

# ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

УДК 626.877 : 549.621.4

Комплексное использование  
минерального сырья. № 4. 2017.

Н. И. КОПЫЛОВ<sup>1\*</sup>, Э. В. СОЛОТЧИНА<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт химии твёрдого тела и механохимии СО РАН, Новосибирск, Россия,  
\*e-mail: kolyubov@narod.ru

<sup>2</sup>Институт геологии и минералогии имени академика В.С. Соболева, Новосибирск, Россия

## ФАЗОВЫЕ ПРЕОБРАЗОВАНИЯ ПРИ ПРЕДВАРИТЕЛЬНОЙ ПОДГОТОВКЕ В ПРОЦЕССЕ ПРОИЗВОДСТВА КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ<sup>1</sup>

**Резюме:** Статья посвящена исследованию впервые обнаруженного процесса образования нефелина в материалах шихт производства керамических материалов, содержащих глины Красноярского и Сукпакского месторождений Тувы и кек деарсенизации шлама отвалов Хову-Аксы. В данной работе при проведении рентгенофазового анализа продуктов предварительной подготовки шихт были установлены значительные изменения фазового состава, подготовленного к обжигу материала. В нём полностью отсутствуют основные фазы исходных смесей (силикат  $\text{Na}_4\text{Mg}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}$  и кальцит), а вместо них в значительном количестве (~ 50 %) образуется новая фаза – нефелин. Для определения возможной схемы образования нефелина в условиях предварительной подготовки шихт в работе были рассмотрены некоторые варианты химизма этого процесса с их термодинамическим анализом. На основании расчётов энергии Гиббса реакций было показано, что образование нефелина может происходить в условиях данной обработки при минимальной компонентности системы, без участия карбонатных фаз (кальцита, доломита). Взаимодействие осуществляется между силикатом  $\text{Na}_4\text{Mg}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}$  и каолинитом  $\text{Al}_4[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_8$  с образованием синтетического нефелина  $\text{Na}[\text{AlSiO}_4]$  или силикатом  $\text{Na}_4\text{Mg}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}$ , каолинитом  $\text{Al}_4[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_8$  и ортоклазом  $\text{K}[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}]$  с образованием природного нефелина  $\text{K}_{0,25}\text{Na}_{0,75}[\text{AlSiO}_4]$ .

**Ключевые слова:** нефелин, каолинит, ортоклаз, глины, кек деарсенизации, энергия Гиббса, энтропия, энтальпия, кальцит, силикат

**Введение.** За 20-летний период комбинатом «Тувакобальт» при переработке комплексных руд месторождения Хову-Аксы в его отвалах было накоплено порядка 2 млн. т. отходов (шлама), содержащих высокие концентрации (2,2 - 5,2 %, среднее 3,5 %) мышьяка [1] (здесь и далее % мас.). В результате воздействия внешних факторов и естественного гипергенеза материалов отвала происходит миграция мышьяка в окружающую среду [2,3]. Проведенный анализ показал, что в почвах близлежащей к отвалу территории в 2 км<sup>2</sup> концентрация мышьяка к началу 2000 года составляла от 23 до 40 ПДК [1]. Установлено, что по мере увеличения сроков хранения в условиях отвального содержания этих материалов опасность заражения окружающей среды региона будет неминуемо возрастать [2-5]. В связи с этим, в рамках решения данной проблемы в течение ряда лет Институтом химии твёрдого тела и механохимии (ИХТТМ) СО РАН совместно с Тувинским институтом комплексного освоения

природных ресурсов (ИКОПР) СО РАН проводились исследования по деарсенизации отвального шлама комбината «Тувакобальт» [6]. А также проводилось изучение возможности использования отвальных продуктов в производстве керамических материалов [7], фазовых преобразований в смесях глин тувинских месторождений со шламом и кеком деарсенизации данного шлама при их обжиге [8]. Было показано, что при нагреве смесей глин с кеком фазовые изменения происходят за счёт поэтапного разложения силикатов с удалением различного типа влаги, а также за счёт разложения карбонатов с возгоном  $\text{CO}_2$  и высвобождением активных аморфных оксидов. Последние в области высоких температур способны образовывать новые структуры типа шпинели, муллита, плагиоклаза. Кек деарсенизации практически не содержит мышьяк, что позволяет использовать его как исходное техногенное сырьё для производства различного рода строительных и керамических изделий.

<sup>1</sup> На стадии подготовки шихт в работе принимала участие инженер Шоева Т.Е.

При последующем проведении исследований уже на стадии подготовки к обжигу шихты, состоящей из смесей глин месторождений Тувы и кека деарсенизации шлама отвала, было впервые обнаружено, что в материале смеси происходят фазовые превращения с образованием нефелина. Это послужило поводом для проведения изучения химизма образования нефелина в данных конкретных условиях подготовки шихт к обжигу.

При проведении литературного обзора по данному вопросу было обнаружено, что публикации по нефелину за период текущего столетия ограничиваются в основном технологической проблематикой, его наличия в качестве важного компонента в бокситовых рудах и глинозёмах при их переработке, например, в работах [9-11].

Ретроспективный анализ литературы по данному вопросу показал следующее.

Многочисленные исследования химизма образования нефелина и других минералов его группы в недрах планеты были проведены геохимиками в основном в предыдущем столетии. По данным исследований, этот процесс связан с высвобождением кремния из первичных силикатов в ходе реакций обменного разложения в гидротермальных режимах. Поэтому основная часть этих работ при исследовании по образованию и получению нефелина производилась методами гидротермального синтеза. Были изучены влияния температуры, состава исходных компонентов, их концентраций, щёлочности растворов, давления в системе, влияние на процесс содержания воды в составе гидротермального флюида. Практически, все опыты велись в температурном интервале 300 – 600 °С и давлении в системе от 500 до 4000 атм.

