

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Санкт-Петербургский горный университет»

На правах рукописи



Шайдулина Алина Азатовна

**РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ЦЕОЛИТОВ И ГИДРОКСИДА
АЛЮМИНИЯ ПРИ ПЕРЕРАБОТКЕ НЕФЕЛИНОВОГО КОНЦЕНТРАТА**

05.17.01 – Технология неорганических веществ

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель:
доктор технических наук,
профессор Кондрашева Н.К.

Санкт-Петербург - 2019

ОГЛАВЛЕНИЕ

ГЛАВА 1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	9
1.1 Нефелиновый концентрат и его переработка	9
1.1.1 Получение нефелинового концентрата.....	9
1.1.2 Переработка нефелинового концентрата.....	10
1.2. Промышленный оксид и гидроксид алюминия.....	13
1.3. Получение активного гидроксида алюминия методом переосаждения.....	17
1.4. Получение гидроксида алюминия золь-гель методом.....	22
1.5. Метод термо-химической активации гиббсита	24
1.6 Альтернативное использование алюминатных растворов глиноземного производства.....	25
1.6.1 Общие представления о цеолитах, их синтезе и применении.....	26
1.6.2 Синтез цеолита А из алюминатного раствора глиноземного производства.....	32
1.7 Синтез цеолитов из природного минерального сырья и отходов производства.....	35
Выводы к главе 1	38
ГЛАВА 2 ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ	40
2.1 Объекты исследования и вспомогательные реагенты	40
2.2 Методы исследования физико-химических свойств полученных образцов	40
ГЛАВА 3 РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ГИДРОКСИДА АЛЮМИНИЯ И НИЗКОМОДУЛЬНЫХ ЦЕОЛИТОВ	49
3.1 Результаты осаждения гидроксида алюминия из алюминатного раствора глиноземного производства	49
3.1.1 Свойства алюминатного раствора.....	49
3.1.2 Установка осаждения гидроксида алюминия	50
3.1.3 Осаждение активного гидроксида алюминия	51
3.1.3 Брутто-фазовые составы осажденных гидроксидов алюминия	53
3.1.4 Характеристики осажденных гидроксидов алюминия.....	58
3.1.5 Формовка гранул и текстурные характеристики полученных сорбентов.....	61
3.2 Синтез цеолита структурного типа X.....	64

3.3 Синтез цеолита структурного типа А	82
Выводы к главе 3	94
ГЛАВА 4 ПРИНЦИПИАЛЬНЫЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ СХЕМЫ ПОЛУЧЕНИЯ ПРОДУКТОВ НА ГЛИНОЗЕМНОМ ПРЕДПРИЯТИИ.....	96
4.1 Принципиальная схема получения бёмитного гидроксида алюминия	96
4.2 Принципиальная схема получения цеолита А.....	99
4.3 Принципиальная схема получения цеолита X	101
Выводы к главе 4	103
Заключение	104
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	106

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы диссертации. В настоящее время на северо-западе России активно функционируют предприятия в которых работают комбинаты, перерабатывающие апатит-нефелиновые руды. Апатит-нефелиновая руда, добываемая комбинатом «Апатит», является высококачественным сырьем при производстве удобрений и пользуется неограниченным спросом на мировом рынке. Нефелин, входящий в состав данной руды, извлекается в виде нефелинового концентрата и является сырьем для производства металлургического глинозема. Использование данного сырья сегодня ограничено мощностью ОАО «Пикалевский глиноземный завод», в то время как возможности ОАО «Апатит» в несколько раз больше. По причине того, что спрос на апатитовый концентрат возрастает в хвостохранилищах обогатительных фабрик накопилось более 800 млн. тонн отходов, содержащих сотни миллионов тонн нефелина.

С другой стороны, существует потребность производства низкомодульных цеолитов. С этой целью сегодня зарубежными исследователями активно изучается возможность использования различного природного силикатного и алюмосиликатного сырья (золы, диатомита, нефелинового сиенита, низкокачественного боксита каолиновой и бентонитовой глин) в синтезе цеолитов для уменьшения стоимости получаемых продуктов. Также не теряют актуальность исследования, направленные на получение активных оксидов и гидроксидов алюминия с использованием алюминатных растворов методом пересадки гиббсита, получаемого из того же алюминийсодержащего сырья. Несмотря на большое количество печатных трудов по данной тематике, на сегодняшний день отечественная промышленность испытывает острый дефицит алюмогидроксидного сырья, обладающего хорошими связующими свойствами для приготовления носителей катализаторов и сорбентов. Сегодня катализаторные фабрики вынуждены использовать импортное сырьё – бёмитный гидроксид алюминия.

Сложившаяся ситуация с накоплением нефелиновых отходов приводит к необходимости продолжения исследований их возможного использования для получения альтернативных востребованных продуктов, а именно, гидроксидалюминиевого сырья и цеолитов типа А и X, являющихся востребованными сорбентами, цена которых варьирует от 120 до 230 тыс. руб/т. Разработка технологии получения цеолитов с использованием нефелинового концентрата позволит не только утилизировать часть отходов обогатительных фабрик, но и решить вопрос вовлечения новых видов сырья в синтез цеолитов, основными потребителями которых являются нефтеперерабатывающие, газоперерабатывающие и газодобывающие отрасли, сотрудничающие на сегодняшний день как с зарубежными, так и с российскими производителями. В свою очередь, получение гидроксида алюминия из

алюминатных растворов переработки нефелинового концентрата, позволит расширить производственную номенклатуру существующего глиноземного завода.

Степень разработанности темы. К настоящему моменту накоплено большое количество работ в области получения различных фаз гидроксида алюминия и низкомодульных цеолитов, технология получения которых основана на осаждении высококонцентрированных алюминатных растворов, полученных при растворении гиббсита (неактивного гидроксида алюминия) в растворе щелочи. Активно внедряются новые технологии и совершенствуются существующие. Направленность предлагаемых технологий идет в сторону создания безотходной технологии и удешевления исходного используемого сырья. В последние 10 лет увеличилось количество отечественных и зарубежных работ, предлагающих использование концентрированных алюминатных растворов глиноземного производства для получения низкомодульных цеолитов (Mishra C.R., Pani B.S., А.Ю. Меньшенин, И.В. Николаев, С.С. Киров, Мылтыкбаева Ж.К) и активных фаз гидроксида алюминия (Aghazadeh V., Shayanfar S., Hassanpour P., Panias D. и др.). Большое количество работ зарубежных авторов (Querol X., Abdullahi T., Cundy C.S., Liu Z., Wang Z., Wang H., Wang C., Dufour J., Font O., Panitchakarn P., Nascimento M., Garshasbi V., Su S., Drag E.B., Lounis Z., Ruiz R. и др.) было направлено на исследование возможности вовлечения отходов производства и природных материалов в синтез низкомодульных цеолитов. Преимущественное количество работ принадлежит ученым из Китая и Индии, являющихся мировыми лидерами производства синтетических низкомодульных цеолитов.

Цель работы. Научное обоснование технологии получения и применения активного гидроксида алюминия, а также различных типов низкомодульных цеолитов с использованием высококремнистого глиноземсодержащего сырья и полупродуктов его переработки, определение физико-химических и эксплуатационных характеристик полученных систем и направлений их использования.

Реализация поставленной цели решалась за счет следующих **задач**:

1. Анализ известных способов получения и областей применения активного гидроксида алюминия, а также низкомодульного цеолита, и выбор оптимального способа их получения в технологической схеме глиноземного производства;
2. Методическая проработка экспериментальных исследований;
3. Изучение физико-химических свойств исследуемых объектов, а именно нефелинового концентрата и алюминатного раствора, получаемого при его переработке;
4. Исследование закономерностей осаждения различных фаз гидроксида алюминия с использованием низкоконцентрированного щелочного алюминатного раствора глиноземного

производства в зависимости от температуры, значения pH и типа осадителя (CO_2 , HNO_3 и $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$);

5. Исследование физико-химических свойств осажденных гидроксидов алюминия;
6. Оценка осажденных гидроксидов алюминия на способность образовывать коллоидно-пластичные формуемые пасты для экструзионного формования с получением Al_2O_3 -сорбентов или носителей катализаторов;
7. Изучение закономерностей кристаллизации низкомолекулярного цеолита структурного типа А ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 \approx 2-3$) из кремнещелочного алюминатного раствора, полученного при переработке нефелинового концентрата, и исследование физико-химических свойств полученных систем;
8. Исследование влияния мольного соотношения $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ в реакционной системе, полученной на основе термически и химически активированного нефелинового концентрата, и раствора силиката натрия на структуру получаемого цеолита.

Научная новизна:

1. Разработан способ осаждения низкоконцентрированного алюминатного раствора глиноземного производства, отличающийся тем, что осаждение алюминатного раствора выполняется с использованием азотной кислоты и раствора нитрата алюминия при температурах от 20 до 80 °С, начальном значении pH, равным от 12 до 14, и интенсивном перемешивании, что обеспечивает получение бёмитного гидроксида алюминия, пригодного для приготовления гранул носителей и сорбентов экструзивным способом;
2. Подобраны оптимальные условия синтеза цеолита структурного типа А из промышленного низкоконцентрированного алюминатного раствора глиноземного производства с концентрацией 85 г/л в пересчете на Al_2O_3 (температура – 95 °С, время синтеза – 14 часов, концентрация диоксида кремния $[\text{SiO}_2] = 9,2$ г/л), позволяющие получить цеолиты с высокой степенью кристалличности и обладающие хорошей сорбционной способностью к осушению органической жидкости до следов воды (0,003%);
3. С использованием нефелинового концентрата впервые получен цеолит структурного типа Х (температура – 95 °С, время синтеза – 24 часа, отношение компонентов в реакционной смеси $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=4,8$; $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2=2,4$; $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}=40$), который может быть использован в качестве компонента сорбционных материалов.

Положения, выносимые на защиту:

1. Низкоконцентрированный алюминатный раствор, полученный при переработке нефелинового концентрата с концентрацией оксида алюминия менее 90 г/л в температурном диапазоне от 20 до 80 °С и установленных режимах процесса осаждения по значению pH среды, времени осаждения и типу осадителя, может быть использован как готовый сырьевой

материал при получении бёмитного гидроксида алюминия для локальных потребительских нужд катализаторных фабрик.

2. Аллюминатный раствор глиноземного производства с концентрацией 85 г/л в пересчете на Al_2O_3 можно использовать как сырье в синтезе цеолита структурного типа А, при этом концентрация диоксида кремния в кремнещелочном аллюминатном растворе должна быть в строго определенных пределах для кристаллизации цеолита;

3. Нефелиновый концентрат с размером частиц менее 250 мкм после термической активации при температурах от 350 до 450 °С в присутствии каустической щелочи можно использовать как сырье в синтезе цеолита структурного типа Х с соблюдением мольного соотношения SiO_2/Al_2O_3 в реакционной смеси в диапазоне от 4,6 до 5,0 и температурах, не превышающих 100 °С.

Методология и методы диссертационного исследования. Реализация поставленной цели диссертационной работы осуществлялась с использованием лабораторной базы кафедры «Химических технологий и переработки энергоносителей», кафедры «Металлургии» и отдела аналитических исследований Санкт-Петербургского горного университета. Использовались различные современные стандартизированные физико-химические методы исследований: сканирующая электронная микроскопия (СЭМ), дериватографический анализ (ДТА), рентгенофазовый анализ (РФА), рентгенофлуоресцентный анализ, газовая хроматография и др.

Достоверность полученных результатов. Достоверность полученных результатов диссертационной работы основывается на применении стандартных методов определения физико-химических свойств объектов исследования с использованием поверенных приборов. Воспроизводимость результатов всех анализов оценивалась при двукратной-трехкратной повторяемости экспериментов.

Теоретическая и практическая значимость работы. При переработке нефелинового концентрата получены низкомолекулярные цеолиты типа А и Х, пригодные для использования в качестве компонентов гранулированных сорбентов. Предложены оптимальные параметры осаждения и типы осадителей из щелочного низкоконцентрированного аллюминатного раствора глиноземного производства для получения бёмитного гидроксида алюминия, пригодного к использованию в качестве связующего при получении формованных сорбентов на основе Al_2O_3 . Новизна работы подтверждена патентом 2683102 РФ «Способ переработки нефелинового концентрата».

Личный вклад автора состоял в анализе отечественных и зарубежных литературных источников, составлении совместно с научным руководителем и проведении экспериментальных исследований, обобщении полученных результатов и их анализе. Автор

принимал участие в написании и оформлении всех результатов работы в журналах из перечня ВАК и журналов, входящих в международные базы цитирования Scopus.

Апробация результатов. Основные положения и результаты диссертационной работы представлялись и обсуждались на следующих конференциях: на Международной научно-практической конференции «Нефтегазопереработка-2016» (Уфа, 2016); международной конференции Berg- und Huttenmannischer Tag в 2017 г. (г. Фрайберг, Германия); III Международной научно-технической конференции «Наукоёмкие технологии функциональных материалов» (Санкт-Петербург, 2016); III Всероссийской научно-технической конференции «Инновационные материалы и технологии в дизайне» (Санкт-Петербург, 2017); III Всероссийской конференции с международным участием «Исследования и разработки в области химии и технологии функциональных материалов» ИХТРЭМС КНЦ РАН (Апатиты, 2018).

Результаты диссертационной работы опубликованы в 11-ти научно-технических работах, из которых 3 статьи входят в перечень рецензируемых научных изданий, утвержденных ВАК и 1 статья цитируется международной базой SCOPUS, 1 патент РФ.

ГЛАВА 1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 Нефелиновый концентрат и его переработка

1.1.1 Получение нефелинового концентрата

Поиск новых направлений использования нефелинового концентрата с целью получения потенциально ценных товарных продуктов является актуальной задачей на сегодняшний день. Известно, что Мурманская область располагает более 77% балансовых запасов нефелиновых руд в апатит-нефелиновых месторождениях Хибинских групп [1]. Данные месторождения вызывают интерес в основном за счет добычи апатитового концентрата, являющегося ценным сырьем на мировом рынке при производстве фосфорсодержащих удобрений и фосфорной кислоты. При получении 1 тонны апатитового концентрата добывается 3,2 тонны руды (9,5 тонн горной массы) и остается 0,7 тонн нефелиновых хвостов [2–5].

Хвостохранилища (рис. 1), возникшие при добыче апатитового концентрата, в количестве сотен млн. тонн и содержащие порядка 55-65 % нефелина, практически не перерабатываются и представляют промышленный интерес как возможный источник нефелина. Только малая часть (около 12%) извлекается из хвостов в виде нефелинового концентрата. По данным компании ФосАгро на 2018 год объем производства нефелинового и апатитового концентратов представлен в таблице 1.1.

Таблица 1.1 Объемы производства Группы «ФосАгро»

№, п/п	Продукция АО «Апатит»	Объем производства, тыс. т				Изменение с 2017 по 2018, %
		4 кв. 2017	4 кв.2018	2017	2018	
1	Апатитовый концентрат	2 379,2	2 552,7	9 540,4	10 067,0	5,5
2	Нефелиновый концентрат	261,8	254,3	998,1	986,0	1,2



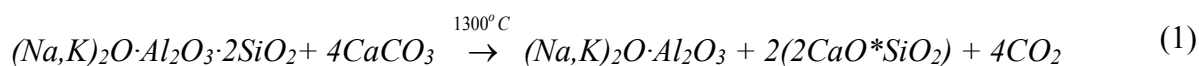
Рисунок 1 – Транспортировка хвостов в хвостохранилище

1.1.2 Переработка нефелинового концентрата

Нефелиновое сырье является важнейшим небокситовым сырьем для производства глинозема [6]. Однако единственным предприятием, перерабатывающим порядка 1,5-1,6 млн. тонн/год Кольского нефелинового концентрата с получением металлургического глинозема, является ЗАО «Пикалевский глиноземный завод». Мощности завода значительно ниже возможностей АО «Апатит» [2,5].

Спекание

Существующая технологическая схема комплексной переработки нефелинового концентрата представлена на рисунке 2. Данный способ основан на спекании нефелинового концентрата в присутствии известняка. В процессе спекания проходит процесс разложения нефелина с образованием растворимого алюмината натрия NaAlO_2 и малорастворимого ортосиликата кальция [7–9]. Спекание осуществляют в присутствии известняка с содержанием карбоната кальция более 90% и белого шлама. В процессе спекания протекает целевая реакция (1) [7,8,10,11]:



Полученный спек направляют на стадию выщелачивания в присутствии оборотного содощелочного раствора. Газы, идущие из печи, содержат около 24% CO_2 и не более 0,2% CO . Данные газы частично используются в процессе карбонизации на следующих этапах технологической цепочки [7].

Выщелачивание

В процессе выщелачивания образуются следующие продукты – алюминатный раствор и нефелиновый шлам. Пульпа характеризуется отношением твердой фазы к жидкой фазе порядка 3-3,5 к 1, алюминатный раствор содержит около 80-90 г/л Al_2O_3 . Смесь алюминатного раствора и нефелинового шлама идет на фильтрацию в фильтры-сгустители, где отделяется алюминатный раствор, который поступает на стадию обескремнивания. Промывная вода после отмывки нефелинового шлама концентрируется и используется в качестве оборотного раствора. Перед стадией обескремнивания алюминатный раствор, содержит порядка 1,5-3,5 г/л SiO_2 , в связи с чем он подвергается глубокому обескремниванию, для получения впоследствии высококачественного гидроксида алюминия [7,9].

Обескремнивание

Процесс обескремнивания протекает в несколько стадий. Первая стадия проводится в автоклавах при температуре около 155 ± 5 °С. Операция реализуется в присутствии белого шлама, который ускоряет выпадение осадка в виде алюмосиликата натрия.

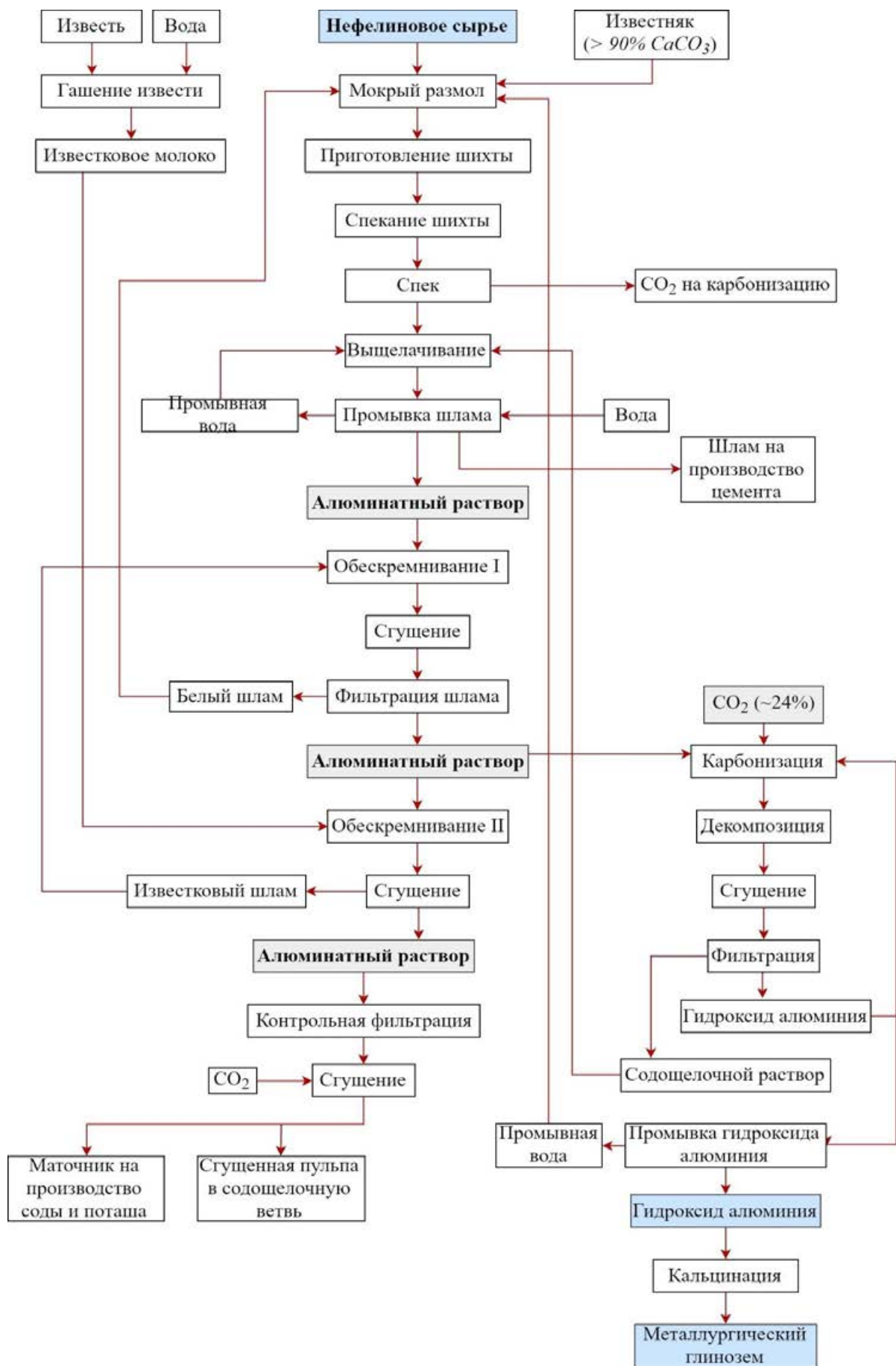


Рисунок 2 – Технологическая схема переработки нефелинового концентрата

Вторая стадия обескремнивания реализуется в присутствии известкового молока при температурах около 95-97 °С в течение 2 часов. Раствор алюмината натрия после обескремнивания разделяется на два потока, которые соответственно направляются в содовую (С₁) и в содощелочную (С₂) ветви на карбонизацию.

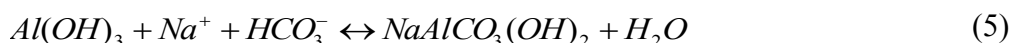
Карбонизация

Алюминатный раствор после последней стадии обескремнивания должен иметь концентрацию в пересчете на Al₂O₃ не меньше 75 г/л. Полученный алюминатный раствор осаждают в присутствии газообразного диоксида углерода (CO₂) с получением гидроксида алюминия. Маточный раствор, полученный после процесса осаждения, содержит ионы натрия и калия, что позволяет использовать его в дальнейшем для получения карбонатов натрия и калия [6].

Значение рН раствора алюмината является одним из основных факторов, определяющих свойства получаемого гидроксида алюминия [12]. В процессе пропускания диоксида углерода через алюминатный раствор увеличивается количество ионов HCO₃⁻ и одновременно идет нейтрализация гидроксид ионов. Реакция диссоциации диоксида углерода выражается уравнениями (2) и (3):



Ионы H⁺ нейтрализуют свободные ионы OH⁻ в растворе, и их концентрация падает. Вследствии этого идет гидролиз алюминатных ионов и образуются начальные ядра гидроксида алюминия (4). В случае если после данной стадии подача диоксида углерода не прекращается, тогда увеличивается концентрация ионов HCO₃⁻, образуя NaAlCO₃(OH)₂ согласно уравнению (5), который загрязняет образующийся гидроксид алюминия [6].



В ветви С₁ процесс карбонизации осуществляется в две стадии, с целью обеспечения полного осаждения гидроксида алюминия. Маточный раствор после осаждения, называемый содопоташным, с концентрацией в пересчете на оксид алюминия порядка 3-5 г/л направляется на вторую стадию, где каустическая щелочь, присутствующая в растворе, переходит в карбонат натрия.

В ветви С₂ также осаждается гидроксид алюминия барботажем CO₂. Процесс проводят в присутствии гидроксида алюминия, полученного на первой стадии карбонизации. Осажденный продукционный гидроксид алюминия гиббситной фазы, промывается и направляется на кальцинацию с целью получения металлургического глинозема, а маточный

(содощелочной) раствор возвращается в начало процесса на стадию выщелачивания [6,7,9].

Прокаливание гидроксида алюминия – последняя стадия при производстве товарного глинозема. Процесс реализуется во вращающихся печах при температурах в диапазоне от 1200 до 1400 °С. Получаемый из нефелинового концентрата глинозем в основном соответствует продукту первого сорта. [7,9].

1.2. Промышленный оксид и гидроксид алюминия

Преимущественно все товарные гидроксиды и оксиды алюминия как в России, так и за рубежом [13], производят по способу Байера выщелачиванием бокситовой руды при температуре около 175 °С [14–18]. На рисунках 3 и 4 и в таблице 1.2. представлены данные конечного использования продукции переработки бокситов.

По описанному выше способу спекания с использованием нефелинсодержащего сырья в России производится порядка 40% глинозема (в мире 2%) [8,19,20]. В отличие от Байеровских алюминатных растворов, данные растворы отличаются низкими концентрациями в расчете на Al_2O_3 .

Таблица 1.2. Использование бокситов (источник: Ramintech за 2010 г.)

