,76
19.	61,06	1,5175	56	122					a=4,76;c=12,2
20.	63,06	1,4741	55		006				a=5,57;c=8,76
21.	65,04	1,4339	57		205				a=5,57;c=8,76

При обработке азотнокислого раствора нефелина раствором щелочи в растворе остается соли натрия и калия. Выпариванием жидкости получили остаток, представленный в виде KNO_3 и $NaNO_3$. Дифрактограмма нитратов натрия и

калия, полученных из нефелинового сиенита Зардалек показано на рисунке 3, а результаты расчета в таблице 3.

Результаты расчета дифрактограммы показывают, что, продукт состоит из KNO_3 и $NaNO_3$.

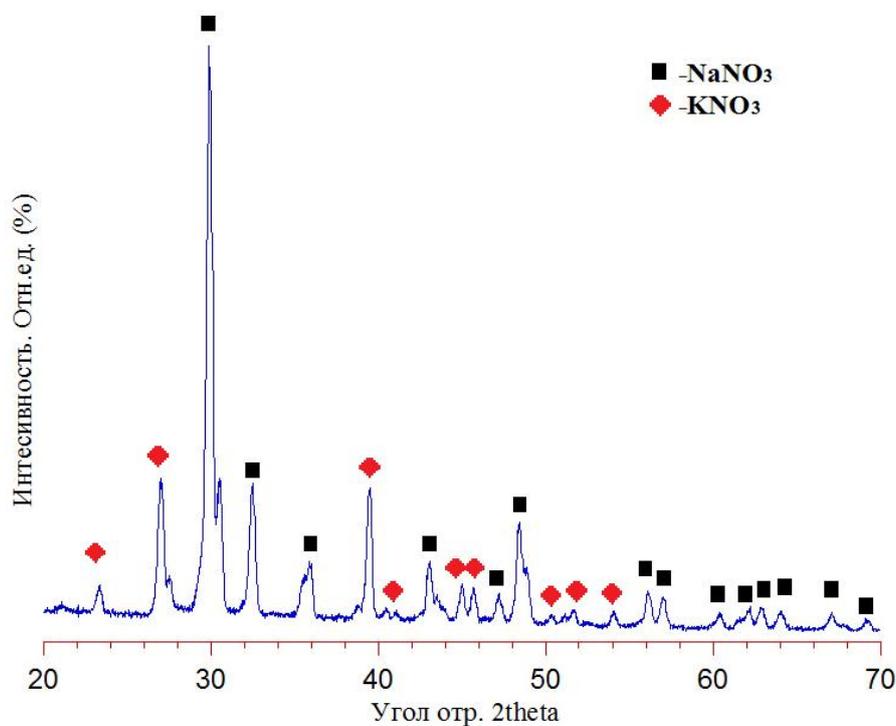


Рис. 3. Дифрактограмма нитратов натрия и калия, полученных из нефелинового сиенита Зардалек.

Таблица 3

Результаты расчета дифрактограммы нитратов натрия и калия, полученных из нефелинового сиенита Зардалек

№	Экспериментальные данные			Фазовый состав	
	2θ	d, Å	I	NaNO ₃ hkl	KNO ₃ hkl
1.	23,3	3,7186	9		102
2.	26,98	3,3046	27		200
3.	29,9	2,9882	100	104	
4.	30,46	2,9346	26		201
5.	32,46	2,7582	26	006	
6.	35,48	2,53	11	110	
7.	35,84	2,5054	13		121
8.	38,56	2,3347	5	113	
9.	39,52	2,2802	25		004
10.	40,34	2,2357	5		203
11.	40,6	2,222	5		122
12.	43,08	2,0997	12	202	
13.	43,22	2,093	8		213
14.	44,94	2,017	9		114

15.	45,6	1,9893	8		302
16.	47,04	1,9317	7	024	
17.	48,38	1,8813	19	018	
18.	48,64	1,8718	13	116	
19.	49,96	1,8254	4		031
20.	50,84	1,7959	4		214
21.	51,26	1,7828	4		105
22.	53,9	1,7009	4		115
23.	56,04	1,64096	8	211	
24.	56,94	1,6171	7	122	
25.	60,24	1,5362	4	214	
26.	61,32	1,5117	3	208	
27.	62	1,4968	5		412
28.	62,72	1,4813	5	125	
29.	63,84	1,458	4	300	
30.	66,9	1,3985	4	002	
31.	68,84	1,3638	3	217	
32.	72,66	1,2964	2	128	
33.	74,98	1,2666	2	220	
34.	81,74	1,1781	3	210	
35.	82,66	1,1673	3	134	

Таким образом, исследован процесс обработки азотной кислотой нефелиновых сиенитов Зардалекского месторождения. Методом рентгенофазового анализа установлено, что с использованием азотной кислоты из нефелинового сиенита получены концентраты глинозема, оксидов железа и нитратов натрия и калия.

Литература:

1. Арлюк Б.И., Киселев А.И., Пивнев А.И. Эффективность комплексной переработки нефелинового сырья на глинозем, содопродукты и цемент / Научные труды ВАМИ, 1990. - С. 73-78.
2. Данциг С.Я. Пивоваров В.В. Нефелиновые породы комплексное алюминиевое сырье. - М.: Недра, 1988. - 192 с.
3. Захаров В.И., Калинин В.Т., Матвеев В.А., Майоров Д.В. Химико-технологические основы и разработка новых направлений комплексной переработки и использования щелочных алюмосиликатов. - Часть I. - РАН. Апатиты, 1995.
4. Панов А.А. Состояние и перспективы развития кислотных способов получения глинозема / А.А. Панов, А.С. Сенюта, А.Г. Суус, Ю.А. Лайнер / Международный конгресс «Цветные металлы-2012»: Материалы конференции. - Красноярск, 2012. - С. 272-277.

Рецензент: к.хим.н., доцент Насирдинова Г.К.