Так, например, в работе [12] гель состава  $\text{Na}_2\text{O} : \text{Al}_2\text{O}_3 : n\text{SiO}_2$  ( $n=1 - 12$ ) нагревали и выдерживали при 300-450°С. Нефелиновый продукт получали при введении в раствор 100 % избыток NaOH по отношению к содержанию его в геле.

Фазовое состояние в системе нефелин – альбит – вода в температурных пределах до 500 °С было изучено в работе [13]. Установлено, что устойчивая фаза нефелина в данной системе образуется при температурах > 450 °С.

В работе [14] исследовали влияние на силикат (альбит)  $\text{Na}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$  растворов карбонатов в температурном интервале 300 – 700 °С и давлении от 500 до 4000 кг/см<sup>2</sup>. Опыты показали, что в интервале 300 – 500 °С образуется анальцит  $\text{Na}[\text{AlSi}_2\text{O}_6]\text{H}_2\text{O}$  и канкринит  $\text{Na}_3\text{Ca}[\text{AlSiO}_4]_3(\text{CO}_3, \text{SO}_4)\text{H}_2\text{O}$ , а в интервале 500 – 700 °С – содалит  $\text{Na}_8[\text{AlSiO}_4]_6\text{Cl}_2$  и нефелин  $\text{KNa}_3[\text{AlSiO}_4]_4$ . При этом установлено,

что изменение давления в системе не оказывает влияния на характер взаимодействия щелочного раствора и альбита.

Гидротермальный синтез в условиях высококонцентрированных растворов по NaOH в системе  $\text{Na}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$  был проведён в работе [15]. Было установлено, что при 400 °С повышение концентрации щёлочи приводит последовательно к образованию и смене конденсируемых фаз: анальцит – нефелин-гидрат – нефелин – канкринит – содалит.

Исследование влияния давления и температуры на образование нефелина в флюидных расплавах [16] показали, что в системах с умеренным содержанием щёлочи (5,71 %  $\text{Na}_2\text{O}$ ) при давлении, равном 5-15 кбар, и высоком содержании воды возможно образование нефелиновой жидкости, а при высоком содержании щёлочи (11,01 %  $\text{Na}_2\text{O}$ ) и низкой концентрации воды (3 и 9 %) образуется фаза нефелина в парагенезисе с пироксеном и биотитом. Его кристаллизация осуществляется в широком температурном интервале в системах с низкими концентрациями воды.

В работе [17] на основании опытов, приближенных к природным условиям, при взаимодействии высокотемпературных растворов был синтезирован нефелин в парагенезисе с пировскитом и основными силикатами кальция и магния. Также было показано, что при повышенной щёлочности идёт процесс иной направленности, другого парагенезиса без образования нефелина. Щелочная среда также влияет и на тип кремнекислородных материалов. Таким образом, тип радикала получаемого силиката зависит от внешнего фактора, а не от концентрации кремнекислоты в растворе-флюиде. По мере повышения щёлочности раствора, ослабляются кислотные и усиливаются основные свойства силикатов, что приводит к вытеснению слабых катионов (Mg, Fe) более сильными (K, Na, Ca).

К наиболее поздней работе в этом направлении следует отнести запатентованный уже в новом столетии способ получения твёрдого продукта типа нефелина в результате проведения реакции водного раствора щёлочи (3-10 моль/дм<sup>3</sup>) с метакаолином с образованием кристаллической фазы типа цеолит-А, который переводят в фазу нефелина термической обработкой при температуре 1000-1500 °С [18].

Также, в разное время, начиная ещё с конца XIX века, велись исследования по получению нефелина «сухим» высокотемпературным синтезом, без использования высокого давления и водных растворов, например, в работах [19-21].

Таким образом, обнаруженная возможность образования нефелина в условиях низких температур и давления представляет определённый интерес для исследования. Результатам изучения этого вопроса посвящена данная работа.

**Экспериментальная часть.** Исходными материалами шихт были глины Сукпакского и Красноярского месторождений (Республика Тува) и кек – продукт деарсенизации отвального шлама комбината «Тувакобальт».

*Химический состав проб* определялся методом рентгенофлуоресцентного анализа на рентгеновском спектрометре ARL-9900-XP фирмы ARL (Applied Research Laboratories). Анализируемая проба высушивалась при 105 °С в течение 1,5 ч, затем прокаливалась при 960 °С в течение 2,5 ч и смешивалась с флюсом (66,67 % тетрабората лития; 32,83 % метабората лития и 0,5 % лития бромистого) в соотношении 1:9 (общий вес смеси составляет 5 г). Смесь плавилась в платиновых тиглях в индукционной печи Lifumat-2,0-Ох, Германия. Для контроля правильности анализа использовались государственные стандартные образцы состава горных пород.

*Минеральный состав смесей* исходных компонентов, а также продуктов их обработки определяли методом рентгенофазового анализа (РФА) с использованием порошкового рентгеновского дифрактометра ARL XTRA фирмы Thermo Scientific ARL Products (Швейцария). Образцы истирали в спирте и наносили на стеклянную подложку

с толщиной препарата ~20 мг/см<sup>2</sup>. Образцы были отсканированы (излучение Cu-Kα) в интервале от 2° до 65° (2θ) с шагом 0,05°, время сканирования в точке – 3 с. Расшифровка дифракционных картин минералов проводилась сопоставлением с эталонными данными международной порошковой базы данных «Powder diffraction files» (PDF).

Химический и фазовый составы компонентов шихт представлены в таблицах 1 и 2.