№, п/п	Рынок конечного использования	Доля в общем объеме производства, %
1	Алюминиевый сплав	89,0
2	Неметаллургический глинозём	10,0
3	Огнеупорные материалы	0,9
4	Абразивные материалы	0,7
5	Кальциево-алюминатный цемент	0,3
6	Сталь	0,3
7	Другое	1,1

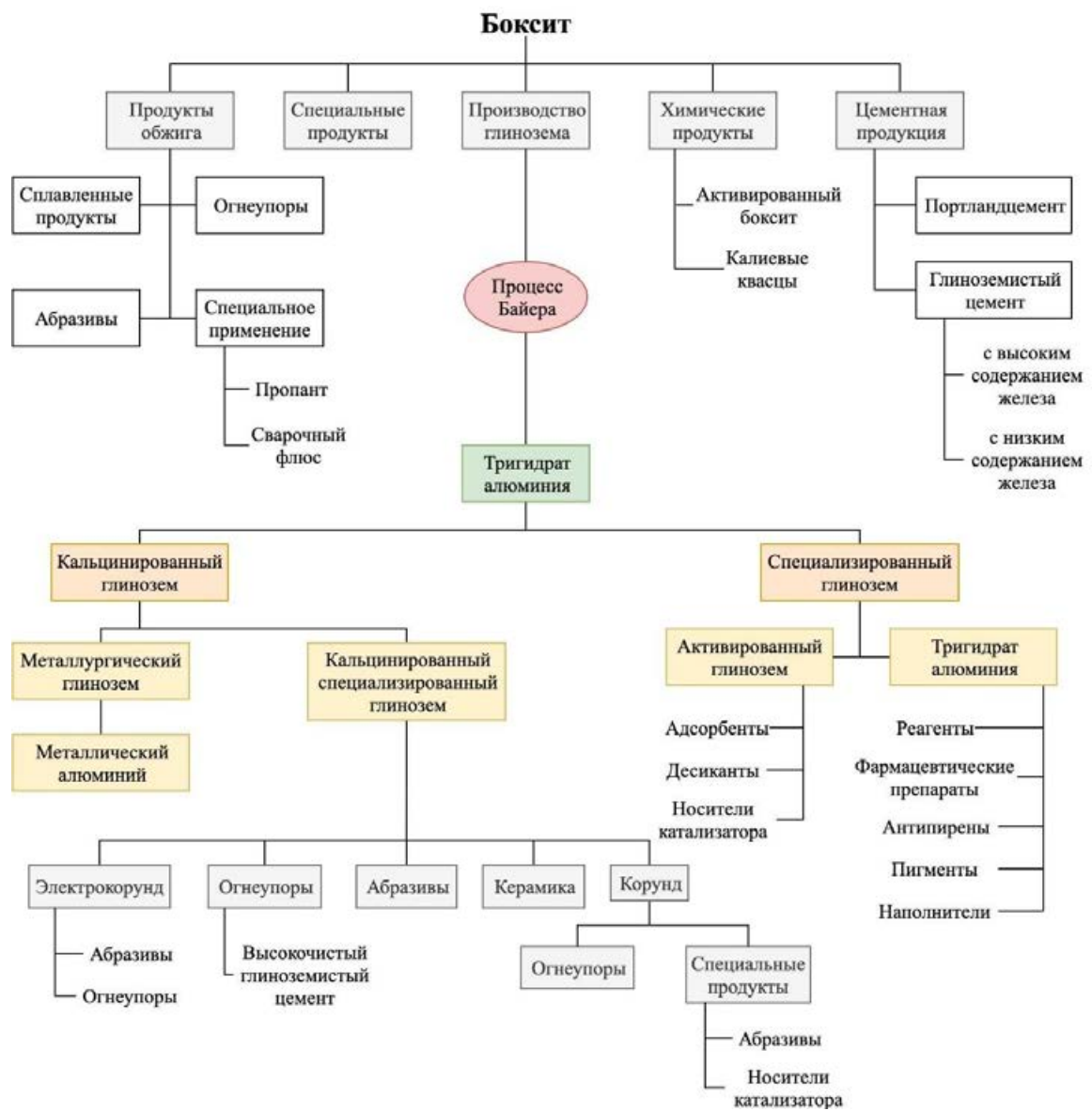


Рисунок 3 – Продукция производства алюминиевой промышленности



Рисунок 4 – Мировой рынок продукции, полученной при переработке бокситов

Полученный по методу Байера гидроксид алюминия, называемый также неактивным гидроксидом, представляет собой фазу гиббсита с незначительным количеством примесей байерита, бёмита и аморфного гидроксида. По среднестатистическим данным этот гиббсит содержит частицы от 30 до 150 мкм. Неактивным гиббсит называют по причине низкой величины удельной поверхности, не превышающей значения $2 \text{ м}^2/\text{г}$ и неспособности самостоятельно образовывать пластичные пасты (пептизироваться) и формироваться в гранулы разных размеров и конфигураций на промышленных экструдерах [21]. Неформуемость исключает возможность использования гиббсита в качестве адсорбента, катализатора или носителя катализатора [22]. В некоторых случаях он может лишь частично использоваться как сокомпонент шихты для получения керамического материала или носителя катализатора.

Большая часть производимого в мире гиббсита используется для дальнейшего производства металлического алюминия. Также существенная часть неметаллургического гидроксида алюминия используется для производства керамики, абразивов и огнеупоров [23].

Основные глиноземные предприятия России представлены в таблице 1.3. Производцией данных предприятий является гидроксид алюминия, а также различные марки металлургического и неметаллургического глиноземов.

По данным Росстат в 2017 году гидроксид алюминия производится только Сибирским и Приволжским Федеральными округами, чья доля в объемах производства составляла порядка 80,19% и 19,81% соответственно.

Для использования в катализаторной промышленности неактивный гидроксид алюминия, в основном берут в качестве исходного сырья для производства активного гидроксида алюминия. Активными гидроксидами алюминия считаются фазы бёмита, псевдобёмита и байерита [22,29].

Использование термина «активный» связано со способностью этих фаз образовывать коллоидно-пластичные формуемые массы и использоваться в производстве катализаторов и адсорбентов в качестве связующего. Активные гидроксиды алюминия переходят в $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ через разные метастабильные переходы фазы оксидов алюминия (γ -, δ - и $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$). Переходные оксиды алюминия имеют высокие текстурные характеристики ($S_{\text{уд}} = 200\text{-}500 \text{ м}^2/\text{г}$) и некоторые из них термостойки до $1000 \text{ }^\circ\text{C}$.

За счет этого активный гидроксид алюминия, преимущественно бёмитного типа, широко используется в качестве сырья для производства $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ для использования в области гетерогенного катализа как в качестве катализатора, так и в качестве носителя катализатора, а также в качестве адсорбентов или композитного армирования мембран с уникальными характеристиками для процессов разделения потоков промышленных газовых отходов, биомедицинских и химических материалов [15–18,23,26–28].

Таблица 1.3 – Глиноземные предприятия России [24,25]

№ п/п	Наименование предприятия	Сырье	Продукт/объем производства, тыс. тонн/год)	Объем производства, тыс. тонн/год	Метод переработки и
1	Богословский алюминиевый завод (РУСАЛ), Свердловская область	Бокситы Северного Урала (СУБР)	Глинозем, гидроксид алюминия/	990	Параллельный способ Байер-спекание
2	Уральский алюминиевый завод (РУСАЛ), Свердловская область		Глинозем металлургический (Г00, Г0, Г1) и неметаллургический (ГСК, ГЭФ, ГК), гидроксид алюминия	770	Параллельный способ Байер-спекание
3	Ачинский глиноземный завод (РУСАЛ), Красноярский край	Нефелиновая руда	Глинозем (Г00)	1069	Метод спекания руды и известняка
4	Пикалевский глиноземный завод, Ленинградская область	Нефелиновый концентрат	Гидроксид алюминия, глинозем (Г00)	-	Метод спекания сырья и известняка

Оксид алюминия, получаемый из гидроксида алюминия, в качестве сорбента используют в аналитической технике, процессах осушки газов, очистки масел, очистки газовых и жидких потоков [29,30].

В промышленности распространены три базовые технологии получения гидроксидов алюминия бёмитной ($AlO(OH)$), псевдобёмитной и байеритной ($Al(OH)_3$) структуры [28]:

1. осаждение из алюминийсодержащих растворов различными осадителями;
2. гидролиз алкоголятов алюминия;
3. термо-химическая обработка гиббсита (гидрагиллита).

В связи с необходимостью организации определенных технологических операций по переводу гиббсита в активные гидроксиды алюминия существенно различаются и цены, на данные виды гидроксидов.

1.3. Получение активного гидроксида алюминия методом переосаждения

Задача получения активного оксида алюминия высокой чистоты с необходимыми структурными характеристиками решается в основном путем подбора соответствующих способов и условий осаждения высокодисперсного гидратированного гидроксида алюминия с дальнейшей его обработкой.

Наиболее распространённым способом получения активного гидроксида алюминия в мире считается способ переосаждения рабочих растворов. Рабочими растворами в зависимости от желаемой фазы гидроксида алюминия могут выступать алюминаты натрия или растворы солей алюминия [22,31,32].

Во всех случаях сырьем для получения рабочих растворов используют гиббсит. В зависимости от закладываемого сырья в промышленном исполнении метод переосаждения подразделяют на нитратно-аммиачный, алюминатно-нитратный и алюминатно-сульфатный [16,21,22,32].

Нитратно-аммиачный способ получения гидроксида алюминия

Нитратно-аммиачный способ получения гидроксида алюминия основан на растворении гиббсита в азотной кислоте с получением раствора нитрата алюминия. При температуре порядка 70 °С и строгом соблюдении значений рН в диапазоне от 6,8 до 7,2 проводится осаждение подготовленного раствора нитрата алюминия раствором аммиака. Процесс осаждения длится примерно 5 часов. По данной промышленной технологии получают псевдобёмитный гидроксид алюминия, являющийся особо ценным сырьем в производстве сорбентов, носителей и катализаторов за счет хороших связующих свойств и высокому качеству экструзионной формовки, полученных на его основе паст. В нефтеперерабатывающей промышленности псевдобёмит вызывает интерес при получении катализаторов гидрогенизационных процессов. На сегодняшний день производство псевдобёмитного гидроксида алюминия отсутствует на территории РФ. Так например ПАО «Нижнекамскнефтехим» использовал катализаторы дегидратации, полученные на основе псевдобёмита украинского производства (ПАО «Днепрзот», г. Днепродзержинск) [33,34].

Алюминатный способ получения гидроксида алюминия

Получение активного гидроксида алюминия по алюминатно-нитратному и алюминатно-сульфатному способам в свое время было организовано на всех катализаторных производствах при таких нефтеперерабатывающих заводах (НПЗ), как Ангарский НПЗ, Новокуйбышевский НПЗ, Омский НПЗ и Рязанский НПЗ.

Алюминатно-нитратный способ основан на приготовлении рабочего алюминатного раствора с концентрацией 200-300 г/л Al_2O_3 , путем растворения гиббсита в 40% растворе

щелочи при температуре 85-120 °С. Осаждение алюминатного раствора с каустическим модулем 1,4-1,7 ведут при рН = 8,7-9,3 азотной кислотой с концентрацией 50%. На стадии осаждения формируется структура гидроксида алюминия, на качество которого существенное влияние оказывают рН осаждения, температура в реакторе, скорость подачи растворов и их концентрация. Принципиальная технологическая схема представлена на рисунке 5.

Осаждение ведут параллельно в двух емкостях при температуре 18-20 °С (холодное осаждение) и при 100 °С (горячее осаждение). Свежеосажденный гидроксид (смесь аморфного гидроксида алюминия и мелкокристаллического бёмита) подвергается стадии стабилизации с целью вызревания структуры при рН=7. Промытый продукт представляет собой смесь байерита и бёмита с примесью гиббсита [22,35,36]. Технологическая схема производства активного оксида алюминия алюминатным способом представлена на рисунке 5.

Аппараты технологической цепи и последовательность стадий при получении гидроксидов алюминия нитратно-аммиачным и алюминатным способами одинаковы: основными единицами являются ёмкостные реакторы с мешалками и рубашками для обогрева паром, либо с электронагревом, вакуумные фильтры для промывки и отделения осадка от жидкой фазы, а также сушильные печи разной конструкции (полочные со стационарной сушкой продукта на противнях, либо ленточные с движением продукта через разные температурные зоны в тоннельной печи) [22,35].

Влияние параметров осаждения на фазовый состав гидроксидов алюминия и свойства получаемого из них оксидов алюминия

За последние более, чем 50 лет были выполнены многочисленные исследования по влиянию природы осадителя на фазовый состав гидроксидных осадков, запатентованы способы получения гидроксида алюминия бёмитной, псевдобёмитной и других фаз. Наибольший интерес вызывали фазы бёмита и псевдобёмита, как востребованного сырья для изготовления носителей, катализаторов и сорбентов.

Так, например, в работе Красия Б.В. [41] были даны сведения, что при осаждении крепких растворов алюмината натрия при значении рН больше 10 и температуре около 20 °С, как правило, образуются смеси различных фаз гидроксида алюминия. Основной кристаллической фазой в осадке является байерит, а количество примесных фаз бёмита и гиббсита колеблется от 6 до 20% масс.

При осаждении алюминатного раствора азотной кислотой в диапазоне рН от 8,5 до 8,7 при температуре 100 °С продукт осаждения представляет собой хорошо окристаллизованный бёмит.

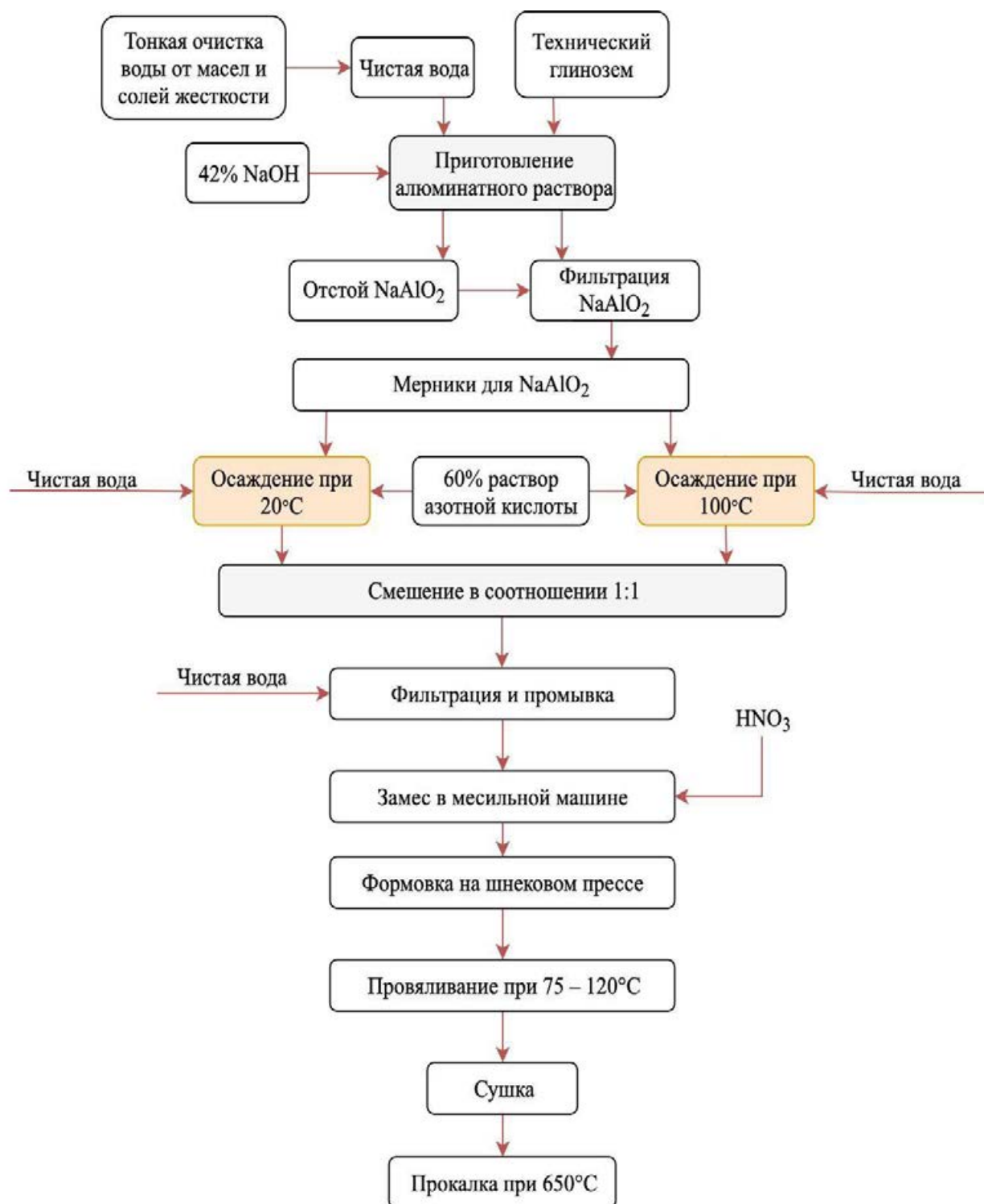


Рисунок 5 – Принципиальная технологическая схема производства активного оксида алюминия алюминатным способом

Большой объем экспериментальных данных был получен Батиста и др. в работе [36]. Библиографические сведения об условиях осаждения гидроксидов алюминия из алюминатных растворов и составах продуктов осаждения приведены в таблице 1.4.

Таблица 1.4 – Библиографические сведения об условиях осаждения гидроксидов алюминия и фазовых составах продуктов осаждения [36]

Исходный раствор	Осадитель	Параметры осаждения			Получаемая фаза
		T, °C	Время, мин	pH	
Раствор алюмината натрия	Раствор нитрата алюминия	23	-	9-10	Бёмит с дефектной решеткой
	Раствор сульфата алюминия	80	-	5-8	Бёмит
	Раствор хлорида алюминия	80	-	9	Бёмит+байерит
	CO ₂	25	30-60	-	Байерит+Бёмит
Раствор нитрата алюминия	NH ₄ OH	25	-		Псевдобёмит
	NH ₄ OH				

Так например в работе [37] был предложен способ получения псевдобемита осаждением алюминатного раствора этиленхлоргидрином. В соответствии с данными изобретения [38] была получена смесь бёмита и псевдобёмита при одновременном вливании алюминатного раствора и раствора сульфата алюминия в смесь с затравочными кристаллами. Приемлемой концентрацией раствора Al₂(SO₄)₃ являлось содержание в нем от 5 до 9 % Al₂O₃ и температура от 54 до 71 °C. В раствор добавлялась вода при температуре от 60 до 77 °C для поддержания pH от 2 до 5. Водный раствор алюмината натрия с концентрацией 18-22% масс. при температуре от 54 до 71 °C добавляют в реакционный объем с продолжением добавления раствора Al₂(SO₄)₃ для образования осадочного геля. Значение pH осаждения поддерживают от 7 до 8. Скорость подачи раствора соли нитрата алюминия поддерживают для образования осадка бёмита-псевдобёмита. Далее pH осадка поддерживают при 9,5-10,5. Полученный гель фильтруют и промывают для получения чистого гидроксида алюминия. В результате был получен гидроксид алюминия, содержащий 75-85 % масс. Al₂O₃.

Авторы в работе [39] с целью получения псевдобёмитного гидроксида алюминия предпочтительно использовали соли алюминия и раствор алюмината натрия. В работе был предложен способ получения псевдобемита осаждением раствора Al₂(SO₄)₃ раствором нитрата алюминия при pH в пределах 9,0-10,5 (предпочтительно pH=10). Температура осаждения в реакционной зоне варьировалась от 65 до 80 °C, а концентрация в расчете на Al₂O₃ от 2 до 7 % масс. Время осаждения составляло 15 минут, а время старения осадка – от 20 до 60 часов без перемешивания.

Такеши Котанигава в работе [40] показал, что при осаждении алюминатного раствора (с соотношением Al/NaOH =0,78) барботажем газа CO₂ с продолжительностью 48 часов, может

быть получен гидроксид алюминия, который при термообработке 500 °С дает Al_2O_3 с хорошими текстурными характеристиками. Удельная поверхность оксида алюминия составила порядка 240 м²/г, объем пор 0,65 см³/г и размер пор – 2,4 мкм. Результаты электронной микроскопии показали пластинчатые частицы Al_2O_3 .

Концентрация NaOH в алюминатном растворе значительно влияет на фазу образующегося гидроксида алюминия при осаждении CO_2 . При низких, средних и высоких концентрациях NaOH в растворе продукты осаждения представляют собой гиббсит, байерит и комбинацию этих фаз [42]. Так, например, при pH около 12 в алюминатном растворе при пропускании CO_2 осаждается смесь гиббсита и байерита. В соответствии с экспериментальными данными процесс осаждения во время карбонизации растворов алюмината можно было бы суммировать в четыре этапа: (I) полимеризация иона алюмината для перехода от четырехкратной гидроксильной координации алюминия к шестикратной координации, (II) предшествующее зарождение бемита в качестве промежуточного соединения, (III) образование байерита в результате быстрого разрыва связей Al-O-Al между соседними слоями бёмита, (IV) превращения из байерита в гиббсит. На рисунке 6 представлен предполагаемый механизм образования и фазовых переходов гидроксида алюминия среди которых шаги (I), (II) и (III) кинетически предпочтительны, а шаг (IV) термодинамически предпочтителен [41].

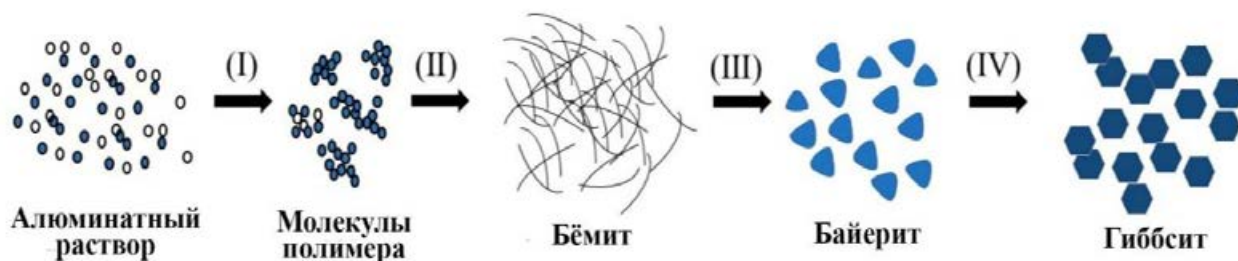


Рисунок 6 – Механизм образования гидроксида алюминия при карбонизации алюмината калия

Процесс карбонизации сложно контролировать по причине протекания гетерогенной реакции осаждения, включающей адсорбцию и массоперенос CO_2 , реакцию CO_2 с гидроксид-ионами и разложение ионов алюмината в растворе. Поэтому при карбонизации образуются частицы с бимодальным распределением размера частиц, с преобладанием частиц более мелких размеров.

На ряду с осаждением карбонизацией в работе [42] был предложен метод поочередного смешения раствора $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ (5,4% масс. Al_2O_3) и алюмината натрия (20% масс. Al_2O_3) с осаждением псевдобёмита. Количества добавляемых растворов $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ и NaAlO_2 в реакционную зону определялись поддержанием постоянства желаемой области pH. Первая

операция регулирования рН начиналась с добавления соли алюминия в реактор и заканчивалась с началом добавления нитрата алюминия. Условия осаждения псевдобёмита и характеристики получаемого из него Al_2O_3 приведены в таблице 1.5.

Таблица 1.5 – Условия осаждения псевдобёмита и физические свойства образцов Al_2O_3

Индекс образца	Частота изменения рН (n)	Преобладающий диаметр пор, нм	Суммарный объем пор, см ³ /г	Удельная поверхность, м ² /г	Размеры кристаллов	
					Al_2O_3 , нм	Псевдобёмит
A	1	5,9	0,54	318	2,9	3,2
B	3	9,2	0,59	295	3,4	4,9
C	5	13,0	0,80	285	3,8	5,9
D	9	21,4	1,02	239	4,5	7,6
e ¹	10	17,0	0,75	232	4,7	8,3
E	11	28,0	1,08	230	4,8	8,5
F	13	38,5	1,19	177	5,3	9,9
G	15	51,8	1,38	154	5,9	11,8
H	17	65,3	1,43	133	6,4	13,6
I	19	79,2	1,49	120	6,9	14,8

Во всех случаях в работах использовались чистые алюминатные растворы, приготовленные путем растворения глинозема в растворе щелочи с содержанием высоких концентраций Al_2O_3 . Однако в большинстве публикаций отсутствовали аналитические результаты, которые бы подтверждали полные фазовые составы декларируемых продуктов осаждения.

1.4. Получение гидроксида алюминия золь-гель методом

Чуть более 50 лет назад ряд американских фирм (в частности «Юниверсал ойл продактс») проводили работы по использованию металлического алюминия в качестве сырья для приготовления активного гидроксида алюминия. Способы получения гидроксида алюминия из металлического алюминия делились на две группы:

1. Растворение металлического алюминия в воде с образованием гидроксида алюминия. Защитную пленку алюминия удаляли при повышенных температурах и перемешивании, например обработкой в автоклаве при температурах 120-250 °С в водной среде, предварительным амальгированием алюминия ртутью, цинком или кадмием [43–46].

¹ Образец получен при кислых рН

Данные способы исключали операции растворения, нейтрализации и промывки, которые необходимы для получения чистого гидроксида переосаждением. Остается только одна операция – растворение алюминия.

2. Получение алюмоорганических соединений (алкоксидов) с последующим их гидролизом водой [47]. Данный способ был успешно реализован в промышленном масштабе в Германии. Промышленная технология, основана на гидролизе алколюатов алюминия и позволяет получить бёмитные гидроксиды алюминия высокой фазовой чистоты [18,28,48,49].

Ключевыми свойствами алкоксидов, которые делают их незаменимыми в золь-гель процессе, являются:

1. - высокая химическая чистота;
2. - растворение в органических растворителях;
3. - способность к гидролизу с последующей поликонденсацией.

Известны два основных промышленных процесса получения гидроксида алюминия по «алколюатной» технологии: процесс, основанный на реакции Циглера, и процесс компании Condea (ныне Sasol Germany) [50]. Принципиальные схемы данных процессов представлены на рисунке 7.

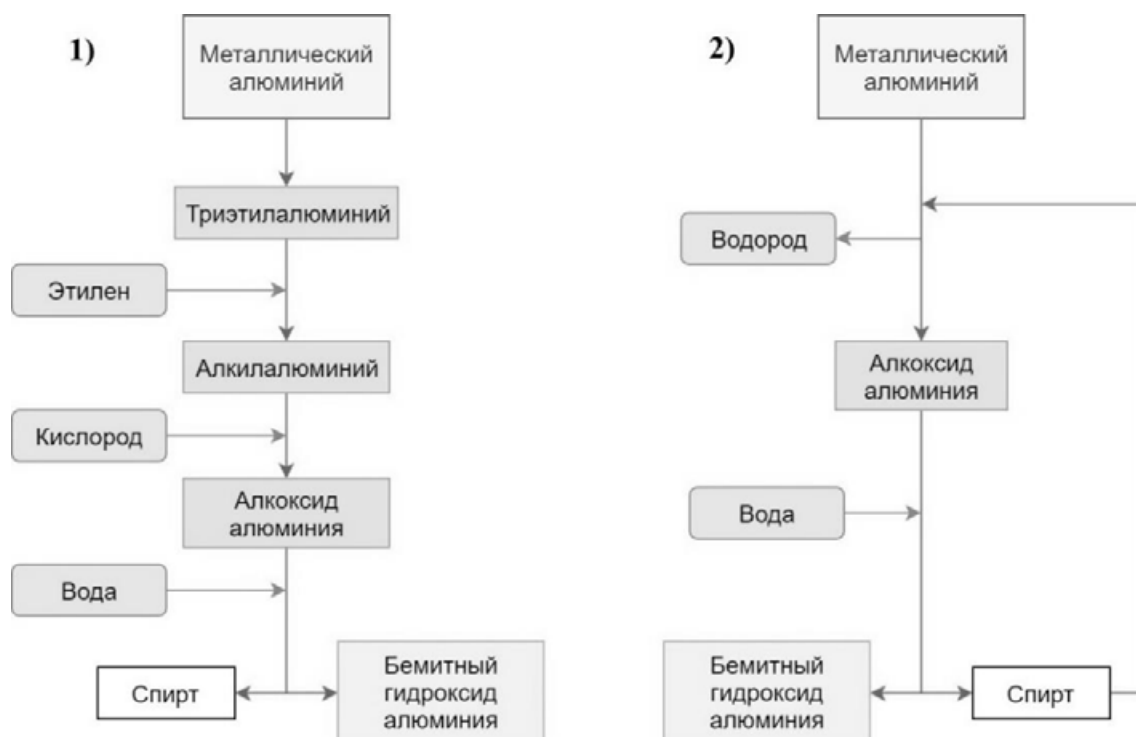


Рисунок 7 – Схема алколюатной технологии получения бёмита: 1 -компаний Ziegler/ALFOL;

2 – Sasol

Процесс компании Sasol включает в себя стадию растворения алюминия в спирте с получением алкоксида алюминия, стадию гидролиза и отделения образовавшегося порошка бёмита. Преимуществом технологии Sasol является отсутствие побочных продуктов, за исключением водорода, что делает данную технологию получения сверхчистого бёмита предпочтительной, по сравнению с процессом Ziegler.

Бёмиты, полученные по золь-гель технологии, находят широкое применение в качестве связующих в производстве катализаторов и сорбентов в США и в европейских странах. Фирма Sasol предлагает российскому рынку широкую номенклатуру как гидроксидов, так и полученных на их основе разнофазовых оксидов алюминия. Апробированы в производстве Al_2O_3 – носителей марки Catapal A, Disperal, Pural SB1.

1.5. Метод термо-химической активации гиббсита

Как отмечалось, бёмит, и еще в большей степени псевдобёмит, являются наиболее ценным исходным сырьем как связующее в производстве носителей из Al_2O_3 , катализаторов и сорбентов. Рассмотренные выше технологии получения активных гидроксидов достаточно трудоемки.

С другой стороны, у неактивного гиббсита обнаружена способность дегидратации до бёмита с соответствующей схемой фазовых переходов по бёмитному маршруту. В связи с этим был выполнен большой объем исследований, посвященный поиску способов активации гиббсита с целью создания более экономичной и малоотходной технологии производства активного гидроксида алюминия в отличие от методов переосаждения.

Медленный нагрев гиббсита (десятки °C/мин) до температур 300-700 °C и его последующая выдержка в течение n формирует низкотемпературные модификации оксидов алюминия, в том числе малоактивный $\chi-Al_2O_3$ и бёмитный гидроксид алюминия (рис. 8). Высокая скорость нагрева (сотни °C/мин) с последующим охлаждением приводит к аморфизации гиббсита, сопровождающейся увеличением его химической активности. Получаемый гидроксид алюминия сохраняет структурные элементы исходного гидроксида алюминия, однако его состав приближается к составу оксида алюминия. Кристаллизация в оксид происходит при повышенных температурах.

Быстрый кратковременный нагрев до температур 320-360 °C, называемый термоударом, в течение доли секунд нашел применение в производстве активного гидроксида алюминия, в связи с чем было предложено несколько способов дегидратации гиббсита, среди которых распространение получил метод взаимодействия неактивного гидроксида алюминия гиббситной фазы и газообразного носителя. Данный метод был назван – метод термохимической активации (ТХА) [51,52].

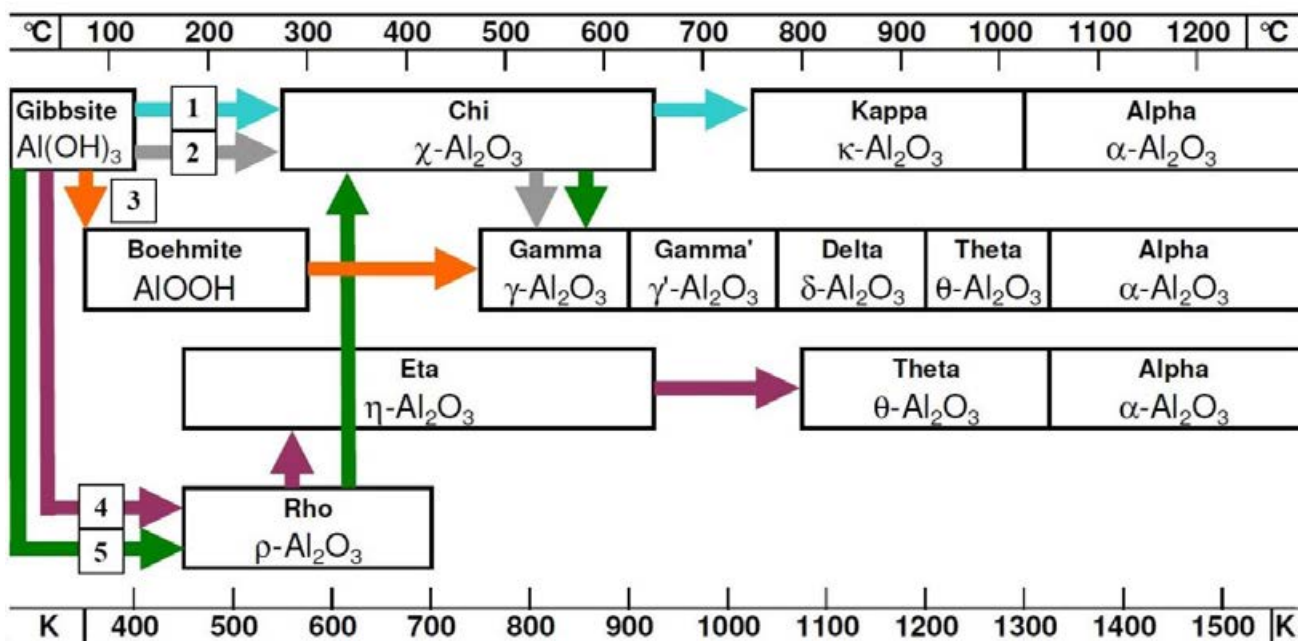


Рисунок 8 – Пути термического разложения гиббсита, адаптированные [53]: 1 – разложение мелких кристаллов [54] и небольшой удельный тепловой поток или сухой воздух [53]; 2 – быстрый обжиг [54,55]; 3 – быстрый обжиг крупных кристаллов [54] и высокое давление паров [53]; 4 – быстрый обжиг в вакууме [53]; 5 – быстрый обжиг [56]

На основе этого была разработана безотходная технология, основанная на терморазложении гиббсита в неравновесных условиях с быстрым нагревом (преимущественно 1-3 с) до температуры около 300 °С [26,40,41]. Промышленной реализацией этого метода и получению отечественной товарной продукции – бёмита по малоотходной технологии предшествовали многолетние научные исследования, выполненные в «СКТБ Катализатор» совместно с ИК СО АН СССР (г. Новосибирск). В настоящее время ТХА-ГОА выпускается в СКТБ «Катализатор» под маркой АОК.

Недостатком данного способа является то, что при масштабировании процесса не всегда удается достичь фазовой чистоты продукта, в связи с разным размером частиц исходного гиббсита и неодинаковой степенью распада каждого молекулярного узла при импульсном термоударе.

1.6 Альтернативное использование алюминатных растворов глиноземного производства

На сегодняшний день тенденция развития ряда глиноземных предприятий мира направлена не только на улучшение качества получаемого продукта (гиббсита), но и на повышение комплексности использования перерабатываемого сырья и расширения ассортимента выпускаемой товарной продукции. Так, например, помимо тригидрата

алюминия и глинозема, производители предпринимают попытки освоения новых технологий и выпуска синтетических низкомолекулярных цеолитов [57–60].

1.6.1 Общие представления о цеолитах, их синтезе и применении

Структура цеолитов и их применение

Цеолитами называют микропористые материалы, характеризующиеся упорядоченной кристаллической структурой и контролируемым размером пор. Цеолиты – тетраэдрические оксидные структуры с плотностью каркаса менее 20 Т атомов (Si или Al), соединённые между собой атомами кислорода, на 1000 Å вне зависимости от химического состава материала [61]. Тетраэдры выступают первичными строительными блоками. Также выделяются вторичные строительные блоки – группы тетраэдров, которые выстраиваются в определенной последовательности и создают определенную структуру.

Наиболее важными структурами являются содалитовые ячейки *sod* (β-ячейки), поскольку они встречаются в каркасах наиболее известных цеолитов: типа А (LTA), типа X (FAU) и содалите (SOD) (рис. 9). [61–68]. Представленные структуры цеолитов характеризуются размером микропор в диапазоне от 0,2 до 1 нм (рис. 10) [69–71].

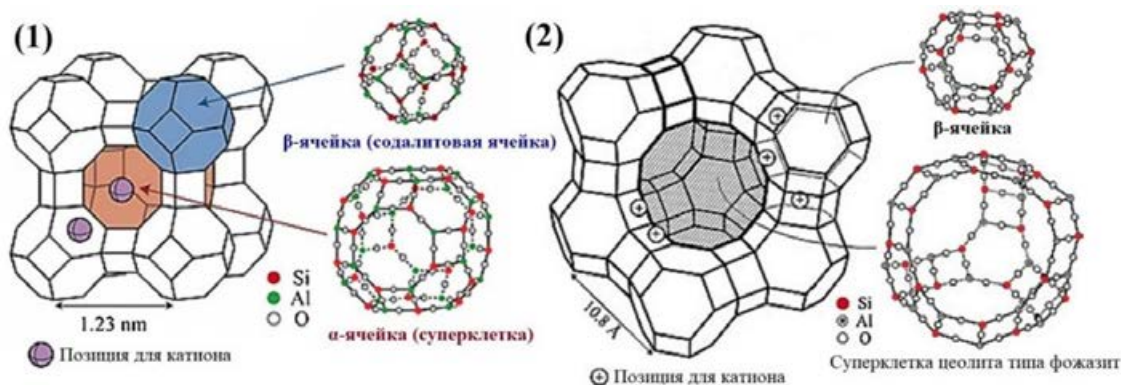


Рисунок 9 – Каркасная структура цеолита типа: 1–LTA; 2–FAU [72]

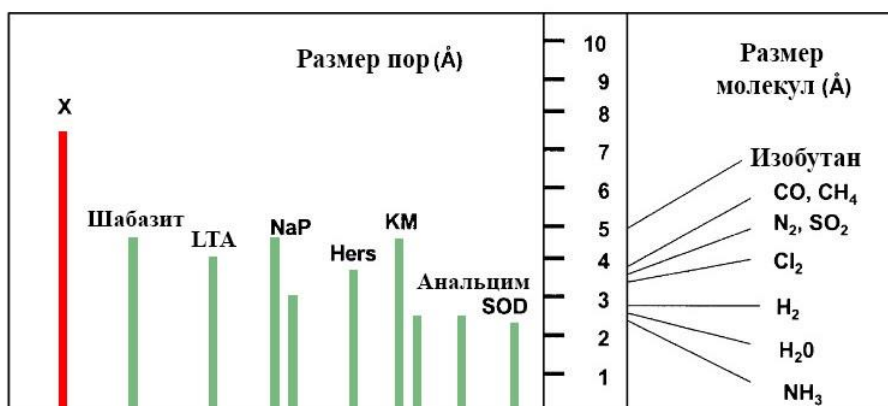


Рисунок 10 – Диаметр каналов цеолитов различного структурного типа по сравнению с диаметром некоторых газообразных молекул [71]

Цеолиты встречаются в природе и обычно образуются в щелочной среде из вулканических отложений. Первым, найденным в природе цеолитом являлся стильбит. Распространенными цеолитами в природе также являются анальцит, клиноптилолит, эрионит и морденит. Многие из природных цеолитов имеют ценные свойства как сорбенты и даже как катализаторы, однако по причине низкой кристалличности и устойчивости к агрессивным средам использование природных цеолитов ограничено.

В связи с недостатками природных цеолитов, ограничивающих их использование и развитием в них необходимых свойств, были выполнены многочисленные исследования по синтезу цеолита в лабораторных условиях. Первый синтетический цеолит был получен в 1862 году Клер Девиллем, однако синтез цеолита, каким мы его знаем сегодня, был описан в работах Ричарда Баррера и Роберта Милтона начиная с 1940-х годов. Баррер, главным образом, исследовал превращение известных минеральных фаз под действием сильных солевых растворов при довольно высоких температурах (170-270 °С). С целью коммерческого использования первым синтезированным цеолитом был цеолит А, полученный в отделении Linde Union Carbide Corporation (Тонаванда, Нью-Йорк) Робертом Милтоном с использованием более реакционноспособных материалов (свежеосажденных алюмосиликатных гелей), что позволило проводить реакцию в более мягких условиях [73,74]. Цеолит А использовался в качестве осушающего агента, что также остается актуальным и на сегодняшний день. Некоторое время спустя в той же лаборатории были синтезированы цеолиты X и Y, являющихся аналогом природного цеолита фожазита. Цеолит X был первым цеолитом, получившим применение в качестве катализатора процесса каталитического крекинга нефтяного сырья, взамен глинозем-кремнеземного катализатора. На сегодняшний день цеолитсодержащие катализаторы составляют около 19% рынка катализаторов нефтепереработки [75].

Основным различием между цеолитами X и Y было соотношение $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ в их структуре, так, например, для цеолита X это отношение находилось в диапазоне от 2 до 3, для Y оно составляло 3,5–5,5, что обеспечивало большую гидротермальную стабильность и было важно для применения его в катализе [66].

На сегодняшний день известно уже более 200 типов искусственно полученных в лабораторном масштабе цеолитов [61], однако коммерческое использование получили не более 10% известных цеолитов. На сегодняшний день в мире активно используются как природные, так и синтетические цеолиты, примерно в равных долях. Основные области применения синтетических цеолитов – это использование их в качестве моющих средств (цеолит А), адсорбентов и ионообменников (цеолит А и X), а также в качестве компонента

катализаторов. Природные цеолиты используются в качестве кормовых добавок, для улучшения почвы, очистки воды, использования в окружающей среде и строительства.

Наибольшее количество синтетических цеолитов используется в качестве моющего средства для домашней стирки, что составляет более двух третей от общего объема производства, цеолитсодержащие катализаторы – 18 %, и цеолитсодержащие сорбенты иосушители – 14 %. Потребление для применений адсорбента / осушителя составляет наименьшую долю, но будет самым быстрорастущим рынком, обусловленным восстановлением рынков строительства (использование в качестве осушителя в изолированных многостеклянных окнах) и рынка природного газа (в качестве осушителя) [58,76,77].

Несмотря на небольшую долю синтетических цеолитов, используемых в катализе, общая стоимость их оценивается в сумме от 1 до 10 миллиардов долларов в год. В зависимости от типа цеолита и условий его получения (природный или синтетический) существенно разнятся цены на них. Стоимость природного цеолита составляет около 48-145 \$/т, стоимость синтетического цеолита (моющего средства) – 450-550 \$/т, в то время как синтетический цеолит, пригодный в качестве компонента катализатора 45 000 \$/ т [40,78].

Сырьевые источники

На синтез цеолитов влияют такие параметры, как тип исходных реагентов, молярное соотношение компонентов в реакционной смеси, тип растворителя, минерализующего агента и темплата (структурообразующего агента – SDA). Вариация этих параметров влияет на свойства исходной реакционной смеси, которая может быть представлена плотным вязким гелем, жидким гелем, прозрачной или непрозрачной суспензией. Реакция полимеризации с выпадением осадка в реакционной смеси идет практически мгновенно [79,80].

Основными компонентами в качестве источника кремния для приготовления реакционных смесей с целью проведения процесса получения синтетических цеолитов могут быть: раствор силиката натрия или жидкое стекло, коллоидный кремний или силикагель. Основными источниками алюминия – раствор алюмината натрия, нитрат или сульфат алюминия, оксид или гидроксид алюминия. В качестве растворителя при синтезе цеолитов, как правило, используется вода, хотя некоторыми авторами было показано, что в качестве растворителей могут быть приняты этиленгликоль или пропанол [82].

Первый тип темплата представляет собой неорганические катионы (Na^+ , K^+ , Li^+ и т. д), второй тип – органические катионы, обычно катионы алкиламмония, третий тип – низкомолекулярные кристаллы цеолита [81].

Часто используемым минерализующим агентом является гидроксил ионы. При наличии ионов OH^- в реакционном геле и отсутствии органических

темплатовкристаллизуются низко модульные цеолиты со значениями кремниевого модуля от 2 до 4. Так, например, при значениях $pH > 11$ кристаллизуются цеолиты типа А и Х обогащенные алюминием. Источником анионов OH^- в данном случае являются гидроксиды калия и натрия. Ионы Na^+ и K^+ по окончании синтеза располагаются в порах цеолита, нейтрализуя отрицательный заряд каркаса.

Осуществление процесса синтеза в присутствии в качестве органических темплатов аминов позволяет получить высококремнистые цеолиты, пригодные для использования в качестве компонентов катализаторов. При проведении процесса синтеза в качестве растворителя чаще всего используют воду. В воде растворяются все минерализующие агенты и частично она может самостоятельно выступать в качестве темплата

Общие принципы синтеза цеолитов

На сегодняшний день выполнено большое количество исследований, посвященных синтезу цеолитов. Однако механизм их синтеза до конца не выявлен и в свою очередь сложно предугадать однозначную взаимосвязь между образующимися структурами цеолита и множеством переменных параметров проведения процесса [76].

Цеолиты А, Х, Y, P, гидроксисодалит, шабазит и гмелинит получают в системе $Na_2O-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$. Тип получаемого цеолита зависит от молярного соотношения SiO_2 / Al_2O_3 , Na_2O / SiO_2 и H_2O / Na_2O , температуры кристаллизации, условия созревания и перемешивания [82]. В общем случае процедура синтеза цеолитов включает [73]:

1. Готовится реакционная смесь с заданным соотношением компонентов SiO_2/Al_2O_3 путем смещения аморфных реагентов, выступающих в качестве источников кремния и алюминия. Исходная кремнещелочная смесь имеет высокие значения pH более 12;
2. Полученная реакционная смесь помещается в автоклав и нагревается до необходимой температуры. Обычно температура синтеза цеолита находится в диапазоне от 90 до 300 °С;
3. В течение еще некоторого времени после достижения заданных температур выпавший осадок алюмосиликата натрия является аморфным;
4. По истечении времени аморфный осадок кристаллизуется (индукционный период), после чего отделяется от маточного раствора, промывается, сушится и прокаливается.

Общепринятая схема подразумевает расположение тетраэдров SiO_4 и AlO_4 вокруг заряженных матричных частиц, то есть гидратированных катионов щелочных металлов или органических молекул (рис. 11). Следующий этап включает гидротермальный синтез цеолитов, который обычно проводят в закрытых системах. Высокое пересыщение в реакционной смеси приводит к самопроизвольному зародышеобразованию и контролируемому процессу кристаллизации в низкотемпературных гидротермальных

условиях (ниже 200 ° С). Исходное алюмосиликатное сырье при совместном действии минерализующих агентов (ОН, F) и структурообразующих агентов (SDAs) превращается в кристаллический цеолит [80].

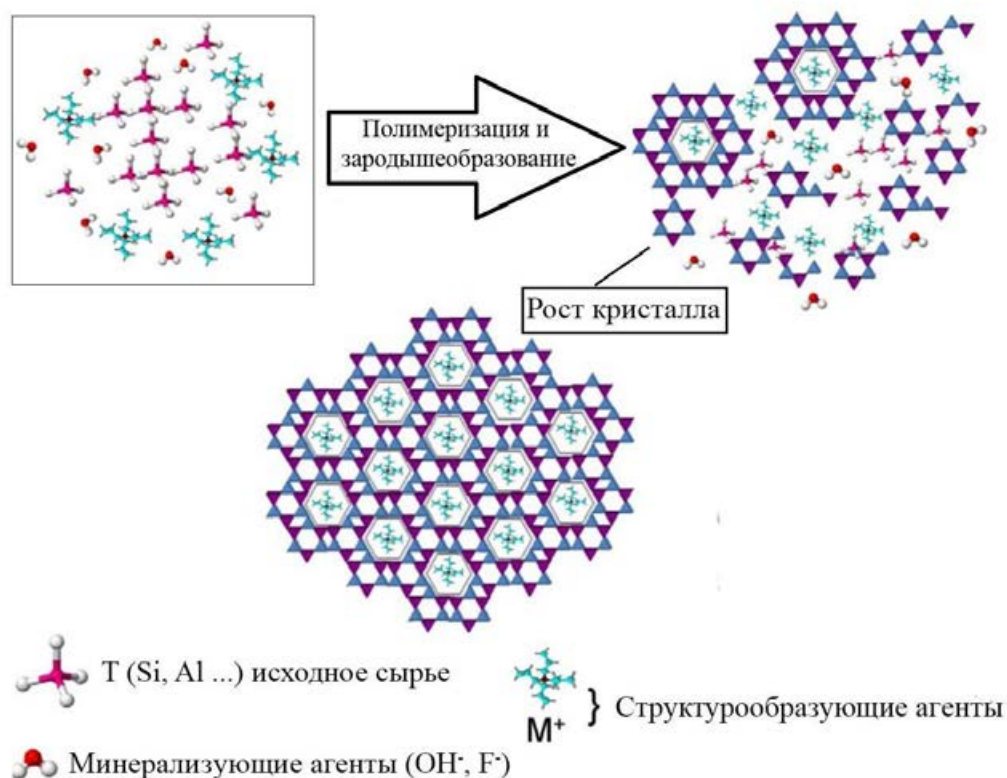


Рисунок 11 – Общая схема синтеза цеолитов [80]

Хотя все химические параметры, перечисленные выше, строго определены при получении исходных смесей предшественников, все же большое количество переменных может влиять на кристаллизацию цеолитов. Цеолиты являются метастабильными фазами, быстрое превращение из менее стабильных в более стабильные цеолиты может происходить при очень небольших изменениях процедуры синтеза. Следовательно, для стимулирования образования определенной цеолитной фазы необходимо использовать очень специфические исходные материалы. Например, степень растворения источников кремнезема или оксида алюминия оказывает существенное влияние на образование частиц-предшественников с различным соотношением и размером Si / Al, которые легко превращаются в целевую цеолитную фазу. Напротив, вязкие гели, приготовленные путем смешивания медленных или не полностью растворенных исходных материалов, могут привести к неоднородным реакциям, в результате которых образуется смесь нескольких кристаллических фаз или выращенных кристаллитов [67].

Промышленный синтез цеолитов типа А и Х

Цеолиты структурного типа А кристаллизуются из реакционных смесей, в которых величина молярного соотношения $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ находится в диапазоне от 0,5 до 2,5, а молярного соотношения $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ – в пределах от 1 до 6. Наиболее распространённым способом получения реакционной смеси является смешение щелочных растворов алюмината и силиката натрия (жидкого стекла). Цеолит А устойчиво образуется при температуре в диапазоне от 80 до 90 °С и времени от 3 до 12 часов [83].