При предварительной подготовке шихт к термической обработке материал каждого компонента подвергался сушке до постоянного веса и последующему измельчению в шаровой мельнице до крупности < 0,63 мм. Из полученных материалов готовили шихты с соотношением 80 % глины и 20 % кека. Полученную шихту увлажняли добавлением воды в количестве 10 % от её суммарной сухой массы. Для равномерного распределения влаги по всему объёму пробы материал протирали через сито с диаметром отверстий в 1 мм и вновь перемешивали. Далее шихты подвергали полусухому прессованию с получением цилиндрических образцов диаметром 40 мм. Прессование производили с использованием гидравлического прессы П-10 (с предельной нагрузкой 100 кН). Усилие сжатия прессы изучаемых шихт (по показаниям манометра) составляло 3150 кгс (25 МПа). Для равномерного высушивания полученные образцы сначала выдерживались 2-е суток при комнатной температуре на стеклянной подложке, под влажной тканью, а затем прогревали в сушильном шка-

Таблица 1 – Данные рентгенофлуоресцентного анализа исходных продуктов

Исходный продукт	Содержание, %								
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	CaO	TiO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	аморф. фаза
кек деарсенизации	27,88	7,04	7,68	7,99	14,75	0,31	18,91	0,45	12,91
глина красноярская	55,73	14,26	6,20	2,48	6,36	0,75	2,17	2,24	8,22
глина сукпакская	49,76	14,86	7,26	3,22	8,24	0,83	1,15	2,17	11,05

Таблица 2 – Фазовый состав исходных продуктов по данным РФА

Название образца	Фазовый состав	
	Доминируют	Примесь
Кек деарсенизации	Доминируют	силикат Na <sub>4</sub> Mg <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> O <sub>10</sub> (PDFCard №331265), кальцит, мегнетит
	Примесь	гематит, цеолит (жисмондин?), кварц
Глина красноярская	Доминируют	кварц, калиевый полевой шпат (кпш), плагиоклаз, кальцит
	Присутствуют	хлорит, каолинит, слюда (мусковитного типа), смектит
	Следы	иллит-смектит, гематит, сидерит, гетит (?)
Глина сукпакская	Доминируют	кварц, кальцит
	Присутствуют	плагиоклаз, каолинит, калиевый полевой шпат (кпш), слюда, смектит, иллитин-смектит, гематит

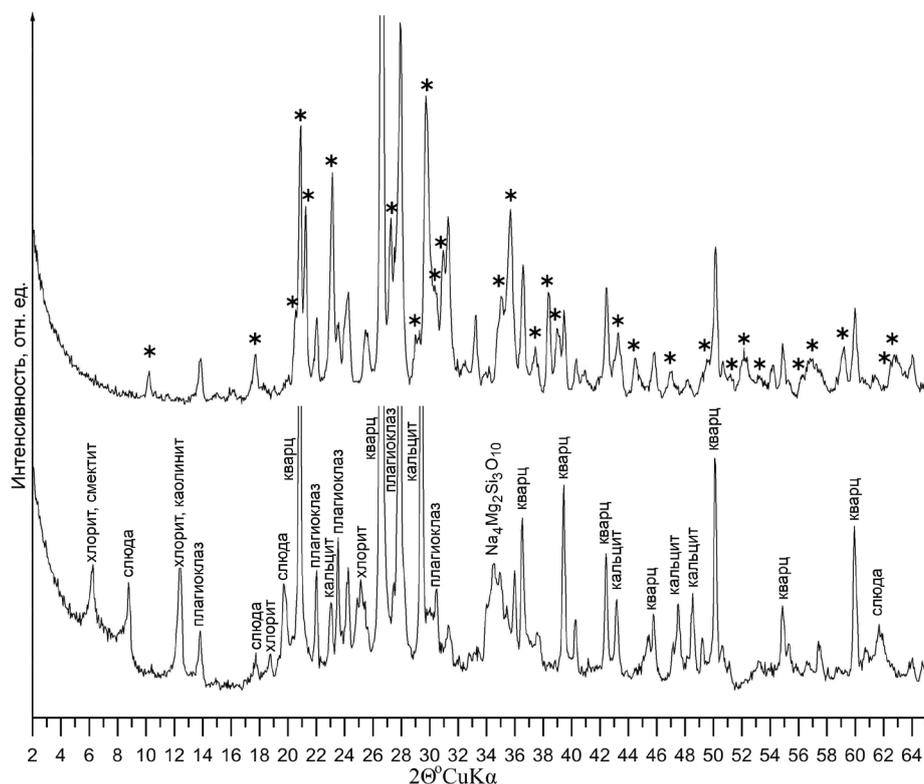


Рисунок 1 – Дифрактограммы шихты красноярская глина + кек: нижняя - исходная механическая смесь; верхняя - конгломерат после добавления воды и прессования; \* - пики нефелина

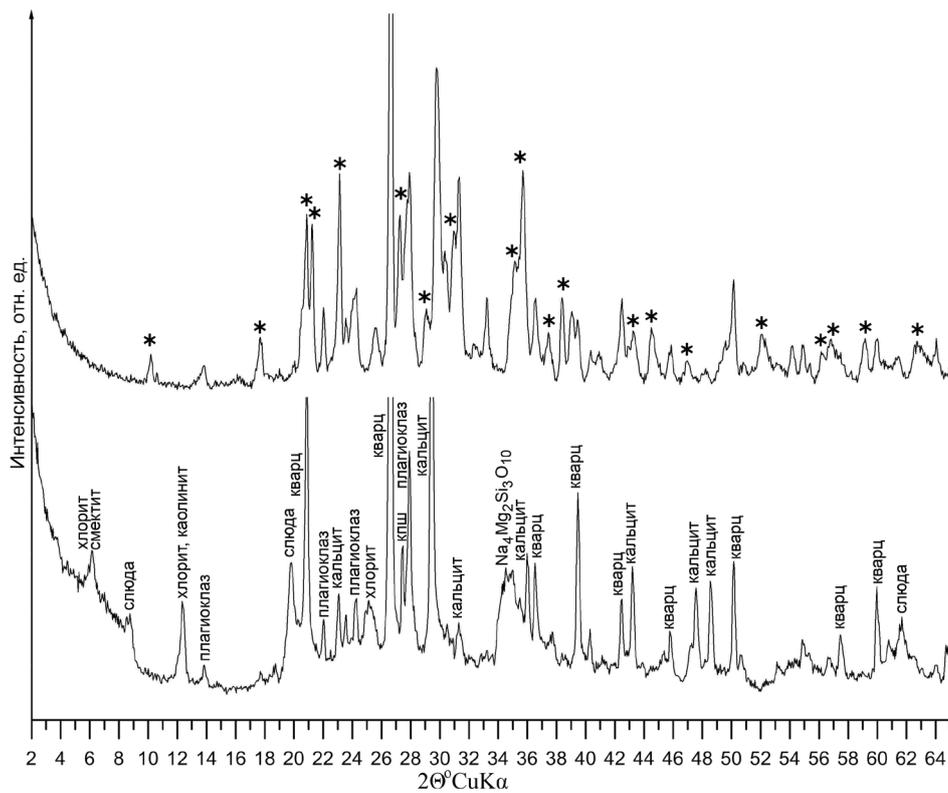


Рисунок 2 – Дифрактограммы шихты сукбакская глина + кек: нижняя - исходная механическая смесь; верхняя - конгломерат после добавления воды и прессования; \* – пики нефелина