Цеолиты структурного типа Х в чистом виде и с примесями других низкомолекулярных цеолитов образуются из реакционных смесей широкого состава. Величина молярного соотношения $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ больше, чем при получении цеолита типа А. По данным различных исследований, оно может находиться в диапазоне от 2,4 до 9, а в некоторых случаях до 40. Также для кристаллизации монофазы цеолита Х необходим избыток щелочи в реакционной смеси, а значение молярного соотношения $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ должна быть больше 1.

Схема получения цеолитсодержащих гранулированных сорбентов представлена на рисунке 12. «Описанная технологическая схема получения цеолитов реализована на таких отечественных предприятиях как ООО «Ишимбайский специализированный химический завод катализаторов» и «Салаватский катализаторный завод».»

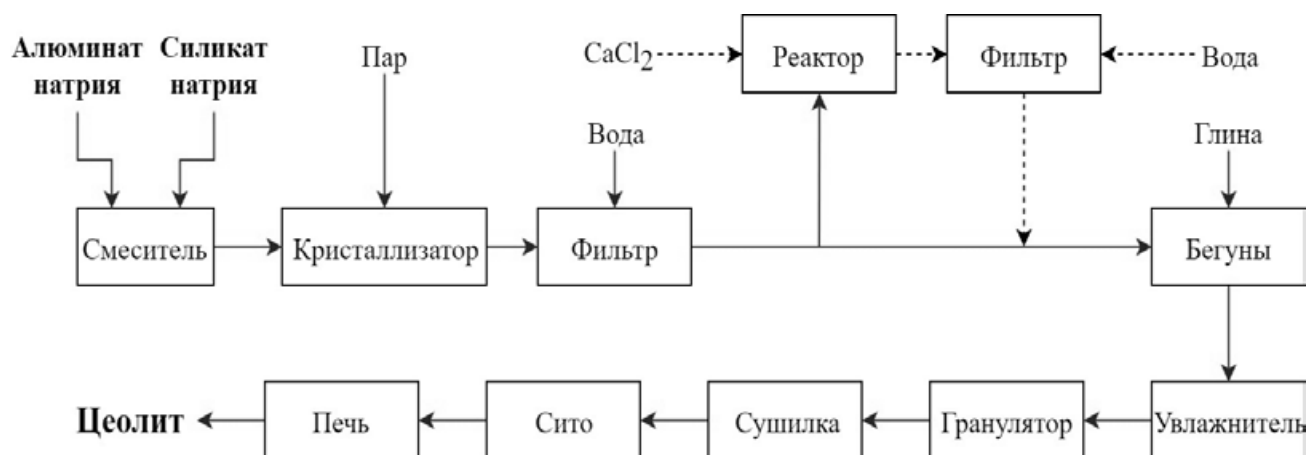


Рисунок 12 – Схема получения гранулированного цеолита

Сырьем процесса являются силикат глыба, гипс и гидроксид натрия [83]. Гидроксид алюминия гипсистой фазы растворяют в кипящем растворе щелочи и получают чистый алюминатный раствор. Силикат-глыбу обрабатывают острым паром с получением раствора силиката натрия.

При интенсивном перемешивании в смесителе растворов силиката и алюмината натрия образует гидрогель, который направляется в реактор (кристаллизатор). При получении

цеолита структурного типа А гидрогель выдерживают при температуре 80-90°C в течение 6 часов. При получении цеолита X температура и время синтеза равны 95-100°C и 12 часов соответственно. Размер частиц порошка цеолита находится в диапазоне от 1 до 15 мкм, в следствии чего он не может использоваться в качестве адсорбента. В связи с этим порошок цеолита формируется в гранулы с использованием в качестве связующего 15-20% пластичной каолиновой или бентонитовой глины, обладающей высокой связывающими свойствами. Выходящая из бегунов паста обычно имеет влажность около 35%, что обеспечивает консистенцию, требуемую для формовки. В некоторых случаях пасту дополнительно увлажняют в аппарате-увлажнителе. Сформованные гранулы подвергаются сушке при 130±20 °С в аппарате-сушилке. С целью получения более прочных гранул их подвергают прокатке в печах вращающегося типа в течение 6-24 часов при температуре 600±25 °С [67,83].

1.6.2 Синтез цеолита А из алюминатного раствора глиноземного производства

В 2001 году на глиноземном заводе Индии, принадлежащей национальной алюминиевой компании (NALCO) был запущен цех по получению цеолита А с мощностью производства 20000 тонн/год. Технология была разработана совместно компанией NALCO и Центральным научно-исследовательским институтом химических веществ (CSMCRI, Бхавнагар, Индия).

Изначально, в ходе своей научно-исследовательской работы, NALCO разрабатывали технологию получения цеолита А с использованием в качестве основного сырья – тригидрата алюминия и сульфата алюминия. Однако экономическая эффективность использования алюминатного раствора натрия была сравнительно привлекательной с разных технико-коммерческих соображений.

По данным компании использование готового алюминатного раствора, полученного выщелачиванием бокситового сырья, приводит к снижению затрат на 20 % при производстве 1 тонны цеолита А по сравнению с традиционной технологией синтеза, основанной на приготовлении алюминатного раствора растворением глинозема в растворе щелочи (рис. 13) [57,58].

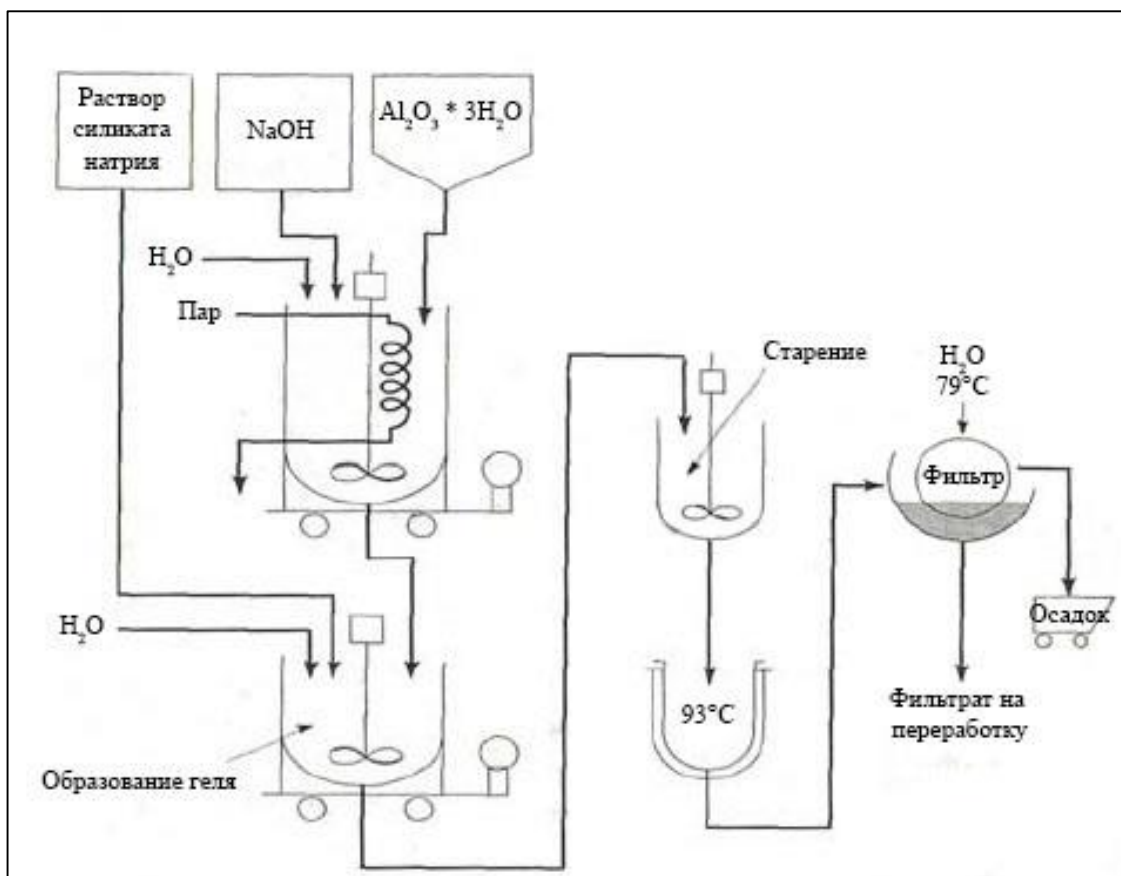


Рисунок 13– Технологическая схема гидрогелевого процесса изготовления цеолита 4А [84]

Алюминатный раствор, полученный по методу Байера в виде насыщенного щелочного раствора, разбавляется водой. Параллельно с этим, растворы щелочи, силиката натрия и воды смешиваются в промежуточной емкости. В реактор к полученному раствору силиката натрия добавляют нагретый алюминатный раствор, который нагревается до температуры 95 °С в течение одного часа при непрерывном перемешивании. Время кристаллизации цеолита составляет 2-3 часа, после чего осажденный цеолит извлекают, фильтруют и высушивают. Готовый товарный цеолит характеризуется параметрами, представленными в таблице 1.6 [57].

Таблица 1.6 – Характеристики цеолита А компании NALCO

№, п/п	Характеристики цеолита	Значение
1	Поглотительная способность кальция, мг СаО / г сухого цеолита, не менее	160
2	Содержание частиц менее 4,5 мкм	85±10
3	рН (5% -ная суспензия)	11±0,5
4	Степень кристалличности, не менее	90

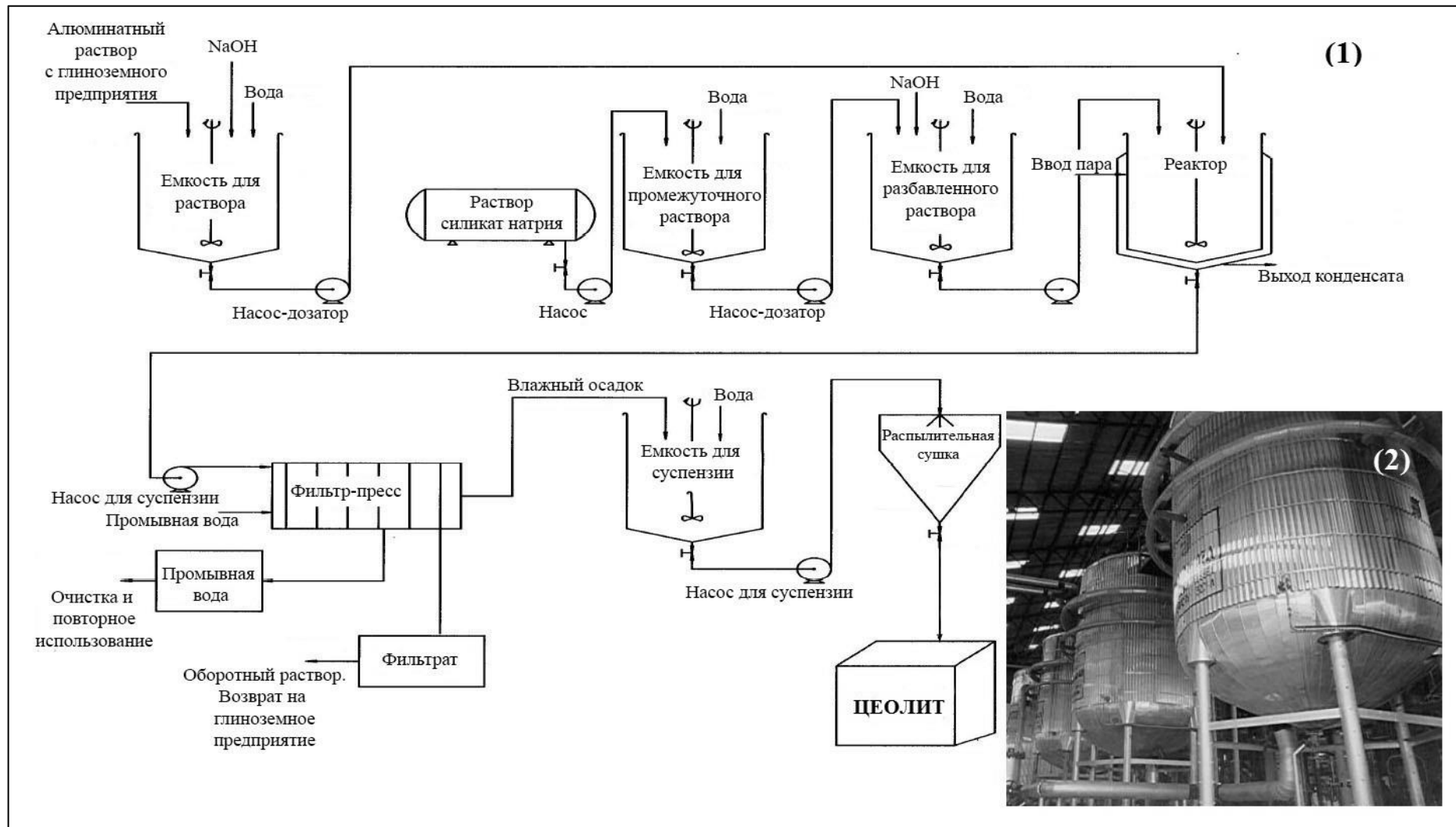


Рисунок 14 – (1) Принципиальная технологическая схема получения цеолита А на глиноземном заводе Индии (NALCO); (2) Завод NALCO «Цеолит-А»: вид реакторов

1.7 Синтез цеолитов из природного минерального сырья и отходов производства

Как было отмечено ранее традиционным способом получения цеолитов, является гидротермальный синтез с использованием химически чистых реагентов в качестве исходных материалов. Типичные смеси для синтеза обычно состоят из силикатов натрия, алюмината натрия, солей алюминия или коллоидного диоксида кремния в сильнощелочных средах. С другой стороны, по причине высокой стоимости традиционно используемых реагентов в последние годы увеличилось число публикаций, посвященных использованию в синтезе низкомолекулярных цеолитов недорогого алюмосиликатного и силикатного сырья. В таблицах 1.7-1.9 представлены результаты по получению цеолитов из различных отходов производства.

Цеолиты X и Y были синтезированы с использованием золы сжигания углей. Зола представляла собой смесь следующих фаз: кварц (SiO_2), муллит ($\text{Al}_{4+2x}\text{Si}_{2-2x}\text{O}_{10-x}$), гематит (Fe_2O_3) и магнетит (Fe_3O_4). Зола во всех случаях представляла собой отходы, полученные в результате сжигания углей на теплоэлектростанциях. Значение pH водной вытяжки золы колебалось в диапазоне от 4,5 до 12 в зависимости от геохимического предшественника углерода. Синтез проводили в гидротермальных условиях в закрытых системах в присутствии растворов NaOH или KOH [71,87–90].

Таблица 1.7 – Типы цеолитов и виды используемого нетрадиционного сырья [88]

№, п/п	Тип полученного цеолита	Используемые виды отходов
1	X, Y	Летучая зола
2	NaA	Отходы каолина
3	Na-P, содалит и анальцит	Алюминиевая стружка
4	P	Красный шлам
5	NaA	Марганцевый остаток
6	A	Отходы стекольного производства и алюминиевая стружка
7	X	Латериты
8	Клиноптилолит	Твердые бытовые отходы
9	Y	Рисовая шелуха

В работе [91] авторы показали возможность использования низкокачественных бокситов с высоким содержанием кремния в синтезе цеолита X. Боксит был активирован NaOH при температуре 350 °C и частично превращен в активную цеолитную фазу. Авторами было показано, что обязательным условием получения цеолита X является синтез в

присутствии силикатного раствора, так как использование только бокситового порошка приводит к образованию смеси фаз содалита, цеолита А и Р.

При синтезе цеолита А в работах [92,93] использовали полевого шпат. Руда полевого шпата измельчалась до размера частиц менее 75 мкм и подвергалась обработке при температуре 280 °С в присутствии КОН, с целью разрешения кристаллической структуры микроклина. Далее полученный продукт обрабатывали серной кислотой с получением алюмосиликата с более высокой химической активностью и проводили процесс гидротермального синтеза. К полученному алюмосиликату добавлялся раствор 3М NaOH в соотношении (т:ж) 1:3, после чего смесь выдерживали в автоклаве при температуре 100 °С [93]. Также полевым шпатом смешивали с растворами NaOH (от 1,0 до 4 М) после чего смесь помещали в автоклав и помещали в печь. Смесь выдерживали при температуре 65 °С в течение 72 часов, после чего осадок отделяли от маточного раствора и промывали до pH=9. Полученный продукт представлял собой цеолит NaX [92].

В [69,93–95] был использован галлузит и диатомит. Исходный диатомит измельчали и обрабатывали раствором H₂SO₄ (6М) при 100 °С в течение 24 часов. К полученной смеси при перемешивании добавляли Al₂(SO₄)₃, раствор NaOH различных концентраций для корректировки соотношения SiO₂ / Al₂O₃=11, H₂O/Na₂O=40. Реакционную смесь выдерживали при перемешивании и атмосферном давлении в течение 24 часов. Продукт отделяли от маточного раствора и промывали до pH=9 [69].

Наибольшее количество работ было посвящено получению цеолитов различных структурных типов с использованием природных глин, таких как монтмориллонит [96], бентонит [97,98] и каолин [84,92,95,99–102]. Используемый в работе бентонит [97] представлял из себя смесь фаз монтмориллонита (82 % масс.), полевого шпата (11 % масс.), слюды (5 % масс.) и кварца (2 % масс.) со следами кальцита, доломита и каолина. Бентонит при постоянном перемешивании, температуре кипения и времени 8 часов обрабатывали раствором NaOH (3,75М), после чего суспензия подвергалась старению в течение 16 часов [97]. В работе [70] был использован хорошо закристаллизованный мелкозернистый каолинит (менее 2 мкм), который смешивали с порошком NaOH. Полученную смесь подвергали термической обработке при температуре 600 °С в течение 30 минут. Щелочной реагент использовали с целью активации исходного порошка каолина. Подготовленную сухую смесь в присутствии дистиллированной воды подвергали гидротермальному синтезу в течение 5-6 часов. Полученный продукт представлял собой цеолит типа А.

Использование смесового сырья, такого как каолин и боксит было рассмотрено в работе [98]. Синтез включал две стадии: щелочное слияние боксита и каолина при повышенных температурах от 50 до 80 °С в течение 1-4 часов и последующий гидротермальный синтез в

присутствии дистиллированной воды при мольных соотношениях $H_2O/Na_2O = 60$. Гидротермальный синтез проводили при температуре 75 °С в течение 3 часов и 4 часов с дальнейшим увеличением температуры до 95 °С.

Таблица 1.8 – Химический состав природного сырья, используемого в синтезе цеолитов

Компоненты	Содержание компонентов в исходном сырье, %							
	Диатомит ² [69]	Зола [88]	Боксит [91]	Полевой шпат [92]	Полевой шпат ³ [93]	Красный шлам [103]	Нефел. сиенит [104]	Каолин [98]
SiO ₂	95,5	37,5±5,6	57,1	56,3	39,9	14,4	55,5	60,2
Al ₂ O ₃	3,1	18,0±2,4	32,7	31,0	31,4	16,7	19,3	33,9
Fe ₂ O ₃	0,1	15,3±4,5	3,5	1,9	0,95	41,0	4,6	1,5
MgO	0,2	2,43±0,6	-	1,6	0,17	0,18	1,3	0,3
CaO	0,4	14,7±3,8		3,2	0,46	2,6	4,2	-
K ₂ O	0,4	2,9±0,5	2,1	0,9	0,63	-	7,9	3,5
Na ₂ O	0,3	2,8±1,68	-	1,0	0,00	6,6	5,3	0,1
Другие (SO ₃ , P ₂ O ₅ , SrO, ZrO ₂ , NiO, Y ₂ O ₃ Rb ₂ O и др.)	-	3,2±2,3	4,6	4,1	24,56	18,52		0,5

Таблица 1.9 – Параметры синтеза цеолитов с использованием различного природного сырья

Параметры синтеза	Исходное сырье							
	Диатомит [69]	Зола [88]	Боксит [91]	Полевой шпат [92]	Полевой шпат [93]	Галлуазит [95]	Нефел. сиенит [104]	Каолин [98]
Температура, °С	100	80	95	65	100	-	90	75-95
Время синтеза, ч	6-48	4	0,5-24	72	1-6	1-20	5	7
SiO ₂ /Al ₂ O ₃	3,2-5,2	0,5- 1,7	2,9-5,3	2,5-4,5	2,5-4,5	2,0	2,0	2,5
Тип получаемого цеолита	P, Y	A	P, A, X	X	A	A	A	A

² Химически активированный

³ После термической и химической обработки (NaOH и H₂SO₄)

Выводы к главе 1

Основываясь на данных анализа литературных источников, сегодня в России существуют следующие экологические и политические проблемы, рассмотрение которых является важной задачей:

- На сегодняшний день в Мурманской области в отвалах обогатительных фабрик ОАО «Апатит» в процессе обогащения апатит-нефелиновых руд скопились сотни миллионов тонн отходов производства на 55-60% масс. состоящих из нефелина. Из отходов производства получают нефелиновый концентрат, который используется глиноземным предприятием для производства металлургического глинозема, соды и поташа, однако объемы получаемого и перерабатываемого нефелинового концентрата в сотни раз меньше возможностей, которые может предложить предприятие ОАО «Апатит». Таким образом, ликвидировать часть накопившихся и вновь образующихся отходов, можно двумя путями, а именно, увеличив производственные мощности глиноземного предприятия и предложив новые технологии по переработке нефелина с получением более качественной и дорогой продукции взамен или в добавок к металлургическому гидроксиду алюминия.

- Известно, что получаемый из нефелинового концентрата гидроксид алюминия (гиббсит) по причине отсутствия формуемости и низкой удельной поверхности может быть использован только в качестве сырья для получения металлургического алюминия, или быть направлен на катализаторные фабрики с целью переосаждения или термохимической активации с получением более дорогого бёмитного гидроксида алюминия, пригодного для использования в качестве компонента катализаторов и сорбентов. В свою очередь, несмотря на существующие предприятия, производящие данными методами активный оксид и гидроксид алюминия, на отечественных катализаторных фабриках стоит вопрос нехватки отечественного сырья – активного гидроксида алюминия – для производства собственных катализаторов и сорбентов., в связи с чем катализаторные предприятия начинают использовать иностранное сырье, в частности, кристаллический бёмит марки PuralSB1 производства фирмы SASOL (Германия).

- На Российском рынке также существует острый дефицит синтетических цеолитов типа А и X, что вынуждает промышленность использовать импортное сырье, преимущественно из Китая. Синтетические цеолиты являются дорогостоящим продуктом, по причине высокой стоимости на химически чистые реагенты, из которых они синтезируются. Использование данных реагентов целесообразно только при получении высококремнистых цеолитов, пригодных для использования в качестве компонентов катализаторов. Для получения сорбентов и моющих средств используются дешевые низкомолекулярные цеолиты типа А и X. В связи с этим в последние 10 лет развиваются технологии, преимущественно у

лидеров производства цеолитов (Китая), получения низкомодульных цеолитов с использованием дешевого силикатного и алюмосиликатного сырья.

В связи с вышесказанным, утилизировать отходы производства апатит-нефелиновых руд можно только увеличив мощности глиноземного предприятия их перерабатывающих и расширить ассортимент выпускаемой товарной продукции, в связи с чем актуальными исследованиями являются:

1. Оценка возможности альтернативного использования алюминатного раствора, полученного при переработке Кольского нефелинового концентрата с получением высококачественной товарной продукции низкомодульных цеолитов и активного гидроксида алюминия, обладающего хорошими связующими свойствами при изготовлении формованных носителей катализаторов или сорбентов;

2. Оценка возможности использования исходного Кольского нефелинового концентрата для получения низкомодульных цеолитов.

ГЛАВА 2 ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1 Объекты исследования и вспомогательные реагенты

В данной диссертационной работе были выбраны следующие объекты исследования:

1. Кольский нефелиновый концентрат;
2. Щелочной алюминатный раствор глиноземного производства, полученный при переработке Кольского нефелинового концентрата;
3. Гидроксиды алюминия, полученные осаждением алюминатного раствора с использованием различных осадителей и параметров осаждения;
4. Цеолиты, полученные осаждением алюминатного раствора раствором силиката натрия;
5. Цеолиты, полученные с использованием в качестве основного сырья – Кольского нефелинового концентрата.

В качестве вспомогательного сырья при получении желаемых продуктов использовали:

- 1) Гидроксид натрия технический ГОСТ 2263-79;
- 2) Раствор силиката натрия ГОСТ 13078-81;
- 3) Кислота азотная ГОСТ 11125-84;
- 4) Алюминий нитрат 9-водный ТУ 6-09-02-562-2001;
- 5) Газообразная двуокись углерода ГОСТ 8050-85.

2.2 Методы исследования физико-химических свойств полученных образцов

Для осуществления поставленной цели диссертационной работы использовалась лабораторная база кафедры химических технологий и переработки энергоносителей, кафедры общей и физической химии, кафедры металлургии и центра коллективного-пользования Санкт-Петербургского горного университета, а также кафедры материаловедения и кафедры общей химической технологии и катализа Санкт-Петербургского технологического университета. Исследование свойств исходного сырья и получаемых продуктов проводилось следующими методами:

1. Рентгенофазовый анализ;
2. Сканирующая электронная микроскопия;
3. Низкотемпературная адсорбция азота;
4. Дифференциальный термический анализ;
5. Рентгенофлуоресцентный анализ;
6. Гранулометрический анализ порошковых материалов;
7. Спектрофотометрический анализ (определение кислотно-основных центров на поверхности материала);
8. Титрометрический метод определения содержания каустической, карбонатной щелочи, а также содержание Al_2O_3 в анализируемых растворах;

9. Титрометрический метод определения суммарного объема пор;
10. Хроматографический анализ (определение воды в бензоле).
11. Пикнометрический метод определения плотности раствора.