фу при 105 °С и далее выдерживали на воздухе до постоянного веса.

Приготовленные шихты были подвергнуты повторному фазовому анализу (РФА) с целью проверки вероятного изменения фазового состояния при их подготовительной обработке. Проведенный анализ выявил резкое отличие минерального состава обработанных шихт от состава исходных смесей. Полученные дифрактограммы исследуемых шихт приведены на рисунках 1 и 2, а их минералогический состав в таблицах 3 и 4.

Таблица 3 – Фазовый состав шихты: сукпакская глина + 20 % кека

Состав шихты до обработки	Состав шихты после обработки
Кварц ~ 15-20 %	Кварц ~ 10-15 %
Кальцит ~ 15-20 %	Плагиоклаз (альбит) ~ 10 %
Плагиоклаз ~ 15 %	Возможное присутствие: оксиды железа, сидерит, MgSiO <sub>3</sub>
КПШ ~ 5 %	
Глинистые минералы:(слюда, хлорит, смектит, каолинит) ~20-25 %	Основное содержание: нефелин KNa <sub>3</sub> [AlSiO <sub>4</sub> ] <sub>4</sub> >> 50 %
Na <sub>4</sub> Mg <sub>2</sub> Si <sub>3</sub> O <sub>10</sub> ~ 10-15 %	
Небольшие примеси: оксиды железа ~ 1-3 % и следы сидерита	

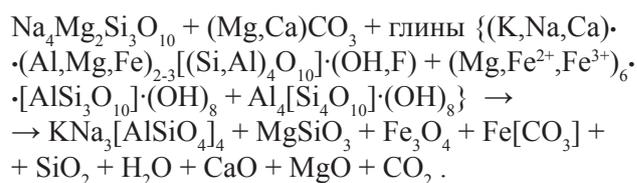
Таблица 4 – Фазовый состав шихты: красноярская глина + 20 % кека

Состав шихты до обработки	Состав шихты после обработки
Кварц ~ 15-20 %	Кварц ~ 15-20 %
Плагиоклаз (альбит) ~ 15-20 %	Плагиоклаз (альбит) ~ 15-20 %
Кальцит ~ 10-15 %	КПШ ~ 5-10 %
КПШ ~ 5-10 %	Возможное присутствие: оксиды железа, MgSiO <sub>3</sub> , сидерит (?)
Глинистые минералы (слюда, хлорит, каолинит, смектит) ~ 20 %	
Na <sub>4</sub> Mg <sub>2</sub> Si <sub>3</sub> O <sub>10</sub> ~ 10-15 %	Основное содержание: нефелин KNa <sub>3</sub> [AlSiO <sub>4</sub> ] <sub>4</sub> >> 50 %
Небольшие примеси: амфибола ~ 1-3 %, гематита ~ 1-3 %	

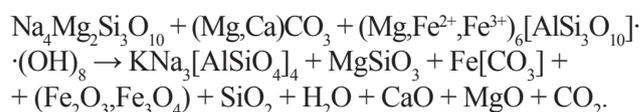
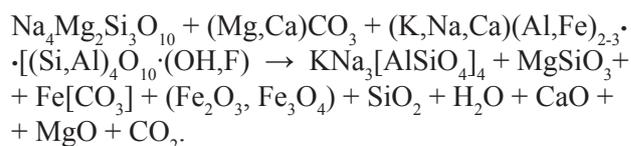
**Результаты и их обсуждение.** Анализ фазового состава исследуемых продуктов показывает, что уже в результате предварительной обработки в

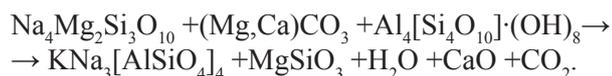
материале происходят химические реакции с формированием новой алюмосиликатной структуры – нефелина NaAlSiO<sub>4</sub>. По данным литературных источников [22-24] в природе химическая формула данного соединения отвечает более сложному структурному составу, включающему кроме натрия дополнительно ещё и калий, и ориентировочно соответствующему химической формуле KNa<sub>3</sub>[AlSiO<sub>4</sub>]<sub>4</sub> или K<sub>0,25</sub>Na<sub>0,75</sub>[AlSiO<sub>4</sub>].

Судя по данным РФА, получаемые шихты изначально имеют сложный минеральный состав, в котором при подготовке может происходить целый ряд возможных взаимодействий с образованием кроме нефелина некоторых сопутствующих минеральных фаз с неоднозначными химическими составами. Данные анализа показывают наличие многообразия химического состава минеральных фаз, как в исходной смеси, так и в материалах после их прессования и сушки. Так, если кварц SiO<sub>2</sub>, ортоклаз K[AlSi<sub>3</sub>O<sub>10</sub>], силикат Na<sub>4</sub>Mg<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>10</sub>, альбит Na[AlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>], каолинит Al<sub>4</sub>[Si<sub>4</sub>O<sub>10</sub>]·(OH)<sub>8</sub>, сидерит Fe[CO<sub>3</sub>], оксиды железа имеют постоянный химический состав, то амфибол (Mg, Fe<sup>2+</sup>, Ca)<sub>2-3</sub>(Mg, Fe<sup>2+</sup>, Al)[(Si, Al)<sub>4</sub>O<sub>11</sub>]<sub>2</sub>·(OH)<sub>2</sub>, некоторые минералы глин: слюда (K, Na, Ca)(Al, Mg, Fe)<sub>2</sub>(Si, Al)<sub>4</sub>O<sub>10</sub>·(OH, F), хлорит (Mg, Fe<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>)<sub>6</sub>(AlSi<sub>3</sub>O<sub>10</sub>)<sub>2</sub>·(OH)<sub>8</sub>, а также магниевый кальцит (Mg, Ca)CO<sub>3</sub>, могут иметь неопределённый химический состав, зависящий от условий их образования. Всё это в значительной степени затрудняет определение характера происходящего химического процесса. Отсюда, общая схема взаимодействия может иметь следующий вид:



При расчленении комплексного минерального массива глины на отдельные минеральные составляющие можно представить следующие варианты взаимодействия:



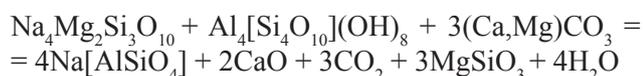


Из рассмотренных выше вариантов наиболее предпочтительной может быть последняя схема. При этом необходимо учитывать, что основным компонентом кека наряду с кварцем и кальцитом, по данным РФА, является силикат  $\text{Na}_4\text{Mg}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}$ , служащий натрий содержащим компонентом шихты. Кварц же в процессе обработки практически сохраняется, а кальцит в продукте обработки не обнаруживается, хотя его участие в процессе образования нефелина достаточно проблематично.

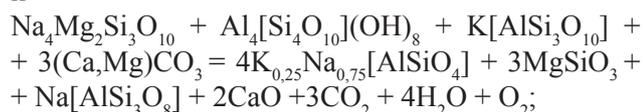
С целью установления наиболее вероятного химизма образования нефелина (как синтетического, так и природного) на стадии предварительной подготовки были рассмотрены несколько вариантов реакций взаимодействия в системе с участием кальцита и без него. Возможность осуществления реакций определяли по данным расчётов их энергии Гиббса с использованием методов, рассмотренных в руководстве [25] и рекомендованных для практического применения в металлургии и химической технологии.

Наиболее возможные варианты взаимодействия описываются реакциями:

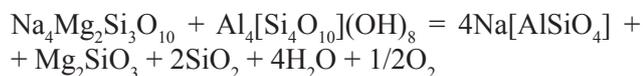
– с участием магнезиевого кальцита:



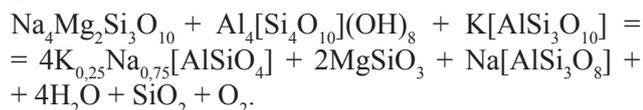
и



– без участия кальцита:



и



Рассчитанные по уравнению Гиббса-Гельмгольца энергии Гиббса ( $\Delta G^\circ_T$ ) реакций [26]:

– с участием кальцита соответственно равны для 25 °С: + 507,619 ккал/моль или +2125,3 Дж/моль и + 467,039 ккал/моль или +1955,4 Дж/моль, а для 100 °С: + 489,997 ккал/моль или +2051,52 Дж/моль и + 442,139 ккал/моль или +1851,15 Дж/моль ;

– без участия кальцита соответственно равны для 25 °С: – 388,458 ккал/моль или – 1626,4 Дж/моль и – 487,228 ккал/моль или – 2039,93 Дж/моль,

а для 100 °С – 400,908 ккал/моль или – 1678,52 Дж/моль и – 506,953 ккал/моль или – 2122,51 Дж/моль.

Таким образом, проведенные опыты показали, что в результате предварительной подготовки шихт, содержащих смеси глин Красноярского или Сукпакского месторождений с кеком деарсенизации шлама отвала комбината «Тувакобальт» в материале происходят фазовые преобразования с образованием (~>50 %) новой фазы – нефелина. При этом в продуктах предварительной обработки не обнаруживается присутствующих в исходных пробах фаз силиката  $\text{Na}_4\text{Mg}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}$  и магнезиевого кальцита. На основании полученных расчётов энергии Гиббса рассмотренных реакций можно заключить, что образование нефелина в данном случае возможно в режиме применяемой обработки при минимальной компонентности системы. Положительные значения энергии Гиббса указывают на невозможность в данных условиях осуществление реакций с участием кальцита. Термодинамически образование нефелина возможно при взаимодействии силиката  $\text{Na}_4\text{Mg}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}$  с компонентами глин: каолинитом  $\text{Al}_4[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_8$  с образованием синтетического нефелина  $\text{Na}[\text{AlSiO}_4]$  или каолинитом совместно с ортоклазом  $\text{K}[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}]$  с образованием природного нефелина  $\text{K}_{0,25}\text{Na}_{0,75}[\text{AlSiO}_4]$ .

**Выводы.** Результаты проведенных опытов показали, что образование нефелина возможно не только в условиях гидротермального синтеза или высокотемпературной плавки оксидных составов, но и в условиях тривиальной предварительной подготовки к обжигу шихт, содержащих в нашем конкретном случае смеси глин с кеком деарсенизации отвального шлама комбината «Тувакобальт». Проведенные термодинамические расчёты показали, что присутствующие в шихте карбонатные фазы (доломит и кальцит) в реакции образования нефелина не участвуют. Взаимодействие происходит между силикатом  $\text{Na}_4\text{Mg}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}$  и каолинитом  $\text{Al}_4[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_8$  с образованием синтетического нефелина  $\text{Na}[\text{AlSiO}_4]$  или силикатом  $\text{Na}_4\text{Mg}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}$ , каолинитом  $\text{Al}_4[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_8$  и ортоклазом  $\text{K}[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}]$  с образованием природного нефелина  $\text{K}_{0,25}\text{Na}_{0,75}[\text{AlSiO}_4]$ .