Рентгенофазовый анализ цеолитов

Методом рентгенофазного анализа оценивалась структура полученных образцов на рентгеновском порошковом дифрактометре XRD-7000 фирмы «Shimadzu с излучением Cu K α . Съёмка рентгенограмм проводилась при больших временах накопления (2с) и шаге сканирования 0.02°. Уточнение параметров кристаллической решетки цеолитов осуществлялось с использованием метода Ритвельда – полнопрофильного анализа рентгенограмм поликристаллов.

Сканирующая электронная микроскопия

Морфология образцов была проанализирована с помощью сканирующего электронного микроскопа фирмы TESCAN фирмы Vega 3. Электронно-микроскопическое изображение частиц образца получали во вторичных электронах (SE) в режиме сканирования Resolution. Ускоряющее напряжение составляло 20 кВ, ток эмиссии – 120 μ А. Анализируемые порошкообразные образцы наносили на проводящий скотч и проводили съёмку при напряжении 20 kV.

Исследование текстурных характеристик

Данные об удельной поверхности образцов получены методом низкотемпературной адсорбции жидкого азота на анализаторе удельной поверхности NOVA3200e. Определение удельной поверхности проводилось методом БЭТ (Брунауэр-Эммет-Теллер). В прибор помещались предварительно взвешенные кюветы с навеской анализируемого образца. В кюветах с образцами создавался вакуум, происходил нагрев до 100 °С, и выдержка при этой температуре 2 часа, в результате чего. После этого кюветы с исследуемыми образцами взвешивались, масса фиксировалась. Кюветы вновь устанавливались в прибор, в них создавался вакуум и кюветы опускали в жидкий азот. При достижении температурного равновесия в кюветы начинал подаваться газообразный азот и при помощи датчиков давления определялось поглощение азота образцом.

Дифференциальный термический анализ

Высокотемпературный термический анализ структуры осадков проводился на дериватографе SDT Q-600 (рис. 15). Нагрев образца осуществлялся до 850 °С со скоростью 10 °С/мин. Технические характеристики прибора представлены в таблице 2.1



Рисунок 15 – Анализатор SDT Q-600

Таблица 2.1 – Технические характеристики анализатора SDT Q-600

№, п/п	Технические характеристики прибора	Параметры
1	Масса образца, мг, не более	20,000
2	Чувствительность весов, мкг	0,100
3	Калориметрическая точность/ воспроизводимость	± 2% (по металлическим стандартам)
4	Чувствительность ДТА, °С	0.001

Гранулометрический анализ порошковых материалов

Анализ распределения частиц исходного и измельченного нефелинового концентратов по размеру проводился с использованием лазерного анализатора "Microsizer 201", а определение размера частиц осажденных гидроксидов алюминия – на лазерном анализаторе распределения размеров частиц Horiba LA-950 с погрешностью измерений 0,6 % (рис. 16).



Рисунок 16 – Лазерный анализатор распределения размеров частиц Horiba LA-950

Определение элементного состава

Химический состав полученных порошкообразных образцов проводился методом рентгенофлуоресцентного анализа на EDS-спектрометре ED-2000 фирмы Oxford. На основе данных химического состава, по уравнению (6), был рассчитан силикатный модуль – мольное соотношение $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$.

$$M = \frac{\text{SiO}_2}{\text{Al}_2\text{O}_3} = \frac{C_{\text{SiO}_2} \cdot M_{\text{Al}_2\text{O}_3}}{C_{\text{Al}_2\text{O}_3} \cdot M_{\text{SiO}_2}}, \quad (6)$$

где C_{SiO_2} – массовая доля диоксида кремния, %;

$C_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ – массовая доля оксида алюминия, %;

$M_{\text{Al}_2\text{O}_3}$, M_{SiO_2} – молекулярные массы оксидов алюминия и кремния.

Определение водопоглощения

Определение водопоглощения – суммарного объема пор – сформованных гранул цеолита А проводилось следующим образом:

1. Взвешивалась определенная масса гранулированных образцов и доводилась до постоянной массы, после чего гранулы помещались в стеклянный стакан. Гранулы заливались дистиллированной водой, так чтобы уровень воды был выше верха гранул образца более чем на 20 мм;
2. Гранулированные образцы выдерживались в течение 24 часов, после чего их вынимали, удаляли излишки влаги и взвешивали. Значения водопоглощения определяли по формулам (7) и (8):

$$W_M = \frac{m_1 - m}{m} \cdot 100, \quad (7)$$

$$W_O = \frac{m_1 - m}{V} \cdot 100, \quad (8)$$

где W_M – значение водопоглощения по массе, %;

W_O – значение водопоглощения по объему, %;

m – масса навески сухого гранулированного образца, г;

m_1 – масса гранул после насыщения водой, г; V – объем образца, см^3 .

Определение суммарного объема пор в образцах сформованных гранул Al_2O_3 определяли титрованием полученных гранул водой до полного их насыщения.

Определение кислотно-основных свойств поверхности цеолитов

Определение концентрации и силы кислотно-основных центров на поверхности синтезированных цеолитов проводили наиболее простым способом –

спектрофотометрическим методом с использованием набора кислотно-основных индикаторов Гаммета с различной силой рКа [105,106]. Использование индикаторов в количестве более 14 штук позволяет получить полную картину распределения центров на поверхности анализируемого образца с дифференциацией на кислоты и основания [107,108]. Характеристики всех индикаторов, которые были использованы в выполнении данной методики, приведены в таблице 2.2.

Таблица 2.2– Характеристики некоторых кислотно-основных индикаторов

№, п/п	Наименование индикатора	Индекс	Формула	Молярная масса, г/моль	λ_{\max} , нм	рКа
1	Тропеолин О	ТО	$C_{12}H_2N_2SO_3Na$	316,27	440	12,0
2	Нильский голубой	НГ	$C_{20}H_{20}ClN_3O$	353,85	640	10,5
3	Тимоловый синий	ТС	$C_{27}H_{30}O_5S$	466,59	430	8,8
4	Феноловый красный	ФК	$C_{19}H_{14}O_5S$	354,38	430	8,0
5	Бромтимоловый синий	БТС	$C_{27}H_{28}Br_2O_5S$	624,4	430	7,3
5	Бромкрезоловый пурпурный	БКП	$C_{21}H_{16}Br_2O_5S$	540,24	540	6,4
6	Бромкрезоловый зеленый	БКЗ	$C_{21}H_{14}Br_4O_5S$	698,01	430	4,9
7	Бромфеноловый синий	БФС	$C_{19}H_9Br_4O_5SNa$	691,10	430	4,1
9	Метилловый оранжевый	МО	$C_{14}H_{14}N_3Cl$	327,34	460	3,5
10	Метанитроанилин	МНА	$NO_2-C_6H_4-NH_2$	138,13	340	2,5
12	Бриллиантовый зеленый	БЗ	$C_{29}H_{35}O_4N_3$	475,6	610	1,3
13	Кристаллический фиолетовый	ОНА	$C_{25}H_{30}ClN_3$	407,98	410	0,8
14	О-нитроанилин	ДНА	$NO_2-C_6H_4-NH_2$	138,13	340	-0,29
15	Динитроанилин	ТО	$C_6H_5N_3O_4$	183,10	340	-4,4

«На спектрофотометре измеряли оптическую плотность приготовленных растворов индикаторов (D_0). После чего готовили суспензии исследуемого порошкообразного образца (масса навески $0,25 \pm 0,03$ г) в данных растворах. При достижении адсорбционного равновесия суспензии декантировали, а полученный раствор фотометрировали для определения и определяли D_1 . Также параллельно получали аналогичные суспензии порошка и дистиллированной воды, полученные суспензии декантировали только через сутки, а в декантат добавляли раствор индикатора и измеряли D_2 . Данную операцию проводили с целью учета влияния изменения рН среды и растворения образца на оптическую плотность при контакте образца с раствором. Для определения оптической плотности использовались кюветы толщиной 1 см и спектрофотометр типа ПЭ-5400УФ. Длина волны для каждого раствора индикатора представлена в таблице 2.2.»

Количество центров данной кислотной силы (q , ммоль/г), эквивалентное количеству адсорбированного индикатора, рассчитывали по формуле (9):

$$q_{pKa} = \frac{C \cdot V}{D_o} \left(\frac{|D_o - D_1|}{m_1} \pm \frac{|D_o - D_2|}{m_2} \right), \quad (9)$$

где C и V – концентрация и объем используемого раствора индикатора;

m_1 и m_2 – масса навески анализируемого образца при измерении D_1 и D_2

знак «плюс» соответствует однонаправленному изменению D_1 и D_2 относительно D_o , а знак «минус» – разнонаправленному.

Значение функции кислотности поверхности анализируемых образцов по Гаммету рассчитывали по уравнению 10.

$$H_o = \frac{\sum pK_a \cdot q_{pKa}}{\sum q_{pKa}}, \quad (10)$$

где H_o – функция кислотности поверхности по Гаммету;

pK_a и q_{pKa} – сила и концентрация кислотно основных центров, соответственно.

Распределение адсорбционных центров строили в координатах $q_{pKa} = f(pKa)$.

Определение кремнекислоты

Определение содержания диоксида кремния в растворах определяли при помощи фотометрии с использованием молибденовокислого аммония на спектрофотометре ПЭ-5400УФ при длине волны 810 нм. Содержание SiO_2 (г/л) в анализируемом растворе вычисляли по уравнению (11):

$$[SiO_2] = \frac{m \cdot p}{V_{ал}}, \quad (11)$$

где m – количество диоксида кремния, найденное по градуировочному графику (мг);

p – кратность разбавления аликвоты; $V_{ал}$ – объем аликвоты (мл).

Определение оксида алюминия

Определения оксида алюминия в исследуемых растворах проводили при помощи обратного комплексометрического титрования в присутствии Трилона-Б (0,05М). Титрование проводили раствором азотнокислого цинка с концентрацией 0,05М. Содержание оксида алюминия в граммах на литр вычисляли по уравнению (12):

$$[Al_2O_3] = \frac{(x - x_1) \cdot y_{ТБ} \cdot 10^3 \cdot p}{V_{ал}}, \quad (12)$$

где x – объем трилона Б, мл;

x_1 – израсходованный на титрование раствор азотнокислого цинка, мл;

$u_{ТБ}$ – титр 0,05М раствора трилона Б ($T_{ТБ} = 2,55 \cdot 10^{-3}$);

p – степень разбавления крепкого алюминатного раствора;

$V_{ал}$ – объем аликвоты разбавленного в p раз исходного анализируемого раствора, мл.

Определение щелочности ($Na_2O_{общ}$)

Определение щелочности ($Na_2O_{общ}$) растворов проводили при помощи титрования горячего анализируемого раствора раствором соляной кислоты в присутствии индикатора – метилового красного. Концентрация общей щелочи в граммах на литр рассчитывали по уравнению (13):

$$[Na_2O] = \frac{x \cdot y_{HCl} \cdot 10^3 \cdot p}{V_{ал}}, \quad (13)$$

где x – израсходованный на титрование объем раствора соляной кислоты, мл;

u_{HCl} – титр раствора HCl ($3,1 \cdot 10^{-3}$ г/мл для 0,1М HCl);

$V_{ал}$ – объем аликвоты разбавленного в p раз исходного анализируемого раствора, мл.

Определение каустического оксида натрия

Определение каустического оксида натрия (Na_2O_k) проводили титрованием анализируемого раствора раствором соляной кислоты в присутствии фенолфталеина до исчезновения малиновой окраски. Содержание каустической щелочи в граммах Na_2O_k на литр вычисляли по уравнению (14):

$$[Na_2O_k] = \frac{x \cdot y_{HCl} \cdot 10^3 \cdot p}{V_{ал}}, \quad (14)$$

где x – израсходованный на титрование объем раствора соляной кислоты, мл;

u_{HCl} – титр раствора HCl, выраженный в Na_2O ($3,1 \cdot 10^{-3}$ г/мл для 0,1М HCl);

$V_{ал}$ – объем аликвоты разбавленного в p раз исходного анализируемого раствора, мл.

Определение воды в органических жидкостях

Гранулированные с использованием жидкого стекла образцы цеолита типа А исследовались на возможность использования их в качестве осушителей водноорганических жидкостей. Для исследования осушающих свойств цеолитсодержащих гранул была использована модельная система бензол-вода.

Определение воды в бензоле осуществлялось на газовом хроматографе «ЦВЕТ-800» (рис. 17) с использованием метода внутреннего стандарта. В качестве внутреннего стандарта использовали пропиловый спирт, который не содержится в анализируемом растворе. Количество добавки внутреннего стандарта осуществлялось таким образом, чтобы площадь пика пропилового спирта была соизмерима с площадью пика воды в смеси.

Газовый хроматограф был оснащен катарометром – детектором по теплопроводности. При проведении опыта была применена стальная колонка длиной 1 м, в которую загружался полимерный сорбент «тепасорб 11». Оптимальные условия проведения анализа, были установлены экспериментально:

1. Температура колонки заполненная сорбентом – 115 °С;
2. Температура испарителя – 145 °С;
3. Температура детектора – 115 °С;
4. Газ-носитель – гелий;
5. Расход газа – 40 мл/мин;
6. Время проведения анализа воды в пробе – 20 минут.

Массу воды в пробе определяли по уравнению (15) с использованием градуировочного графика:

$$\frac{m_i}{m_{nc}} = \frac{1}{k} \cdot \frac{S_i}{S_{cm}}, \quad (15)$$

где m_i – масса воды в системе бензол-вода;

m – масса пропилового спирта;

S_i – площадь пика воды; S_{cm} – площадь пика пропилового спирта;

k – поправочный коэффициент



Рисунок 17 – Хроматограф «ЦВЕТ-800» с детектором по теплопроводности

Внутренний стандарт, используемый в работе, подбирался таким образом, чтобы:

1. Полностью быть растворимым в смеси анализируемой пробы и не вступать в химическое взаимодействие со всеми компонентами анализируемого раствора и с используемым сорбентом. Внутренний стандарт подбирался из перечня веществ, близких к анализируемому веществу по структуре и летучести, что в свою очередь исключало

возможное влияние условий опыта на высоту и площадь пиков стандартного и определяемого веществ;

2. Стандартное вещество добавлялось в анализируемый раствор таким образом, чтобы отношение площадей пиков пропилового спирта и воды было близким к единице;

3. Пик эталонного вещества в условии проведения анализа должен был быть расположен на хроматограмме близко к пикам анализируемых веществ, но накладываться на них.

4. Стандарт не должен был содержать сторонние примеси, которые могли бы давать пики, накладывающиеся на пики анализируемых веществ. Для стандартного вещества не было обязательным условием полное отсутствие примесей, по причине того, что присутствие веществ дающее отдельные пики на хроматограмме учитывается градуировкой (значением f_i) [109,110].

ГЛАВА 3 РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ГИДРОКСИДА АЛЮМИНИЯ И НИЗКОМОДУЛЬНЫХ ЦЕОЛИТОВ

3.1 Результаты осаждения гидроксида алюминия из алюминатного раствора глиноземного производства

3.1.1 Свойства алюминатного раствора

В работе был использован низкоконцентрированный щелочной алюминатный раствор, отобранный с глиноземного предприятия, полученный при переработке нефелинового концентрата способом спекания после стадии обескремнивания. Результаты анализа показали, что раствор алюминатный раствор содержал порядка 82 г/л Al_2O_3 и имел значение pH порядка 14. Плотность раствора составила 1,164 кг/дм³. Привезенный алюминатный раствор был упарен и осадок проанализирован при помощи рентгенофлуоресцентного анализа. Промышленный алюминатный раствор содержал не превышающие в сумме до 2% масс. следующих примесей: SiO_2 - 0,85 % масс., SO_3^{2-} - 0,57 % масс, Rb_2O - 0,19% масс, Cl^- - 0,17 % масс, CaO - 0,07% Ga_2O - 0,03% масс. Общее количество ионов OH^- в растворе определялось количеством ионов алюмината $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ и ионов свободной щелочи.

Отобранный на глиноземном предприятии алюминатный раствор не пригоден для длительного хранения. Хранение низкоконцентрированного алюминатного раствора приводит к протеканию реакций гидролиза и выпадению осадка, в виде гидроксида алюминия. В связи с этим свежее отобранный алюминатный раствор упаривался до заданных концентраций Na_2O_k , примерно, 310 г/л. Каждая серия исследований начиналась с приготовления 1 литра разбавленного раствора с исходными заводскими параметрами. Для удобства контроля концентраций разбавленного алюминатного раствора был построен калибровочный график зависимости плотности раствора от его концентрации, представленный на рисунке 18.

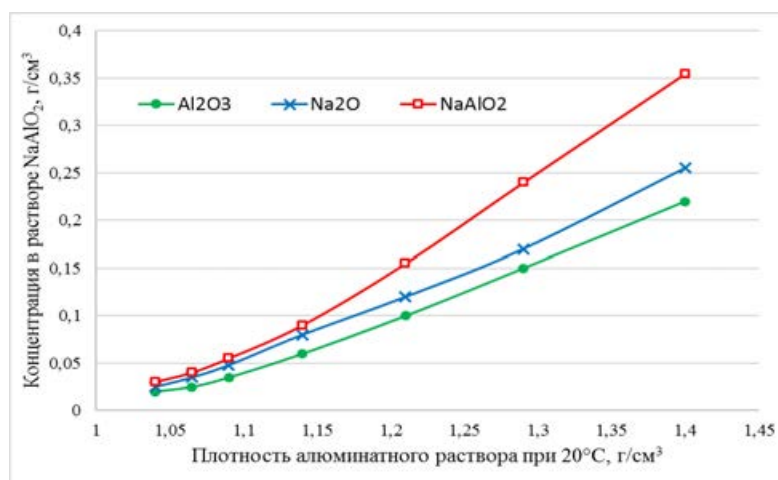


Рисунок 18 – Зависимость плотности алюминатного раствора глиноземного производства от концентрации основных компонентов раствора

3.1.2 Установка осаждения гидроксида алюминия

Осаждение гидроксида алюминия в лабораторных условиях проводили в реакционной емкости объемом 600 см³ при постоянном перемешивании и контроле значений pH и температуры (рис. 19 и 20). Контроль значений pH и температуры осуществлялся с использованием автоматического контроллера HI 2211 Hanna Instruments. Жидкие осадители подавались в реакционную зону через воронку медленным вливанием в алюминатный раствор с фиксированием времени подачи заданного объема раствора. При осаждении гидроксида алюминия барботажем техническим CO₂ из алюминатного раствора подвод газа в реакционную зону осуществлялся от баллона высокого давления через систему контроля подачи газа (л/мин) с электронным расходомером газа РГС-2. Характеристики газообразного диоксида углерода, представлены в таблице 3.1.

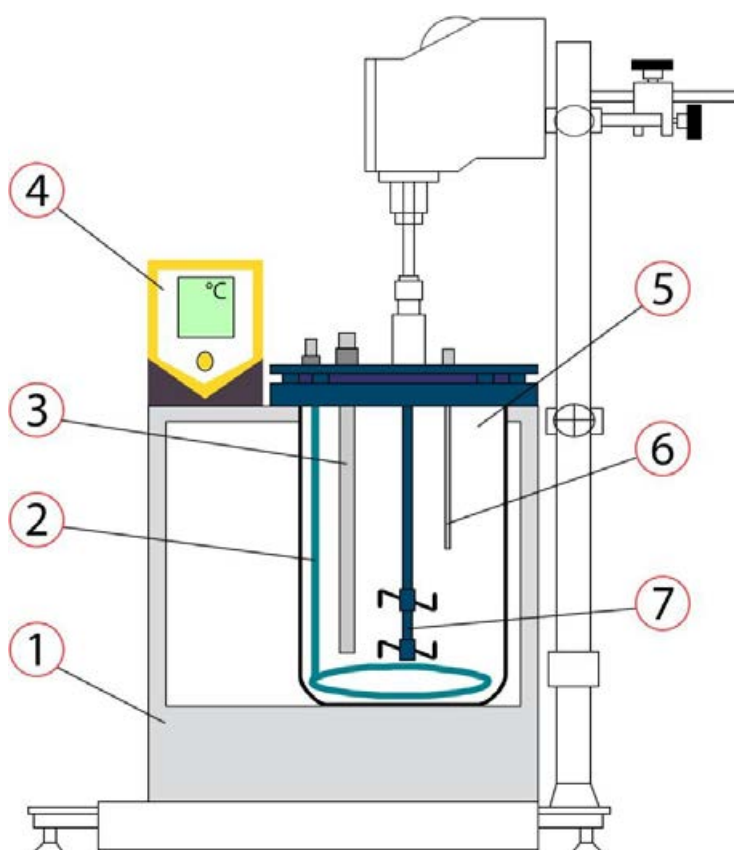


Рисунок 19 – Схема лабораторной установки осаждения гидроксида алюминия: 1 – водяной термостат; 2 – подача осадителя; 3 – pH-метр; 4 – терморегулятор термостата; 5 – реакционная емкость; 6 – термопара; 7 – электроприводная мешалка



Рисунок 20 – Используемое оборудование: 1 – pH-метр HI 2211 Hanna Instruments; 2 – электронный расходомер газа РГС-2

Таблица 3.1 – Физико-химические показатели газообразного диоксида углерода по ГОСТ 8050-85

№, п/п	Наименование показателя	Значение
1	Объемная доля двуоксида углерода (CO ₂), %, не менее	99,800
2	«Массовая концентрация водяных паров при температуре 20 °С и давлении 101,3 кПа (760 мм рт. ст.), г/м ³ , не более»	0,037
3	«Массовая концентрация минеральных масел и механических примесей, г/кг, не более»	0,0001

3.1.3 Осаждение активного гидроксида алюминия

Осаждение всех гидроксидов алюминия велось при температурах от 20 до 80 °С при контроле рН среды осаждения и постоянном перемешивании. По истечении времени осаждения осадок подвергался старению в маточном растворе при температуре, соответствующей температуре осаждения. После старения осадок отделялся от маточного раствора и промывался теплой дистиллированной водой до значений рН, равных 7-8. Полученный влажный осадок сушили в течение 10 часов при температуре 100 °С. Были получены три серии образцов А, В и С. Параметры растворов и условий осаждения приведены в таблице 3.2.

Образцы серии А. Гидроксид алюминия осаждался медленным вливанием азотной кислоты к алюминатному раствору при постоянном перемешивании и контроле рН среды.

Образцы серии В. Гидроксид алюминия осаждался путем пропускания диоксида углерода через алюминатный раствор при постоянном расходе 0,6 л/мин.

Образцы серии С. Гидроксид алюминия осаждался медленным вливанием к алюминатному раствору раствора нитрата алюминия с концентрацией 17,5 % масс. Al(NO₃)₃.

Таблица 3.2 – Характеристики осадителей и основные параметры осаждения гидроксидов алюминия

Раствор алюмината натрия			Осадитель				
			HNO ₃		CO ₂	Al(NO ₃) ₃	
Плотность раствора, кг/дм ³	Содержание, % масс.		Плотность раствора, кг/дм ³	Конц., % масс	Расход, л/мин	Плотность раствора, кг/дм ³	Конц., % масс
	NaOH _{своб.}	NaAlO ₂					
1,18	5,6	10,6	1,112	20	0,6	1,15	17,5

Условия осаждения						
Индекс образца	Температура осаждения, °С	Значение pH		Время осаждения, ч	Скорость перемешивания, об/мин	Время старения, ч
		начальная	конечная			
1А	20	12-14	7	2	360	2
2А	80		5			
3В	20		10			
4В	50		10			
5В	80		9			
6С	80		11			

Полноту осаждения при использовании разной природы осадителей оценивали по содержанию Al^{3+} в маточных растворах. Характеристики маточных растворов в таблице 3.3.

Таблица 3.3 – Свойства маточных растворов

Показатель	Образец				
	1А	2А	3В	4В	5В
Плотность, кг/дм ³	1,09	-	1,13	1,13	1,12
Концентрация Al_2O_3 , г/л	отсут.	отсут.	1,3	1,3	0,4

При использовании HNO_3 -осадителя достигалась полнота осаждения, которую подтвердили химическим анализом маточного раствора при отсутствии в нём ионов алюминия. Во всех маточных растворах после осаждения CO_2 определялось остаточное количество алюминия от 0,4 до 1,3 г/л на Al_2O_3 .

Природа осадителя значительно влияет на изменение pH раствора осаждения (рис.21).