## ЛИТЕРАТУРА

- 1 Ондар С.О., Путинцев Н.И., Крыцын А.Н., Ондар Г.С. О состоянии природной среды Республики Тыва. – Кызыл: ТувИ-КОПР СО РАН, 2000. – С. 101.
- 2 Бортникова С.Б., Гаськова О.Л., Бессонова Е.П. Геохимия техногенных систем. – Новосибирск: Академ. ГЕО, 2006. – С. 169.
- 3 Копылов Н.И. Проблемы мышьяковых отвалов. – Новосибирск: Академ. Гео, 2012. – С. 182.
- 4 Matschullat J. Arsenic in the geosphere. A reviews // *Sci. Total. Environ.* – 2000. – V. 249. – P.297.
- 5 Набойченко С.С., Мамячиков С.В., Карелов С.В. Мышьяк в цветной металлургии. – Екатеринбург: УрО РАН, 2004. – С. 112-202.
- 6 Kopylov N.I., Kaminskij Yu.D. Output of arsenic from dumps of plant Tuvakobalt by combined method // *Bulletin of Karaganda University, Chemistry Series*, – 2016. – № 1(81), – P.60-64.
- 7 Каминский Ю.Д., Копылов Н.И., Шоева Т.Е., Полякова Н.С. Актуальные проблемы внедрения энергоэффективных технологий в строительство и инженерные системы городского хозяйства // К вопросу использования техногенного сырья для производства керамики: матер. междунар. науч-практ. конф. – Кызыл, Тува, Россия, 2015. – С. 40.
- 8 Копылов Н.И., Солотчина Э.П., Шоева Т.Е. Поведение смесей глин Тувы со шламом и кеком деарсенизации отвалов Хову-Аксы при обжиге // Комплексное использование минерального сырья. – 2017. – №2. – С. 65-71.
- 9 Конев А.В., Кузина Л.Н., Шульгина К.А., Богдановская С.Ф., Миронова Ж.В. Повышение показателей производства глинозёма за счёт рудоподготовки нефелина и известняка // VII междунар. конф. по цветным металлам: матер. конф. – Красноярск, Россия, 2015. – Т. II. – С. 185-187.
- 10 Пихтовникова А.Г., Данилов Д.А., Мухин Н.П., Шепелев Н.И. Исследование влияния качества нефелиновой руды на технологию производства глинозёма // Цветные металлы Сибири – 2010: матер. II междунар. конгресса. – Красноярск, Россия, 2010. – разд. 5 – С. 412-414.
- 11 Шепелев И.И., Дашкевич Р.Я., Головных Н.В., Пихтовников А.Г., Горбачёв С.Н., Мухин Н.П. Вовлечение в переработку некондиционного нефелинового сырья с применением глинозёмсодержащих добавок // Цветные металлы Сибири. – 2011: матер. III междунар. конгресса. – Красноярск, Россия, 2011. – разд. 11. – С. 88-91.
- 12 Barrer R.M., White E.A.D. Hydrothermal chemistry of silicates. Part II. Synthetic crystalline alumina-silicates // *Jour. Chem. Soc.* – 1952. – P. 1561-1571.
- 13 Saha P. The system  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$  (Nepheline) –  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$  (Albite) –  $\text{H}_2\text{O}$  // *The Amer. Mineralogist.* – 1961. – V. 46. – P. 859-884.
- 14 Иванов И.П. – Исследования минералообразования в открытой системе  $\text{H}_2\text{O} - \text{N}_2\text{O} - \text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$  // *Геохимия.* – 1965. – № 10. – С. 1212-1221.
- 15 Литвин Б.Н., Демьянец Л.Н. Получение монокристаллов нефелина гидротермальным способом // *Кристаллография.* – 1962. – Т. 7. вып. 4. – С. 643-644.
- 16 Наседкин В.В., Марков В.К., Кононова В.А., Петров В.П., Рябинин Ю.Н. Условия образования нефелина в свете экспериментов при высоких давлениях и температурах // *Нефелиновое сырьё.* – М.: Наука, 1978. – С. 128-135.
- 17 Бородин Л.С., Диков Ю.П. Высокотемпературный гидротермальный синтез нефелина и флогопита // *Экспериментальные исследования процессов минералообразования: сб. статей.* – М.: Наука, 1968. – С. 75-94.
- 18 Пат. 2257627 РФ. Способ обработки отходов едкого натра с получением нефелина / Фике Оливье, Ле Шанадек, Жибер Дидье.; Опубл. 27.07.2005.
- 19 Червинский П.Н. Искусственное получение минералов в XIX столетии. // *Киев. Университетские известия.* – 1887. – № 3. – С. 1903-1906.

- 20 Браунс Р. Химическая минералогия. – СПб.: Риккер, 1904. – Т. XII. – С. 486.
- 21 Eitel W. Über die Syntese der Feldspat vertreter // *Presschrift v. d. F. Labl. Ges. zu Leipzig.* – 1925. – P. 247.
- 22 Куликов Б.Ф., Зуев В.В., Вайншенкер И.А., Миненков Г.А. Минералогический справочник технолога-обогапителя. – Л.: Недра, 1985. – С. 264.
- 23 Бетехтин А.Г. Минералогия. – М.: Геолог. литература, 1950. – С. 956.
- 24 Годовиков А.А. Минералогия. – М.: Недра, 1983. – С. 647.
- 25 Касенов Б.К., Алдабергенов М.К., Пашинкин А.С. Методы прикладной термодинамики в химии и металлургии. – Караганда: Глассир, 2008. – С.332.
- 26 Копылов Н.И., Каминский Ю.Д., Касенов Б.К. Химизм образования нефелина в шихте производства керамических материалов // *Химическая технология.* – 2017 – Т. 18. № 9. – С. 401-407.

## REFERENCES

- 1 Ondar S.O., Putintsev N.I., Krytsyn A.N., Ondar G.S. O sostoyanii prirodnoj sredy Respubliki Tuva (On the state of the environment in the Republic of Tuva) Kyzyl: TuvICDNR SB RAS. **2000.** 101 (in Russ.)
- 2 Bortnikova S.B., Gas`kova O.L., Bessonova E.P. *Geokhimiya tekhnogennykh sistem* (Geochemistry of technogenic systems). Novosibirsk: Akadem. GEO, **2006.** 169. (in Russ.)
- 3 Kopylov N.I. *Problemy myshyakovykh otvalov* (Problems of arsenic-containing dumps). Novosibirsk: Akadem. Geo, **2012.** 182. (in Russ.)
- 4 Matschullat J. Arsenic in the geosphere, A reviews. *Sci. Total. Environ.*, **2000.** 249, 249. (in Eng.)
- 5 Naboichenko S.S., Mamyachikov S.V., Karelov S.V. *Mysh`yak v tsvetnoj metallurgii* (Arsenic in nonferrous metallurgy). Ekaterinburg: UrB RAS, **2004.** 112-202. (in Russ.)
- 6 Kopylov N.I., Kaminskij Yu.D. Output of arsenic from dumps of plant Tuvakobalt by combined method. *Bulletin of the Karaganda University, Chemistry Series*, **2016.** 1 (81). 60-64. (in Eng.)
- 7 Kaminskij Yu. D., Kopylov N.I., Shoeva T.E., Polyakova N.C. *K voprosu ispol'zovaniya tekhnogennogo syr'ya dlya proizvodstva keramiki.* (The use of technogenic raw materials for the production of ceramics). *Actual'nye problemy vnedreniya ehnergoehffektivnykh tekhnologij v stroitel'stvo i inzhenernye sistemy gorodskogo khozyajstva: mater. mezhdunar. konf.* (Urgent problems of the introduction of energo-efficient technologies into construction and the engineering systems of city economy: proceedings of the Internation. Sci. and Pract. conf.). Kyzyl, Tuva, Russia, **2015.** 40. (in Russ.)
- 8 Kopylov N.I., Solotchina E.P., Shoeva T.E. *Povedenie smesey glin Tuvy so shlamom i kekom dearsenizatsii otvalov Khovu-Akcy pri obzhige* (Bthavior of the mixtures of Tuva clays with sludge and cake of dearsenation of the dumps of Khovu-Akcy during roasting). *Compleksnoe ispol'zovanie mineral'nogo syr'ya = Complex use of mineral resources.* **2017.** 2, 65-71. (in Russ.)
- 9 Konev A.V., Kuzina L.N., Shul'gina K. A., Bogdanovskaya S.F., Mironova Zh.V. *Povyshnie pokazatelej proizvodstva glinozema za schet rudopodgotovki nefelina i izvestnika* (Improvement of the parameters of alumina production due to nepheline and lime ore preparation). *VII mezhdunar. konf. po tsvetnym metallam: mater. konf.* (VII Internation. Conf. on Nonferrous Metals: proceedings of conf.). Krasnoyarsk, Russia, **2015.** 1. 185. (in Russ.)
- 10 Pikhovnikova A.G., Danilov D.A., Mukhin N.P., Shepelev N.I. *Issledovanie vliyaniya kachestva nefelinovoy rudy na tekhnologiyu proizvodstva glinozema* (Investigation of the effect of the quality of nepheline ore on the technology of alumina production). *Tsvetnye metally Sibiri – 2010: mater. II mezhdunar. kongr.* (Non-

ferrous Metals of Siberia-2010: proceedings of II Internation. Congr.). Krasnoyarsk, Russia, **2010**. 5. 412. (in Russ.)

11 Shepelev I.I., Dashkevich R.Ya., Golovnykh N.V., Pikhovnikov A.G., Gorbachev S.N., Mukhin N.P. *Vovlechenie v pererabotku nekonditsionnogo syr'ya s primeneniem glinozemsoderzhashchikh dobavok*. (Involving non-conventional nepheline raw materials into processing using alumina-containing additives). *Tzvetnyye metally Sibiri -2011: mater. III mezhdunar. congr.* (Nonferrous Metals of Siberia-2011: proceedings of III Internation. Congr.) Krasnoyarsk, Russia, **2011**. 11. 88. (in Russ.)

12 Barrer R.M., White E.A.D. Hydrothermal chemistry of silicates. Part II. Synthetic Crystallite alumina-silicates. *Jour. Chem. Soc., London*. **1952**. 1561. (in Eng.)

13 Saha P. The system  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$  (Nepheline) –  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$  (Albite) –  $\text{H}_2\text{O}$ . *The Amer. Mineralogist*. **1961**. 46. 859. (in Eng)

14 Ivanov I.P. *Issledovaniya mineraloobrazovaniya v otkrytoy sisteme  $\text{H}_2\text{O} - \text{N}_2\text{O} - \text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$*  (Studies of mineral formation in an open system  $\text{H}_2\text{O} - \text{N}_2\text{O} - \text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ ). *Geokhimiya = Geochemistry*. **1965**. 10. 1212. (in Russ.)

15 Litvin B.H., Dem'yanets L.N. *Poluchenie monokristallov nefelina gidrotermal'nym sposobom* (Obtaining nepheline single crystals using the hydrothermal method). *Kristallografiya = Crystallography*. **1962**. 7. 4. 643 (in Russ.)

16 Nasedkin V.V., Markov V.K., Kononov V.A., Petrov V.P., Ryabinin Yu.N. *Usloviya obrazovaniya nefelina v svete ehksperimentov pri vysokikh davleniyakh i temperaturakh* (The conditions of nepheline formation in the light of the experiments at high pressure and temperature) *Nefelinovoe syr'e* (Nepheline Raw Material). Moscow: Nauka. **1978**, 128. (in Russ.)

17 Borodin L.S., Dikov Yu.P. *Vysokotemperaturnyj gidrotermal'nyj sintez nefelina i flogopita* (High-temperature hydrothermal synthesis of nepheline and phlogopite). *Ekspertimental'nye issle-*

*dovaniya processov mineraloobrazovaniya: Sb. Stat.* (Experimental studies of mineral formation processes: collection of articles). Moscow: Nauka, **1968**. 75 (in Russ.)