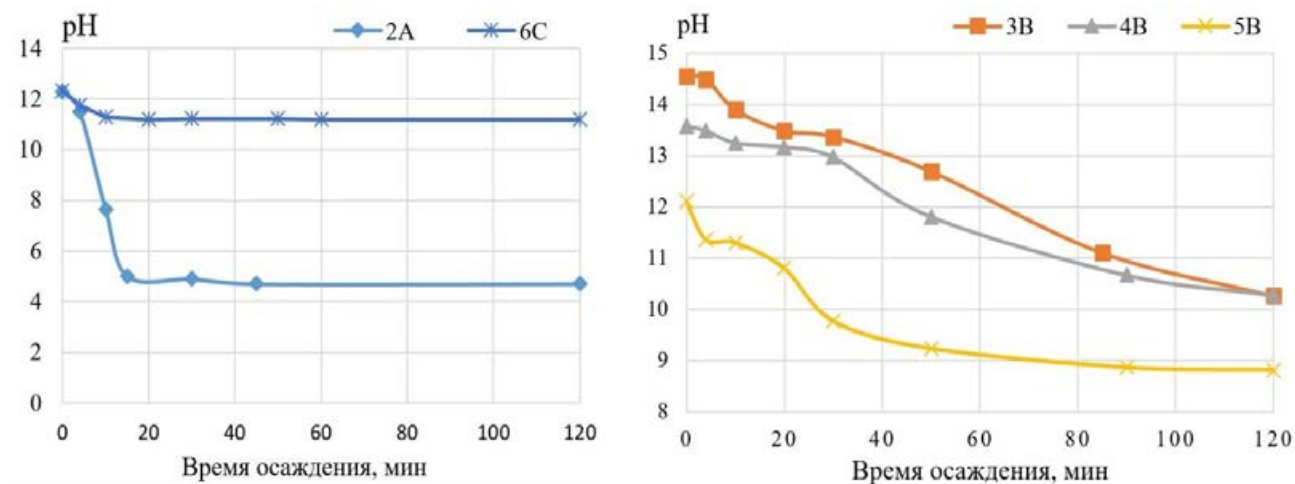


Рисунок 21 – Изменение pH раствора осаждения от времени проведения процесса

Осаждение азотной кислотой (серия А) приводило к резкому снижению рН среды с 14 до 7 в первые 10 минут проливания осадителя, что связано с нейтрализацией щелочной составляющей раствора, тогда как при осаждении CO_2 рН раствора падал только на 3-4 единицы за весь период осаждения, а добавление соли алюминия снижало рН раствора только на одну единицу.

3.1.3 Брутто-фазовые составы осажденных гидроксидов алюминия

На основе анализа результатов ДТА (табл. 3.4) с расчетом потерь масс (ППП), соответствующих температурным пределам пиков отдельных фаз, получены брутто-составы фазовых продуктов осаждения (табл. 3.5).

Гидроксид алюминия (1А), осажденный азотной кислотой при 20 °С, рН 7 и подвергнутый старению в течение 2 часов, содержит слабо окристаллизованные фазы байерита и бёмитов: T_{max} размытых пиков, соответственно, при температурах около 256 °С, 338 °С и 466 °С (рис. 22). В разной степени окристаллизованные бёмиты в образце присутствуют примерно в равных долях, 44 и 45 % масс.. При температуре осаждения 80 °С и рН=5-8 воспроизводится фазовый состав осадка, однако с большей степенью окристаллизованности фаз (более четкие пики на кривой ДТА) и с появлением экзопика при T_{max} около 720 °С, отражающим переход аморфного гидроксида алюминия в гамма оксид алюминия [111]. Следует отметить, что при значительном различии химического состава и концентрационных параметров исследуемого в нашей работе алюминатного раствора и концентрированного NaAlO_2 -раствора процесса осаждения промышленного гидроксида алюминия [22,32] подтверждается закономерное формирование двух фаз гидроксида алюминия – байерита и бёмита при осаждении из алюмината азотной кислотой.

Из литературных данных [112] известно, что при использовании в качестве осадителя диоксида углерода (CO_2) в реакционной системе $\text{NaAlO}_2\text{-H}_2\text{O-CO}_2$ при температуре от 20 до 70 °С получают байерит, бёмит или комбинацию этих двух фаз в разных массовых соотношениях. В нашем случае при осаждении алюминатного раствора CO_2 при 20 °С и 50 °С в осадках формируется гибридная гиббситно-байеритная фаза с $T_{\text{max}}=278$ °С и $T_{\text{max}}=283$ °С, а также фаза бёмита с T_{max} 496 °С и 491 °С, соответственно. Строение и параметры кристаллических решеток байерита и гиббсита весьма близки [113], однако T_{max} деструкции чистого байерита и чистого гиббсита составляют, соответственно, 260 ± 10 °С и 300 ± 10 °С [111]. Температуры максимумов распада кристаллической структуры образцов 3В и 4В равны 280 ± 3 °С, которая является средней величиной между T_{max} чистых фаз.

Таблица 3.4 – Данные дериватографического анализа лабораторных образцов осажденных гидроксидов алюминия

Индекс образца	Выход физически связанной воды			Выход воды от разложения аморфного $Al(OH)_3 \cdot nH_2O$	Выход воды от разложения Байерита $Al(OH)_3$				Выход воды от разложения Гиббсита $Al(OH)_3$			
	Тип пика	Температурный интервал, °C	T_{max} , °C	Температурный интервал, °C	Тип пика	Температурный интервал, °C	T_{max} , °C	ППП, % масс.	Тип пика	Температурный интервал, °C	T_{max} , °C	ППП, % масс.
1А	эндо	20-153	98	153-230	эндо	230-275	254	3,04	-	-	-	-
2А	эндо	20-144	110	144-229	эндо	229-272	260	2,48	-	-	-	-
3В	эндо	20-126	93	126-198	эндо	198-285	250	9,14	-	-	-	-
4В	отсут.	20-204	-	204-244	отсут.	-	-	-	эндо	244-358	282	17,39
5В	отсут.	20-200	-	200-220	отсут.	-	-	-	эндо	220-338	280	19,87
6С	эндо	20-136	75	136-202	эндо	202-323	271	17,79	эндо	202-323	271	17,79
Индекс образца	Выход воды от разложения плохо окристаллизованного бёмита $AlOOH \cdot nH_2O$					Выход воды от разложения хорошо окристаллизованного бёмита $AlOOH$						
	Тип пика		Температурный интервал, °C	T_{max} , °C	ППП, % масс.	Тип пика	Температурный интервал, °C	T_{max} , °C	ППП, % масс.			
1А	эндо		275-422	342	13,61	эндо	422-653	471	13,88			
2А	эндо		272-418	326	8,64	эндо	418-722	484	26,43			
3В	эндо		285-700	306	11,45	отсут.	-	-	-			
4В	отсут.		-	-	-	эндо	358-764	487	7,63			
5В	отсут.		-	-	-	эндо	338-811	496	6,89			
6С	-		-	-	-	эндо	323-763	384	7,49			

Таблица 3.5 – Брутто- составы фаз, осажденных образцов гидроксидов алюминия

Индекс образца	Наименование фазы гидроксида алюминия				
	Аморфная фаза, %	Байерит, %	Гиббсит, %	Бёмит, % (слабо окристал.)	Бёмит % (хорошо окристал.)
1A	7	4	-	44	45
2A	3	3	-	23	71
3B	12	23	-	65	-
4B	-	-	50	-	50
5B	8	-	51	-	41
6C	4	49		47	

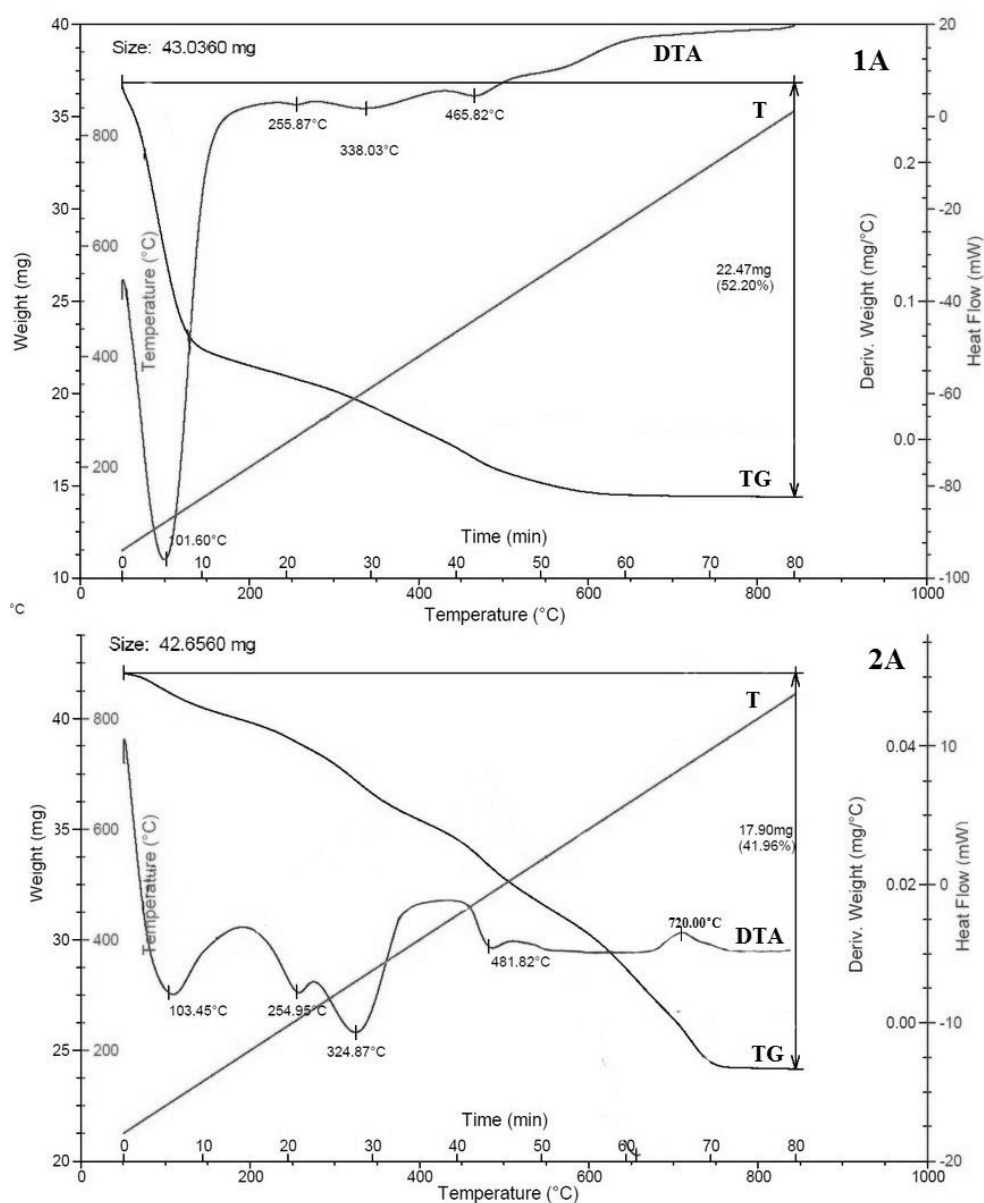


Рисунок 22 – Кривые ДТА гидроксидов алюминия: осаждение азотной кислотой при 20 °С – 1А; осаждение азотной кислотой при 80 °С – 2А

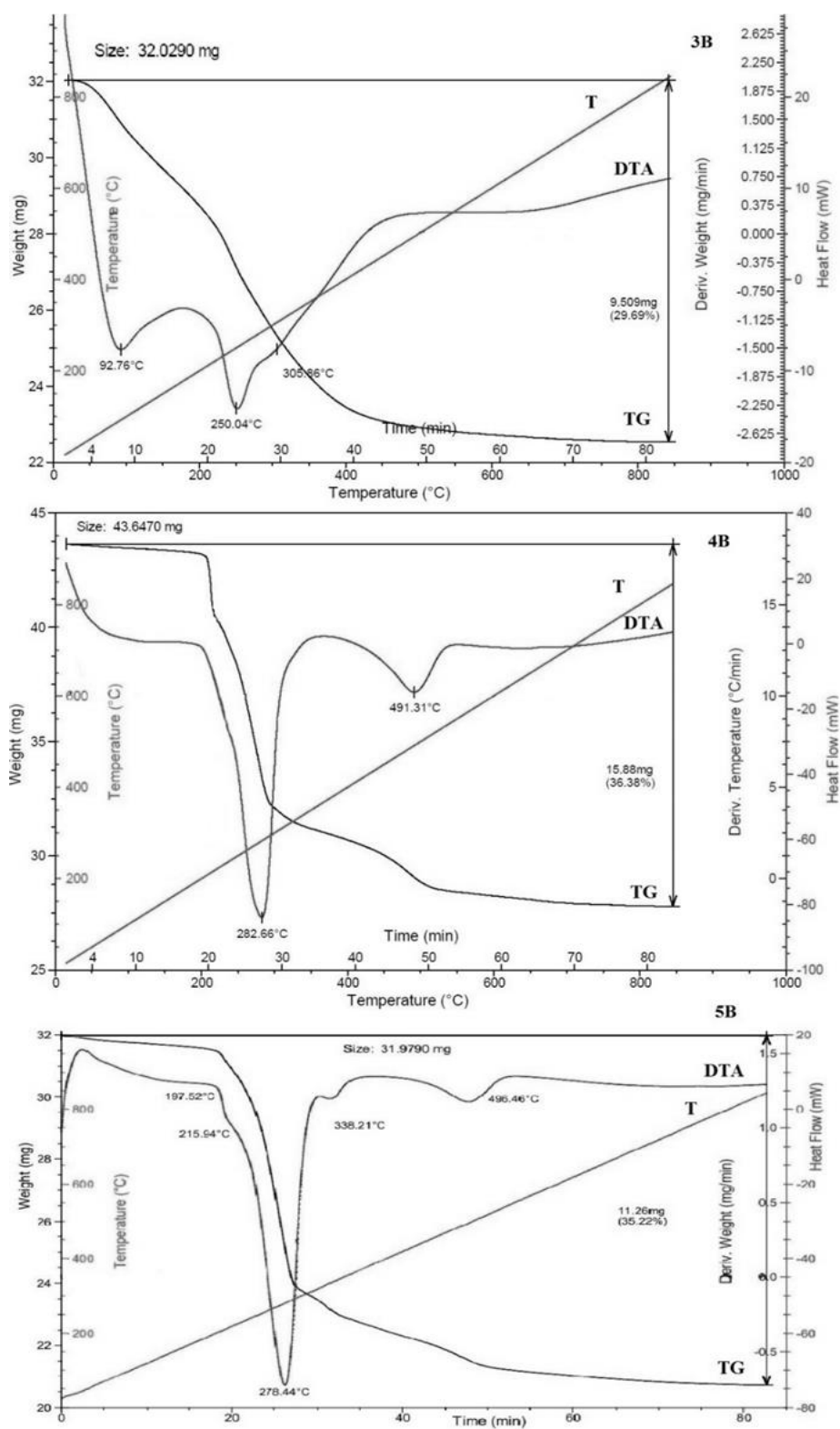


Рисунок 23 – Кривые ДТА гидроксидов алюминия: осаждение CO_2 при 20°C – 3В; осаждение CO_2 при 50°C – 4В, осаждение CO_2 при 80°C – 5В

Следует отметить также, что при низких температурах осаждения CO_2 (20°C и 50°C) практически не образуется аморфный гидроксид алюминия в осадке, который, как правило, является обязательной составляющей в гидроксидах алюминия, независимо от способа их получения (рис. 23).

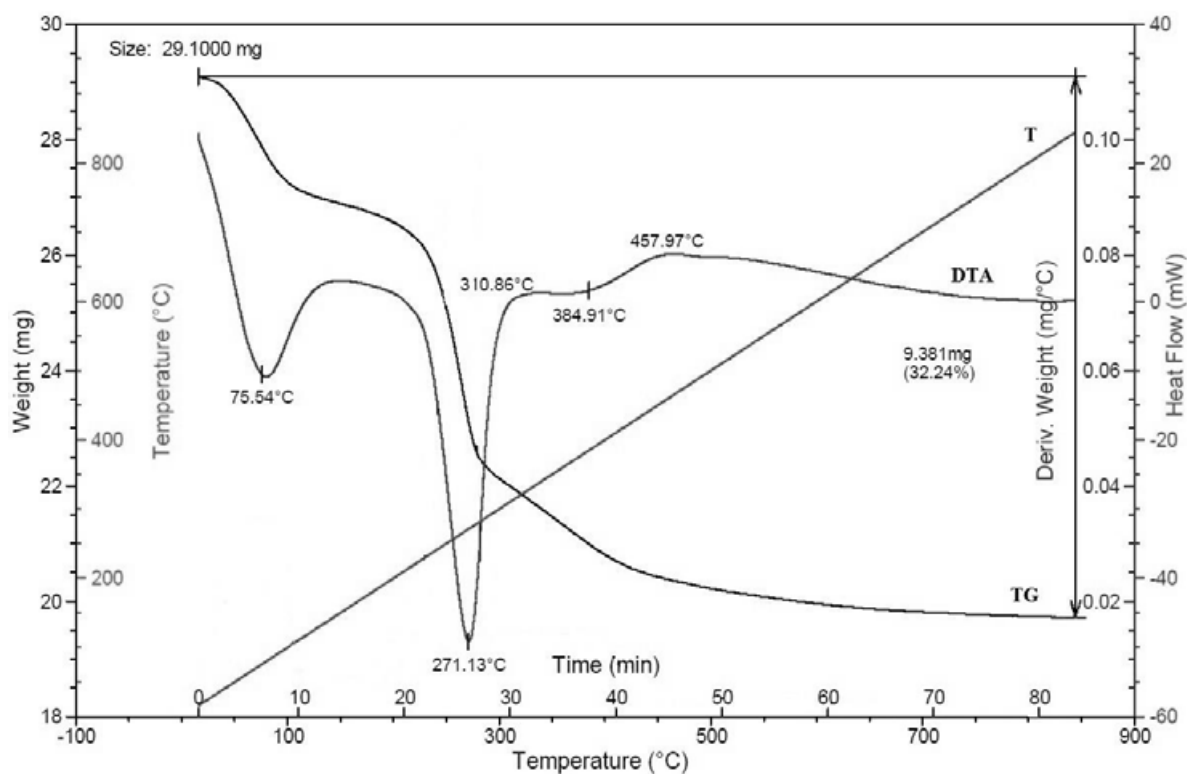


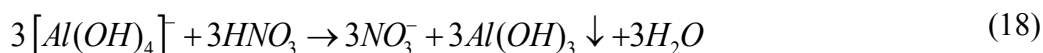
Рисунок 24 – Кривая ДТА гидроксида алюминия, полученного осаждением $Al(NO_3)_3$

При осаждении алюминатного раствора азотнокислым алюминием при $80\text{ }^\circ\text{C}$ получен осадок (6С), содержащий аморфную фазу – $Al(OH)_3$ и байеритно-гиббситную фазу с $T_{\max} = 271\text{ }^\circ\text{C}$, аналогичную в осадках образцов 3В и 4 В и фазу бёмита с T_{\max} , равным $385\text{ }^\circ\text{C}$ (рис. 24). По всей видимости, образование байеритно-гиббситных фаз возникает при снижении кислотной силы осадителя в ряду $HNO_3 \rightarrow CO_2 \rightarrow Al(NO_3)_3$ и параллельно протекающего процесса гидролиза.

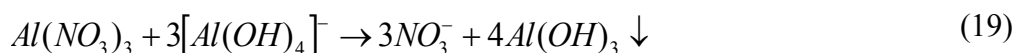
По всей видимости в данном случае имеет место протекание реакций гидролиза нитратной соли алюминия с образованием коллоидного гидроксида алюминия и азотной кислоты, согласно уравнению (17):



Параллельно протекает реакция (18) – осаждение гидроксида алюминия из раствора кислотой:



Суммарная реакция выражается уравнением – (19):



Также дополнительно имеет место протекание реакции нейтрализации свободной щелочи с образованием нитрата натрия. Аналогичный механизм протекания реакций в

результате осаждения гидроксида алюминия был освещен в работе [15], что подтверждает закономерность механизма процесса осаждения и для низкоконцентрированного алюминатного раствора.

3.1.4 Характеристики осажденных гидроксидов алюминия

Рентгенофазовый анализ

На рисунке 25 представлены данные рентгенофазового анализа осажденных гидроксидов алюминия. Рентгенофазный анализ в отличие от ДТА-анализа вследствие низкой степени кристаллизации осадков гидроксидов алюминия практически не дает информации об их составе: выделяются только 2 четких пика у образцов 4В и 5В (рис.31), которые идентифицируются как пики фазы гиббсита. Рентгенограммы других образцов 1А, 2А и 3В подтверждают разупорядоченность и аморфность структур.

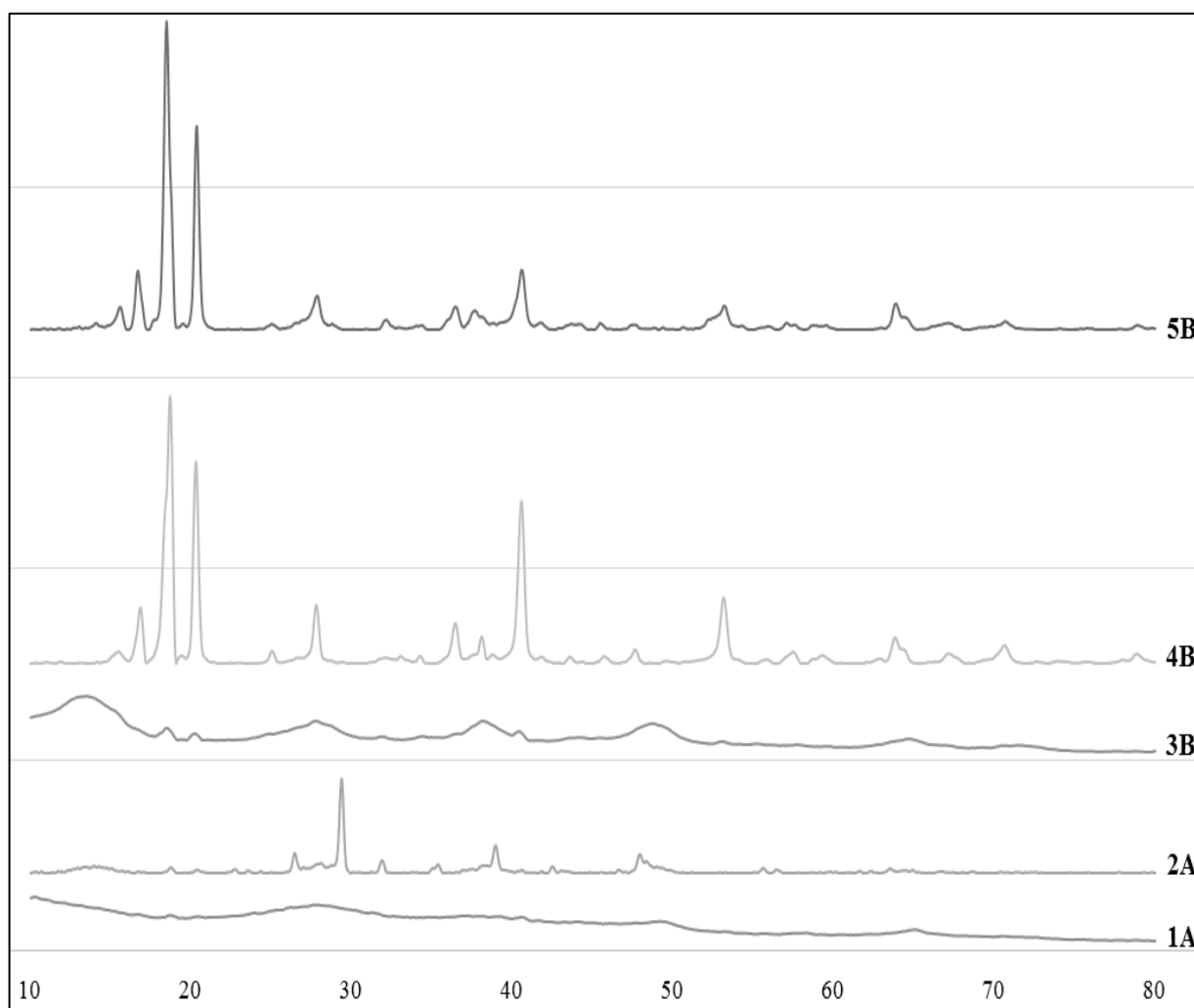


Рисунок 25 – Рентгенограммы образцов осажденных гидроксидов алюминия

Морфология и размер частиц осажденного гидроксида алюминия

Данные морфологических исследований, полученных на электронном микроскопе фирмы Tescan Vega 3S, представлены на рисунке 26.