18 Pat. 2257627 RU. *Sposob obrabotki otkhodov edkogo natra s polucheniem nefelina* (Method of processing the wastes of sodium hydroxide with the synthesis of nepheline) / Fike Oliv'e, Le Shnadek, Zhiber Did'e. *Opubl.* 27.07. **2005**. (in Russ.)

19 Chervinskij P.N. *Iskusstvennoe poluchenie mineralov v XIX stoletii* (Artificial preparation of minerals in the XIX century). *Kiev. Universitetskie izvestiya = University proceedings*. **1889**. 3. 1903 (in Russ.)

20 Brauns R. *Khimicheskaya mineralogiya*. (Chemical mineralogy). St. Petersburg: Rikker. **1904**. XII 486 (in Russ.)

21 Eitel W. *Über die Syntese der Feldspat vertreter*. *Presschrift v. d. F. Labl. Ges. zu Ltipzig*. **1925**. 247. (in German)

22 Kulikov B.F., Zuev V.V., Vajnshtenker I.A., Mintkov G.A. *Mineralogicheskij spravochnik tekhnologa-obogatitelya* (Mineralogy handbook for technologists in concentrator works) Leningrad: Nedra. **1985**, 264 (in Russ.)

23 Betekhtin A.G. *Mineralogiya* (Mineralogy). Moscow: Geolog. Literature. **1950**, 956. (in Russ.)

24 Godovikov A.A. *Mineralogiya* (Mineralogy). Moscow: Nedra. **1983**, 647. (in Russ.)

25 Kasenov B.K., Aldabergenov M.K., Pashinkin A.S. *Metody prikladnoj termodinamiki v khimii i metallurgii* (Methods of applied thermodynamics in chemistry and metallurgy). Karaganda: Glassir. **2008**, 332 (in Russ.)

26 Kopylov N.I., Kaminskij Yu.D., Kasenov B.K. *Chimizm obrazovaniya nefelina v shikhte proizvodstva ceramicheskikh materialov* (Chemism of nepheline formation in the mixture of ceramic material). *Chimicheskaya tekhnologiya = Chemical technology*. **2017**. 18. 9. 401. (in Russ.)

#### ТҮЙІНДЕМЕ

Мақала құрамында Тувадағы Красноярск және Сукпак кен орындарының балшығы бар керамикалық материалдардың шихта өндірісіндегі нефелин құрылымын зерттеу мәселелері мен Хову-Аксы үйінді қалдықтарының деарсенизацияланған сүзінді мәселесіне арналған. Берілген мақалада шихталарды алдын ала дайындау өнімдерін рентгендік-фазалық сараптамалау барысында күйдіруге дайындалған материалдардың фазалық құрамының айтарлықтай өзгергендігі анықталды. Олардың құрамында бастапқы қоспалардың негізгі фазалары ( $\text{Na}_4\text{Mg}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}$  силикат және кальцит) мүлдем жоқ, ал олардың орнына біршама мөлшерде (~ 50 %) жаңа фаза-нефелин қалыптасады. Нефелиннің шихтаны алдын ала дайындау кезіндегі құрылу сызбасын анықтау үшін осы үрдістің химиялау үрдісі оның термодинамикалық сараптамасымен қарастырылды. Гиббс Энергиясы реакциясынан алынған есеп бойынша нефелиннің осы аталған жағдайдағы пайда болу үрдісі карбонаттық фазасыз (кальцит, доломит) жүзеге аса алады. Байланыс  $\text{Na}_4\text{Mg}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}$  силикаты мен  $\text{Al}_4[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_8$  каолиниті арасындағы синтетикалық нефелиннің түзілуі  $\text{Na}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$  арқылы жүзеге асады, немесе  $\text{Na}_4\text{Mg}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}$  силикатымен,  $\text{Al}_4[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_8$  каолинитімен және  $\text{K}[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}]$  ортоклаза арасындағы табиғи нефелиннің  $\text{K}_{0,25}\text{Na}_{0,75}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$  түзілуі арқылы жүзеге асады.

**Түйінді сөздер:** силикаттар, каолинит, нефелин, ортоклаз, рентгенфазалық талдау, саз, сүзінді

#### ABSTRACT

The paper deals with the studies of the problem connected with the formation of nepheline in the mixtures for the production of ceramic materials containing clay from the Krasnoyarsk and Sukpak deposits in Tuva, and cake from dearsenation of the sludge of the Khovu-Akxy tailings. During (Roentgen Phase Analysis) RPA studies of the products of the preliminary treatment of mixtures, substantial changes were established in the phase composition of the material prepared for roasting. The major phases of the initial mixtures (silicate  $\text{Na}_4\text{Mg}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}$  and calcite) are completely absent wherein after pretreatment; and instead, a new phase - nepheline - is formed in a substantial amount (~ 50 %). To determine a possible scheme of nepheline formation under the conditions of preliminary treatment of the mixtures, several versions of the chemism of this process were considered, in combination with thermodynamic analysis. It was demonstrated on the basis of the calculated Gibbs energy values that the formation of nepheline may occur under the conditions of presented kind of treatment with the minimal number of components in the system, without the participation of carbonate phases (calcite, dolomite). The interaction between silicate  $\text{Na}_4\text{Mg}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}$  and kaolinite  $\text{Al}_4[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_8$  proceeds with the formation of synthetic nepheline  $\text{Na}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$ , or the interaction between silicate  $\text{Na}_4\text{Mg}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}$ , kaolinite  $\text{Al}_4[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_8$  and orthoclase  $\text{K}[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}]$  proceeds with the formation of natural nepheline  $\text{K}_{0,25}\text{Na}_{0,75}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$ .

**Key words:** nepheline, silicate, kaolinite, orthoclase, Gibbs energy, clay, dearsenation cake, calcite, entropy, enthalpy

Поступила 11.10.2017.