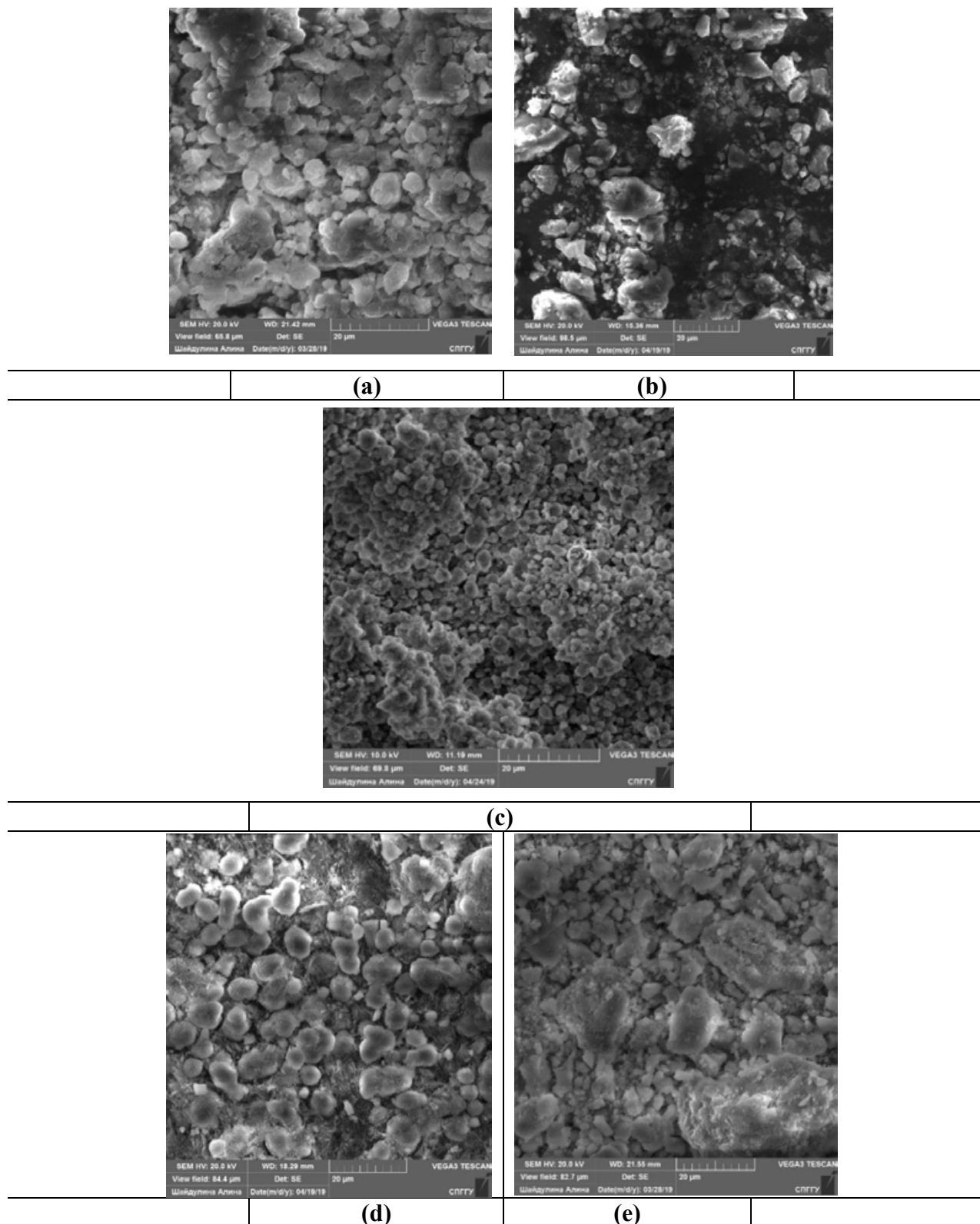


Рисунок 26 – Снимки электронного микроскопа Tescan Vega 3Sem: а – образец 1А; б – образец 2А; с – ГОА, с осажденный при $T=50^{\circ}\text{C}$; д – образец 5В; е – образец 6С

Морфология образцов гидроксидов алюминия, полученных осаждением азотной кислотой (1A) и CO_2 (5B), представлена в сравнении с образцами, осажденными азотной кислотой согласно схеме, представленной на рисунке 5 из концентрированного раствора алюмината, не содержащего избытка щелочи. Снимки с электронного микроскопа данного эталонного образца представлены на рисунке 26. с.

Отдельные частицы на снимках всех образцов, полученных в данной работе, имеют похожие округлые формы, которые являются агломератами первичных осажденных частиц, образованными при уплотнении осадков и дегидратации физически связанной воды в процессе сушки.

Меньшая степень окристаллизованности осадка приводит к образованию вторичных частиц бóльших размеров, более высокая окристаллизованность, напротив к меньшему размеру, что и наблюдается у хорошо окристаллизованного гидроксида алюминия, полученного в промышленных условиях (~2-4 мкм, рис. 26. с) относительно образцов, осажденных из раствора алюмината низкой концентрации (~4-15 мкм, рис. 26. а, b, с, d).

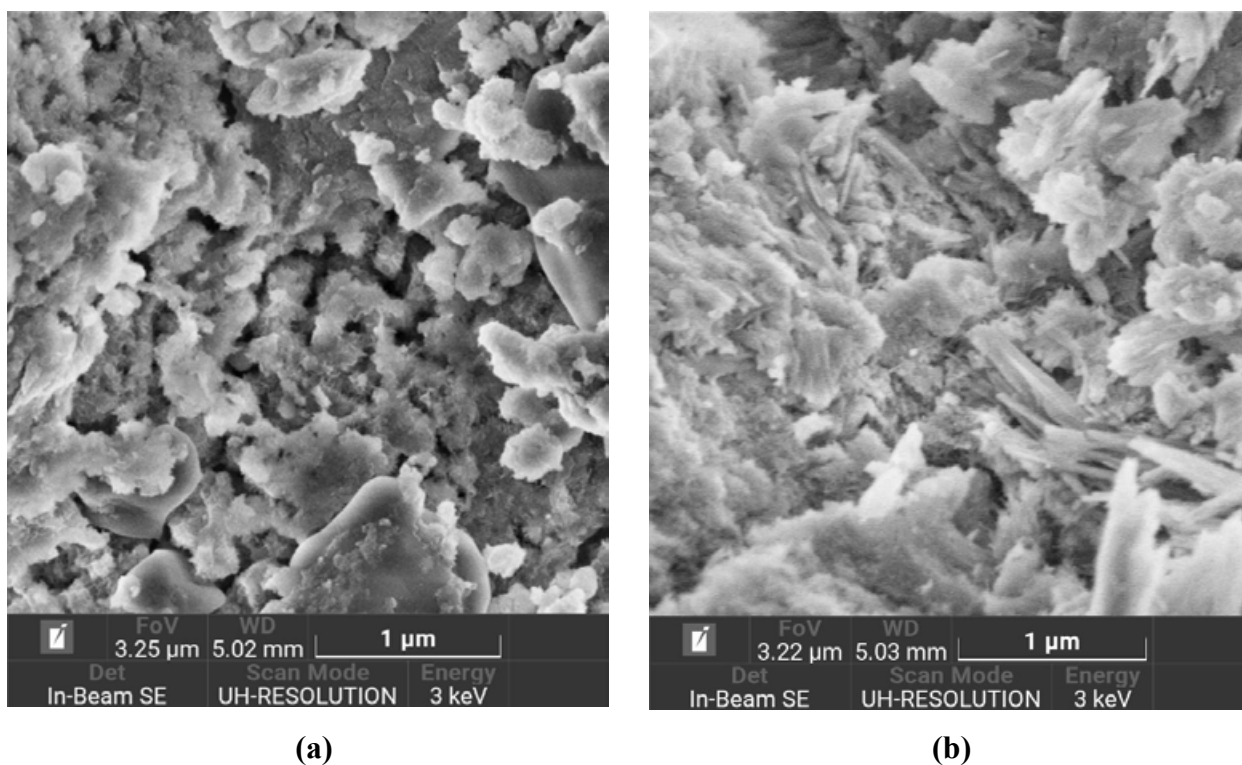


Рисунок 27 – Снимки электронного микроскопа Tescan S 9000: а – образец 2А; б – образец 5С

При рассмотрении осадков 2А и 5 В в меньшем поле обзора, по сравнению с рисунком 26, были рассмотрены первичные частицы гидроксида алюминия (рис. 27). Для бёмитного гидроксида алюминия, осажденного азотной кислотной, были характерны округлые частицы, в то время как для гиббситно-байеритного образца 5С – вытянутые иглообразные частицы (рис. 27. б).

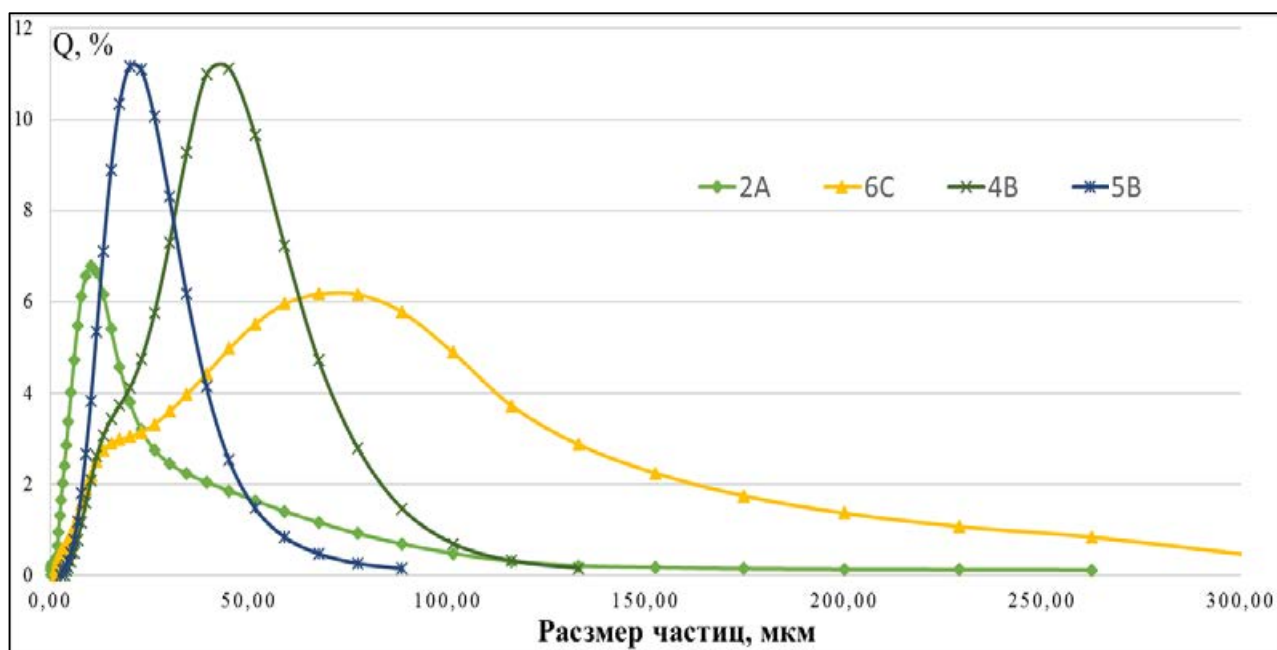


Рисунок 28 – Распределение частиц по размеру образцов гидроксида алюминия, осажденных азотной кислотой и раствором нитрата алюминия

Анализ размера частиц, осажденных образцов гидроксидов подтвердил результат морфологических исследований. Если у образцов, осажденных HNO_3 и CO_2 (2А, 4В, 5В) размер частиц преимущественно составил 10-60 мкм, то у наименее окристаллизованного образца, сформированного в том числе и реакцией гидролиза нитрата алюминия, как наиболее высокодисперсного (6С), преобладают частицы размером около 40-150 мкм (рис. 28).

При всех осаждениях присутствующие в исходном алюминатном растворе кислотные и щелочные примеси вовлекаются в осадки гидроксидов алюминия (табл. 3.6).

Таблица 3.6 – Свойства осаждённых гидроксидов алюминия

Индекс образца	Влажность, % масс.	ППП, % масс.	Примеси в гидроксида алюминия, % масс					
			SO_3	SiO_2	Cl^-	CaO	Ga_2O_3	Rb_2O
1А	-	35,4	-	-	-	-	-	-
2А	3,7	39,8	0,12	0,36	0,12	-	0,01	0,03
3В	5,7	25,4	0,07	0,32	0,13	0,14	0,02	0,02
4В	1,2	36,4	0,03	0,24	-	0,01	0,02	-
5В	1,5	33,8	0,08	0,35	0,05	-	0,02	-
6С	7,3	26,8	-	-	-	-	-	-

3.1.5 Формовка гранул и текстурные характеристики полученных сорбентов

Байеритно-бёмитные аналоги промышленного гидроксида алюминия алюминатно-нитратного способа осаждения – образцы 1А и 2А – были оценены на способность

образовывать коллоидно-пластичные формуемые пасты для экструзионного формования с получением Al_2O_3 -сорбентов или носителей катализаторов.

Способ приготовления гранулированных сорбентов (Al_2O_3) на основе осажденных гидроксидов алюминия включал четыре стадии приготовления:

1. приготовление коллоидно-пластичной твердообразной пасты путём пептизации исходной порошковой шихты из связующего и наполнителей жидким пептизатором;
2. формование пасты в жгуты экструзией на ручном плунжерном прессе с их последующей резкой на цилиндрические элементы (рис. 29 и 30);
3. сушка свежесформованных гранул на воздухе (провяливание) в течение 48 часов;
4. термообработка гранул с разложением полупродукта после воздушной сушки и переводом его в безводную оксидную пористую форму Al_2O_3 .

В качестве пептизатора в работе были использованы минеральная (азотная) и органическая (лимонная) кислоты [114]. Лимонная кислота использовалась при формовке полупродуктов, в которых преобладающей фазой был хорошо окристаллизованный бёмит, во всех остальных случаях использовалась азотная кислота. Все гидроксидные порошки предварительно были проанализированы на содержание физической воды (влажности) и структурной воды (потери при прокаливании).

Количество кислоты для пептизации определяли в соответствии с величиной пептизационного эквивалента – ПЭК. Величина ПЭК задавалась как известная по ранее известным опытам.

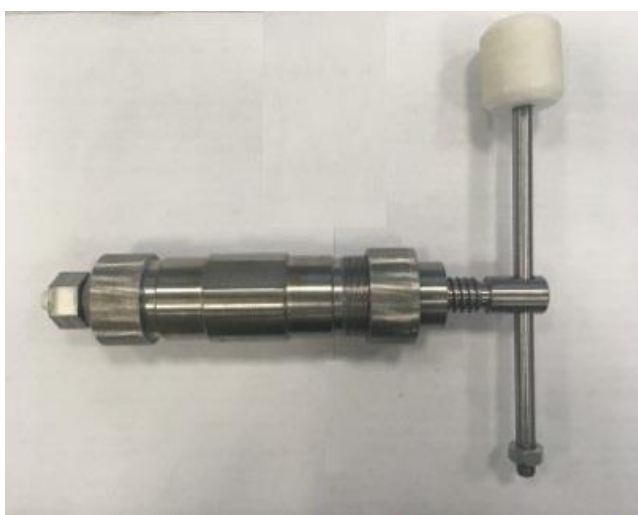


Рисунок 29 – Плунжерный экструдер



Рисунок 30 – Жгуты пептизированного гидроксида алюминия после пропускания через фторопластовую фильеру с $d_{отв.} = 5 \text{ мм}$

При перемешивании замес требовал добавки дополнительного количества свободно приливаемой воды. Количество общей физически связанной воды в замесе являлось фактической величиной для каждого замеса и оценивалось величиной водного эквивалента – ВЭК. Значение ВЭК рассчитывалось по уравнению (20):

$$ВЭК = \frac{\Sigma H_2O_{\text{физ.}}}{m_{Al_2O_3 \delta / \epsilon}} \cdot \left(\frac{\epsilon H_2O}{\epsilon Al_2O_3} \right), \quad (20)$$

где $\Sigma H_2O_{\text{физ.}}$ – общая масса воды в замесе;

$m_{Al_2O_3 \delta / \epsilon}$ – масса оксида алюминия, рассчитанная на безводный гидроксид.

Пептизированные азотной кислотой порошки образцов 1 А и 2А показали хорошую формуемость, а прокаленные при 700 °С экструдаты диаметром 5 мм показали хорошие текстурные свойства ($S_{\text{уд}}=116-134 \text{ м}^2/\text{г}$ и объем пор от 0,36 до 0,68 $\text{см}^3/\text{г}$). Образец С также, как и образцы А, способен к пластификации и экструзионному методу формовки с использованием в качестве пептизирующего агента азотной кислоты (табл. 3.6).

Отсутствие связующих свойств показали продукты осаждения CO_2 (образцы 3В и 5В): свободный NaOH в осажденном алюминатном растворе (табл.3.7) образовывал карбонат натрия, который частично оставался в порошках гидроксидов после промывки и сушки. При добавке к ним азотной кислоты сода нейтрализовала кислоту и процесс пептизации – образование коллоидной фазы из гидроксида алюминия подавлялся. Образцы сформованных и прокаленных сорбентов, полученных на основе осажденных гидроксидов алюминия, представлены на рисунке 31.

Таблица 3.7 – Характеристики сформованного активного оксида алюминия

Индекс образца	Осадитель	Пептизирующий агент	ПЭК, г/г Al_2O_3	ВЭК, г/г Al_2O_3	Температура прокаливания, °С	$S_{\text{уд.}}$, $\text{м}^2/\text{г}$	Объем пор, $\text{см}^3/\text{г}$
1А	HNO_3	HNO_3	0,02	0,7	700	116	0,36
2А	HNO_3	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$	0,20	-	700	120	0,41
3В	CO_2	HNO_3	отсутствие формуемости				
4В		$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$					
5В							
6С	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3$	HNO_3	0,02	0,8	700	134	0,68

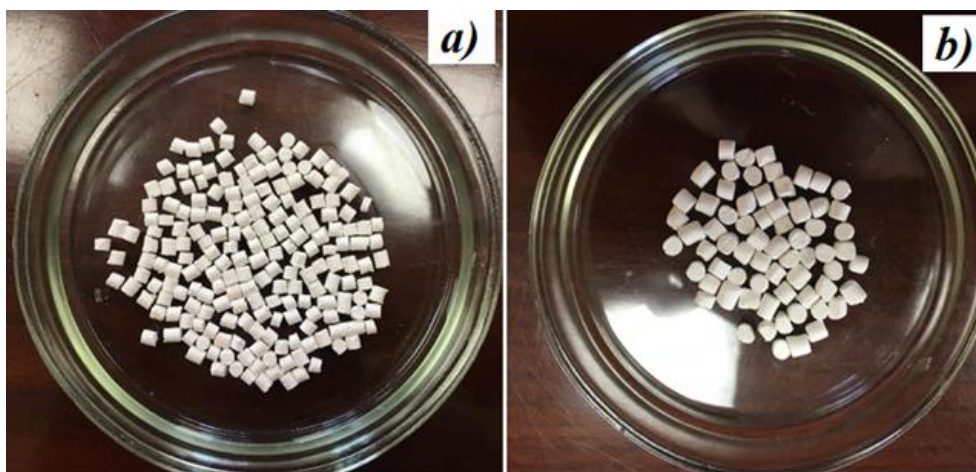


Рисунок 31 – Сформованные и прокаленные при 700 °С гранулы сорбентов, полученные из осажденных гидроксидов алюминия: а – 1А; б – 6С

Гранулы, полученные на основе гидроксида алюминия, состоящего из плохо и хорошо окристаллизованного бёмитов, в равных долях, при прокаливании до 700 °С дали усадку по диаметру ~ 15%, в то время как гранулы, полученные на основе смеси бёмитного и гиббситно-байеритного гидроксидов алюминия, дали ~2 % усадки.

3.2 Синтез цеолита структурного типа X

Экспериментальные исследования синтеза цеолита типа X осуществлялись в соответствии со схемой проведения опыта, которая приведена на рисунке 32.

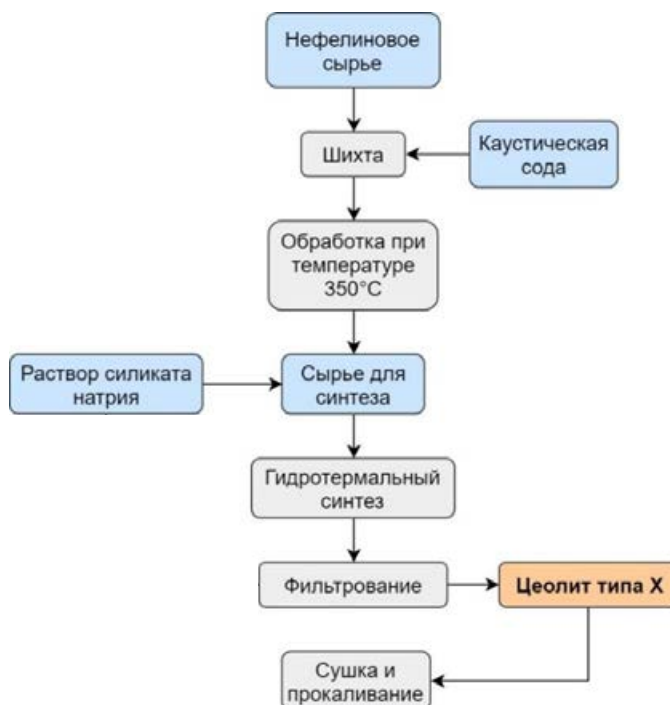


Рисунок 32 – Схема проведения опыта по получению цеолита типа X с использованием нефелинового концентрата

В работе использовался как исходный заводской, так и доизмельченный в шаровой мельнице нефелиновый концентрат с крупностью частиц не более 250 мкм. Цеолит структурного типа X получали следующим образом:

1. Нефелиновый концентрат измельчали на шаровой мельнице;
2. Нефелиновый концентрат в количестве 15 г смешивался с сухим порошком NaOH;
3. Смесь нефелинового концентрата и щелочи в течение 2 часов выдерживали при повышенной температуре, после чего помещали в реактор объемом 250 мл, куда также добавлялся раствор силиката натрия и дистиллированная вода. Расчет загрузки компонентов проводился для обеспечения заданного мольного соотношения компонентов: $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$; $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ и $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$;
4. Реакторы с реакционной смесью помещались в камеру нагрева, где нагревались в диапазоне температур от 75 до 105 °С в течение 12-48 часов;
5. По окончании процесса реакторы охлаждали до комнатной температуры, полученную пульпу направляли на фильтрацию, где твердая фаза отделялась от маточного раствора и промывалась теплой дистиллированной водой при 75-85 °С;
6. Цеолит сушили в течение 2-4 часов при температуре 120 ± 5 °С и прокаливали в печи в атмосфере воздуха при температуре 650 ± 5 °С.

Перед проведением опытов по синтезу цеолита структурного типа X были выполнены детальные исследования состава нефелинового концентрата. Химический состав исходного нефелинового концентрата представлен в таблице 3.8.

Таблица 3.8 – Химический состав нефелинового концентрата

Массовое содержание компонентов, %												
SiO ₂	Al ₂ O ₃	K ₂ O	Na ₂ O	Fe ₂ O ₃	CaO	TiO ₂	MgO	P ₂ O ₅	SO ₃	SrO	MnO	ZrO ₂
44,22	25,21	10,07	13,81	4,02	1,09	0,46	0,32	0,43	0,21	0,08	0,05	0,03

Из таблицы видно, что SiO₂ и Al₂O₃ являются основными компонентами нефелинового концентрата (около 69,4 % масс.). Общее количество всех щелочных примесей в сырье (Na₂O, K₂O CaO и Rb₂O) составляет 24,98 % масс. Различий по содержанию основных интересующих компонентов в отдельно выделенных фракциях нефелинового концентрата практически не наблюдается (табл. 3.11).

Основной нежелательной примесью в нефелиновом концентрате является 4,02 % масс. Fe₂O₃. Однако содержание Fe₂O₃ может быть значительно снижено при помощи магнитной сепарации и обработкой нефелинового концентрата 1М-2М HCl, H₂SO₄ или HNO₃ [91]. В данном случае обработка минеральными кислотами также будет положительно сказываться на аморфизации нефелинового концентрата перед термической обработкой щелочью, что

было описано в работе [93]. В работах, представленных ранее (табл. 1.8) было использовано сырье с содержанием железа более 3,5 % масс., в связи с чем в данной работе исходный нефелиновый концентрат также не подвергался дополнительной обработке с целью извлечения примесей железа. Средний гранулометрический состав исходного Кольского нефелинового концентрата отвечал данным таблицы 3.9.

Таблица 3.9 – Распределение частиц сырого нефелинового концентрата по размеру

Класс крупности, мкм	Содержание фракции, %
+250	0,3
-250+150	21,6
-150+130	15,1
-130+100	29,3
-100+80	13,6
-80+60	2,5
-60+40	6,4
-40+20	3,2
-20	8,0
Итого	100

Нефелиновый концентрат был разделен на фракции с различными значениями распределения частиц по размеру. Содержание основных компонентов в отдельно выделенных фракциях нефелинового концентрата представлен в таблице 3.10.

Таблица 3.10 – Химический состав фракций нефелинового концентрата

Компоненты	Содержание, %			
	-50 мкм	-100+50 мкм	+100-250 мкм	+250 мкм
SiO ₂	44,478	43,345	43,536	45,110
Al ₂ O ₃	24,708	25,304	25,708	25,010
K ₂ O	10,501	10,940	10,173	9,126
Na ₂ O	12,666	14,093	13,940	12,974
Fe ₂ O ₃	4,571	4,435	4,310	3,837
CaO	1,084	0,620	0,712	1,588
TiO ₂	0,521	0,380	0,481	0,512
MgO	0,406	0,246	0,278	0,357
P ₂ O ₅	0,302	0,187	0,338	0,926
SO ₃	0,341	0,187	0,192	0,143
SrO	0,078	0,063	0,075	0,112

Компоненты	Содержание, %			
	-50 мкм	-100+50 мкм	+100-250 мкм	+250 мкм
MnO	0,098	-	0,065	0,078
BaO	0,062	0,046	0,049	0,051
Cl	0,094	0,074	0,072	0,138
ZrO ₂	0,044	0,039	0,025	0,015
Rb ₂ O	0,026	0,026	0,021	0,014
NbO	0,006	-	0,007	-
Cr ₂ O ₃	0,010	0,011	0,014	0,009
Ga ₂ O ₃	0,004	0,004	0,004	-
ИТОГО	100,000	100,000	100,000	100,000

Единственной операцией по подготовке сырого нефелинового концентрата перед синтезом было его измельчение в шаровой мельнице. Измельчение нефелинового концентрата проводилось с целью увеличения его площади контакта с NaOH. Гранулометрический состав проб нефелинового концентрата после измельчения в шаровой мельнице приведен в таблице 3.11. Крупность частиц исходного нефелинового концентрата не превышала 250 мкм. Наибольшее количество частиц (44,5 % об.) находилось в диапазоне от 100 до 150 мкм. После измельчения количество частиц данного размера было снижено до 20 %, и увеличено количество частиц размером от 20 до 80 мкм.

Таблица 3.11 – Распределение частиц измельченного нефелинового концентрата по размеру и параметры измельчения

Наименование параметра	Номер опыта				
	1	2	3	4	5
Время измельчения, мин	3	5	15	3	3
Количество оборотов, об/мин	350	350	350	200	250
Количество шаров	50				
Класс крупности, мкм					
+250	0,3	0,3	0,2	0,4	0,3
-250+150	12,7	11,0	8,8	17,4	17,1
-150+100	29,5	26,7	21,5	38,4	37,3
-100+80	17,0	15,9	14,1	19,2	18,3
-80+60	13,5	13,7	13,8	10,9	10,7
-60+40	9,6	10,5	11,6	9,3	7,4
-40+20	7,3	8,9	11,7	2,6	3,4
-20	10,1	13,0	18,3	4,4	5,5

Для повышения реакционной способности нефелинового концентрата проводили его активацию в атмосферном воздухе при температуре 350 °С в течение 2 часов и в присутствии щелочи. В процессе этой операции идут твердофазные реакции с образованием аморфизированного алюмосиликата (AS) с более высокой реакционной способностью.

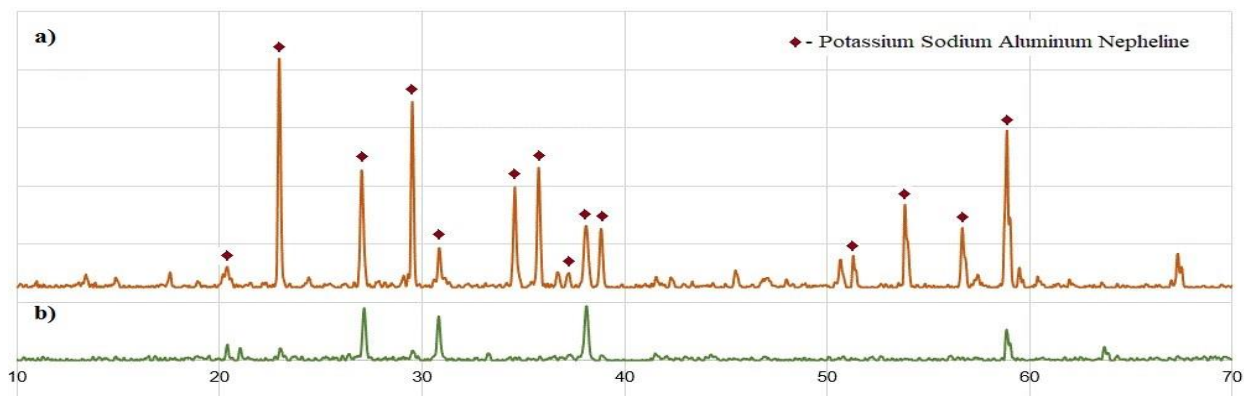


Рисунок 33 – РФА порошка исходного нефелинового концентрата (а) и порошка нефелинового концентрата после термической обработки в присутствии NaOH (b)

Это подтверждается рентгенограммами порошков исходного и активированного нефелинового концентрата. В исходном нефелиновом концентрате (рис. 33. а) наглядно видны пики кристаллического нефелина (более 90%). На рентгенограмме активированного (AS) наблюдается снижение кристалличности и изменение фазового состава вещества с исчезновением основных пиков (рис. 33. b).

Морфологические исследования подтверждают данные РФА-анализа. На рисунке 34.а видны четкие кристаллы исходного нефелина, которые разрушаются при термической активации в присутствии щелочи: образуются значительно более мелкие аморфизированные частицы перекристаллизованного продукта (рис. 34, b и c)

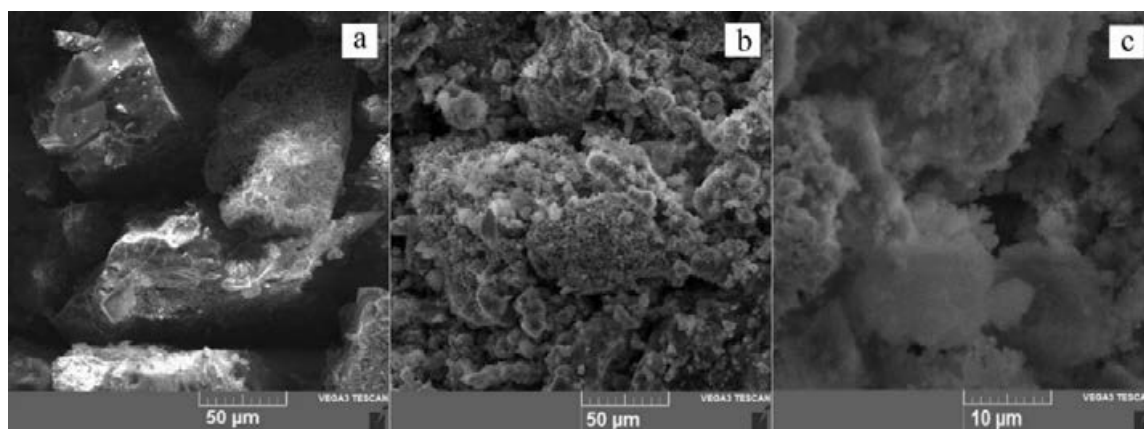
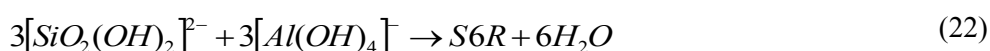
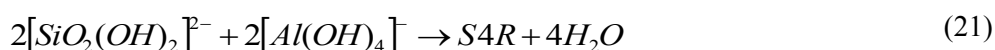


Рисунок 34 – Снимки электронного микроскопа Tescan Vega 3Sem: а – Исходный Кольский нефелиновый концентрат; b и c – Кольский нефелиновый концентрат после термической обработки в присутствии NaOH

При обработке исходного нефелина щёлочью предположительно протекают реакции с образованием $[\text{Si}(\text{OH})_2]^{2-}$ и $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ с последующей их полимеризацией. В результате данной реакции формируются различные полимерные структуры алюмосиликатов (многоатомных колец). Многоатомные кольца, формирующиеся вокруг ионов Na^+ и K^+ , дополнительно агрегируются с образованием содалитовой клетки (β -клетки). С увеличением времени кристаллизации из β -клеток постепенно формируются кристаллы цеолита. Схожий механизм был описан в работе [93].

Предположительный механизм синтеза цеолита можно описать тремя основными этапами, согласно уравнениям (21-23):



Характеристики второго компонента, используемого в синтезе цеолита X – силиката натрия представлены в таблице 3.12.

Таблица 3.12 – Технические характеристики силикатного раствора

Характеристики раствора	Значение
Массовая доля диоксида кремния, %	30,82
Массовая доля оксида натрия, %	11,80
Массовая доля оксида кальция, %	0,09
Силикатный модуль	2,69
Плотность, г/см ³	1,46

Для достижения оптимальных параметров синтеза цеолитов в работе проводилась серия опытов с изменением мольных соотношений компонентов в реакционной смеси. Были получены три серии образцов.

Образцы серии А. Нефелиновый концентрат в количестве 15 г смешивался с сухим порошком NaOH. Смесь выдерживали в печи при температуре 350 °С, затем помещали в реактор, куда также добавлялись подготовленный раствор силиката натрия и дистиллированная вода. Загрузка сырьевых источников осуществлялась для создания в реакционной смеси мольного соотношения компонентов в реакционной смеси: $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ от 3,8 до 6,2; $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ от 1,2 до 2,6; $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ от 20 до 70. Температура синтеза варьировалась от 75 до 95 °С и время синтеза от 12 до 48 часов.

Образцы серии В. Нефелиновый концентрат в количестве 15 г смешивался с сухим порошком NaOH и полученную смесь выдерживали в печи при температуре 350 °С, затем помещали в реактор, куда также добавлялись подготовленный раствор силиката натрия и

дистиллированная вода. Загрузка сырьевых источников осуществлялась для создания в реакционной смеси мольного соотношения компонентов в реакционной смеси: $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 4,8$; $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 1,2$; $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O} = 40$. Температура синтеза 95°C и время синтеза 24 часа.

Образцы серии С. Нефелиновый концентрат в количестве 15 г помещался в реактор, куда также добавлялись подготовленный раствор силиката натрия и дистиллированная вода. Загрузка сырьевых источников осуществлялась для создания в реакционной смеси мольного соотношения компонентов в реакционной смеси: $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 4,8$; $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 1,2$; $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O} = 40$. Температура синтеза 95°C и время синтеза 24 часа.

В результате проведенных серий экспериментов (табл. 3.13) были установлены приемлемые параметры синтеза, при которых полученные осадки соответствовали монофазе цеолита типа X. Методом рентгеновской дифракции установлено соответствие структуры полученных образцов цеолитов структурному типу X. Рентгенограммы образцов сравнивались с рентгенограммой эталонного образца (рис. 35) – коммерческого цеолита, полученного по ТУ 2163-003-21742510-2004, а также с [115]. Наличие цеолита типа X, подтверждалось наличием на рентгенограммах осадков характеристических пиков в области углов $2\theta = 11.72, 15.48, 18.48, 20.12, 23.38, 26.72, 30.36, 31.04, 32.08, 33.66, 37.44, 40.94$.

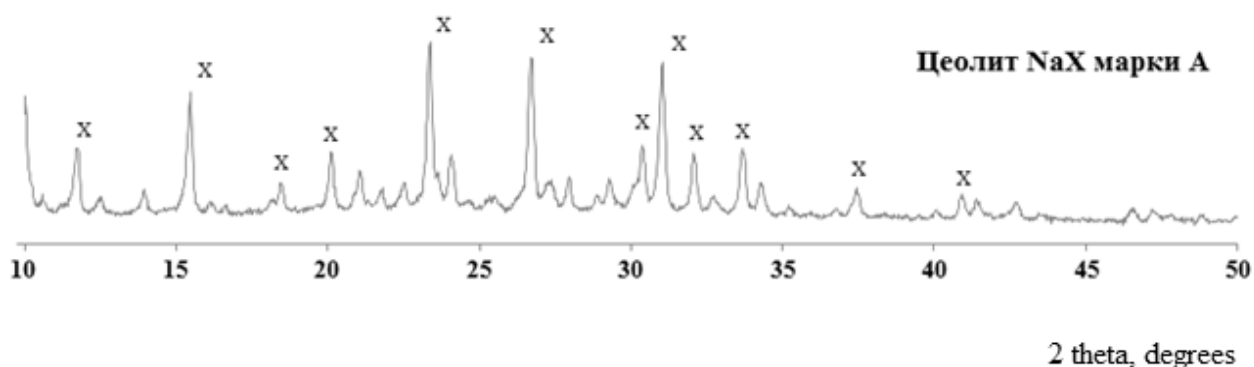


Рисунок 35 – Рентгенограмма цеолита NaX марки А (ТУ 2163-003-21742510-2004)

По итогам эксперимента полученный цеолит представлял собой светло-бежевый порошок. Фотографии исходных и промежуточных продуктов представлены на рисунках 36-38. Степень кристалличности полученных образцов цеолитов определяли по отношению к эталонному образцу цеолита X. Результаты рентгенофазового анализа и рассчитанная степень кристалличности представлены на рисунках 39-41 и в таблице 3.14.

Таблица 3.13 – Параметры синтеза цеолитов с использованием измельченного Кольского нефелинового концентрата (серия А)

Номер опыта	Соотношение компонентов в реакционной смеси			Температура обработки смеси нефелиновый концентрат + щелочь, °С	Температура проведения процесса синтеза, °С	Время проведения процесса синтеза, ч
	SiO ₂ /Al ₂ O ₃	Na ₂ O/SiO ₂	H ₂ O/Na ₂ O			
1	3,8	2,0	40	350	95	24
2	4,8	2,0	40			
3	4,8	1,2	60		75	
4	4,8	2,4	60		95	
5	6,2	1,2	60			
6	4,3	1,4	50			
7	4,6	1,2	60			
8	4,6	1,2	70			
9	4,2	2,6	20			
10	4,2	2,0	30			
11	4,8	2,0	40			36
12	4,8	2,0	40		48	
13	4,8	2,0	40		12	



Рисунок 36 – Исходный нефелиновый концентрат



Рисунок 37 – Нефелиновый концентрат после термической обработки в присутствии щелочи



Рисунок 38 – Цеолит, полученный на основе нефелинового концентрата

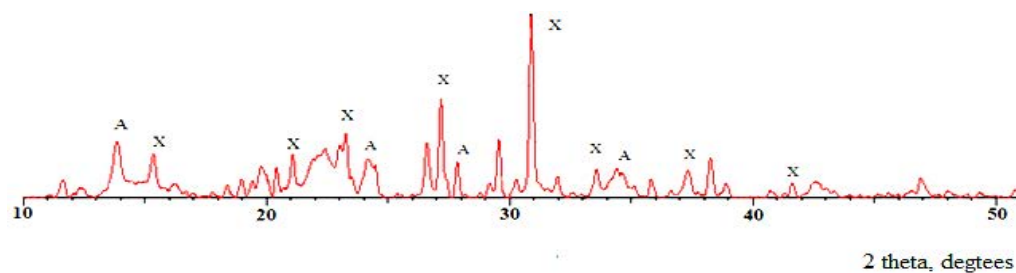


Рисунок 39 – Рентгенограмма образца, полученного без добавления силикатного раствора при условиях: SiO₂/Al₂O₃ = 3,8; Na₂O/SiO₂ = 2,0; H₂O/Na₂O = 40, время синтеза 24 ч, температура 95°С

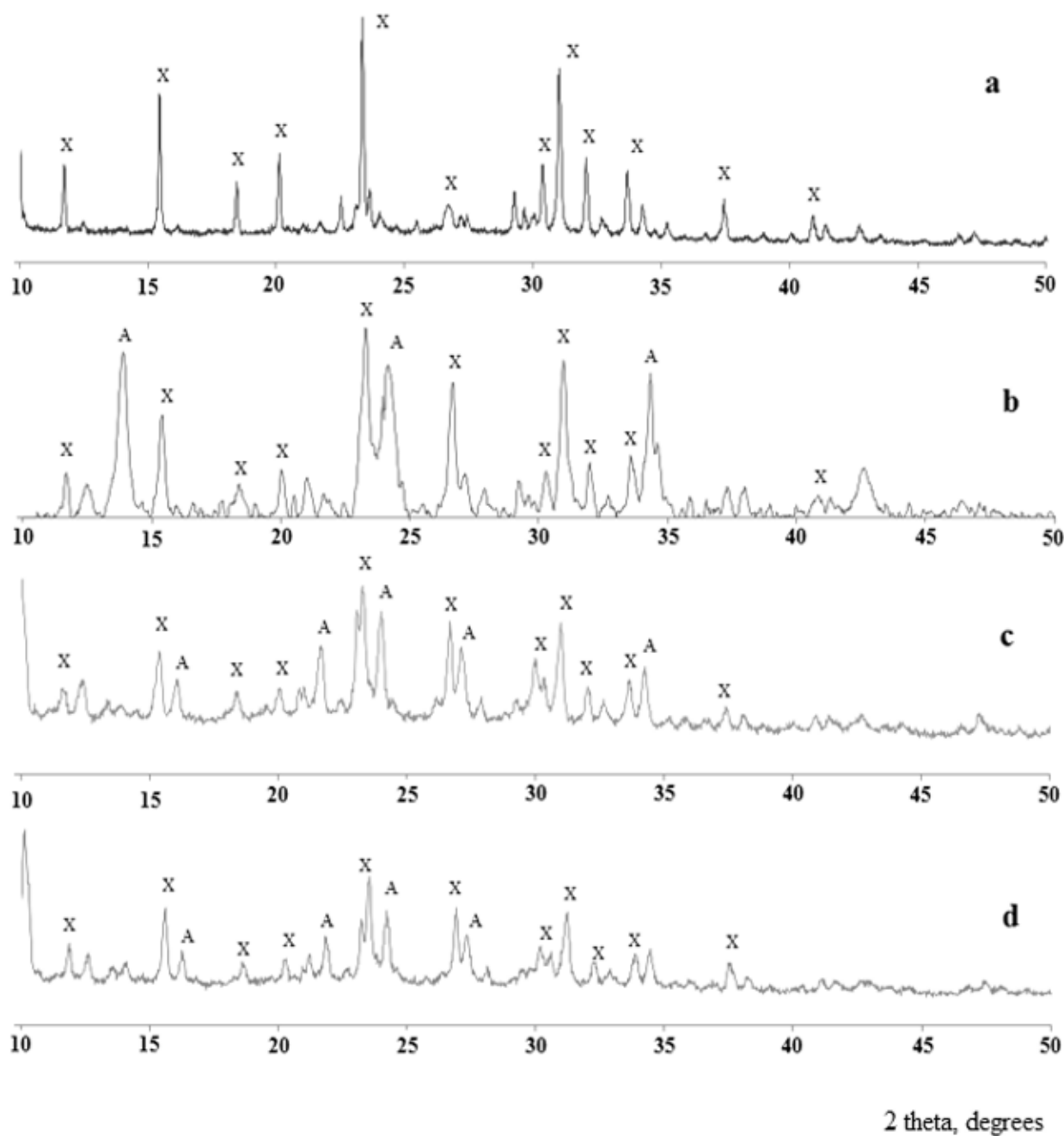


Рисунок 40 – Рентгенограммы образцов a,b,c,d:

- a) условия: $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 4,8$; $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 2,0$; $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O} = 40$, время синтеза 24 ч, температура 95°C ;
 b) условия: $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 4,8$; $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 2,0$; $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O} = 40$, время синтеза 24 ч, температура 75°C ;
 c) условия: $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 4,8$; $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 2,0$; $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O} = 60$, время синтеза 24 ч, температура 95°C ;
 d) условия: $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 6,2$; $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 2,0$; $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O} = 60$, время синтеза 24 ч, температура 95°C

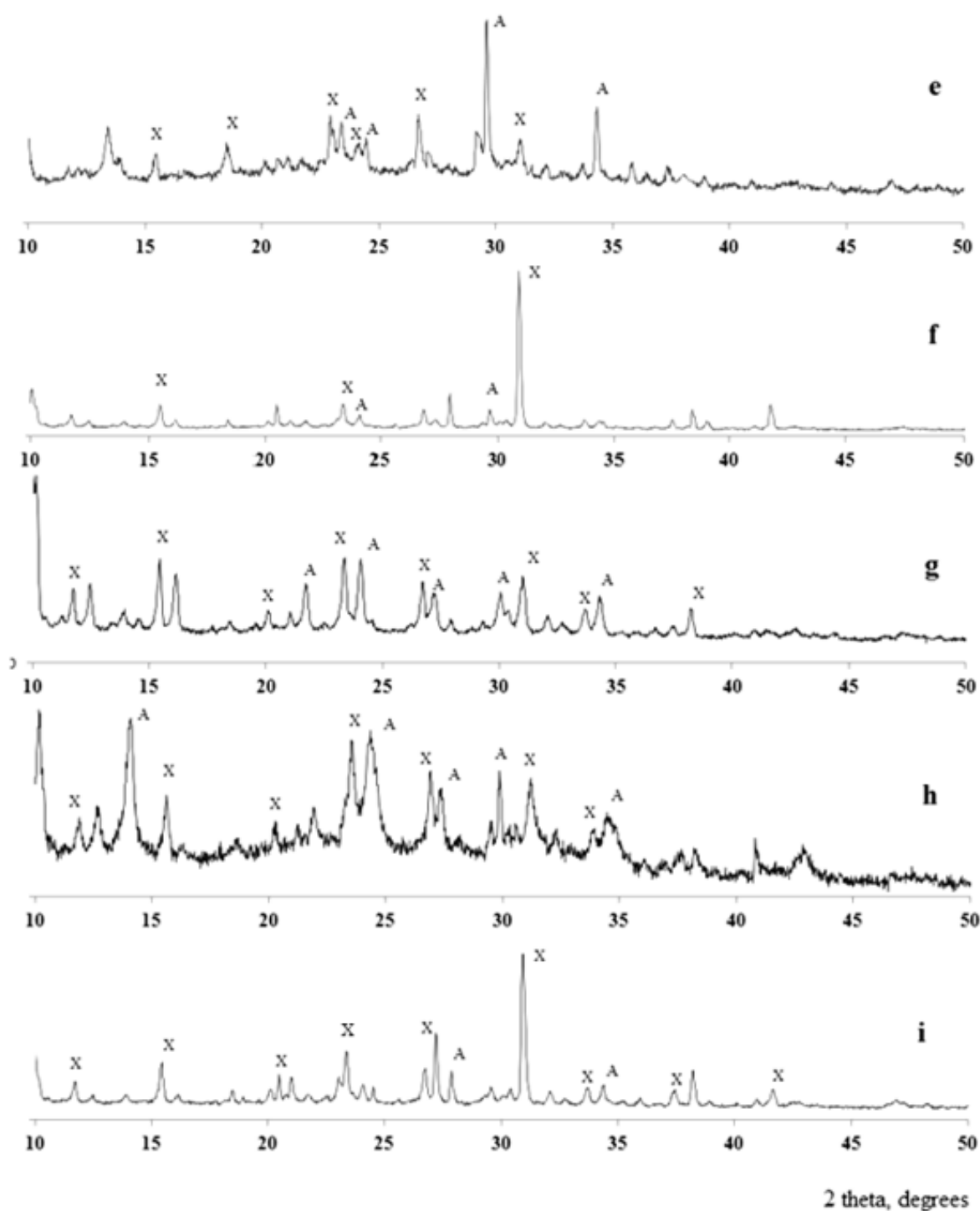


Рисунок 41 – Рентгенограммы образцов e, f,g,h,i:

- e) условия: $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 4,3$; $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 1,4$; $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O} = 50$, время синтеза 24 ч, температура 95°C;
- f) условия: $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 4,6$; $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 1,2$; $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O} = 60$, время синтеза 24 ч, температура 95°C;
- g) условия: $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 4,6$; $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 1,2$; $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O} = 70$, время синтеза 24 ч, температура 95°C;
- h) условия: $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 4,2$; $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 2,6$; $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O} = 20$, время синтеза 24 ч, температура 95°C;
- i) условия: $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 4,2$; $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 2,0$; $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O} = 30$, время синтеза 24 ч, температура 95°C

Таблица 3.14 – Результаты РФА-анализа, синтезированных образцов

Номер опыта	Фазовый состав		Степень кристалличности, %
	Основа	Примеси	
2	Цеолит X		91
3	X + A	Аморфная фаза	16
4	X + A	Аморфная фаза	60
5	X + A	Аморфная фаза	42
6	A	X	–
7	X		63
8	X + A		61
9	X + A+ аморфная фаза		36
10	X	A	75
**X – Цеолит X; A – Цеолит A			

По результатам исследований были получены цеолитсодержащие продукты со значением степени кристалличности в диапазоне от 36 до 91 %.

Кристаллизация при температуре 95 °С способствовала образованию цеолита X. Увеличение температуры до 105 °С приводило к наличию в продуктах кристаллизации нежелательного цеолита типа A. В связи с этим, в работе было решено проводить процесс синтеза с использованием раствора силиката натрия для увеличения соотношения $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ выше 4 и при температуре 95 °С. Также в работе учитывались результаты морфологических исследований осадков, на основе которых было выявлено оптимальное время проведения процесса синтеза – 24 часа.

При соотношении в реакционной смеси $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ равном 4,3 продукт кристаллизации преимущественно представлял собой цеолит A. Значение мольного соотношения компонентов в реакционной смеси ($\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$) ниже 30 и выше 60 приводило к образованию осадков с низким значением кристалличности 36 и 60 %, соответственно, и наличию аморфной фазы, что видно из их рентгенограмм (рисунки 42 и 43).

Лучший образец цеолита X (образец № 2, серия A), был получен при соотношении компонентов в реакционной смеси $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O} = 40$; $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 4,8$ и $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 2,0$ при температуре и времени синтеза 95 °С и 24 часа соответственно. Степень кристалличности полученного осадка составила порядка 91 %.

Уточнение параметров кристаллической решетки цеолита (опыт 2, серии A) осуществлялось с использованием метода полнопрофильного анализа рентгенограмм поликристаллов (метод Ритвельда) [116]. По четырем R-факторам осуществлялся контроль

степени совпадения экспериментальной и теоретической рентгенограмм: $R_{wp}(\%)$ – взвешенный, $R_p(\%)$ – профильный, $R_e(\%)$ – ожидаемый, $GofF(\%)$. Результаты представлены в таблице 3.15 и на рисунке 42.

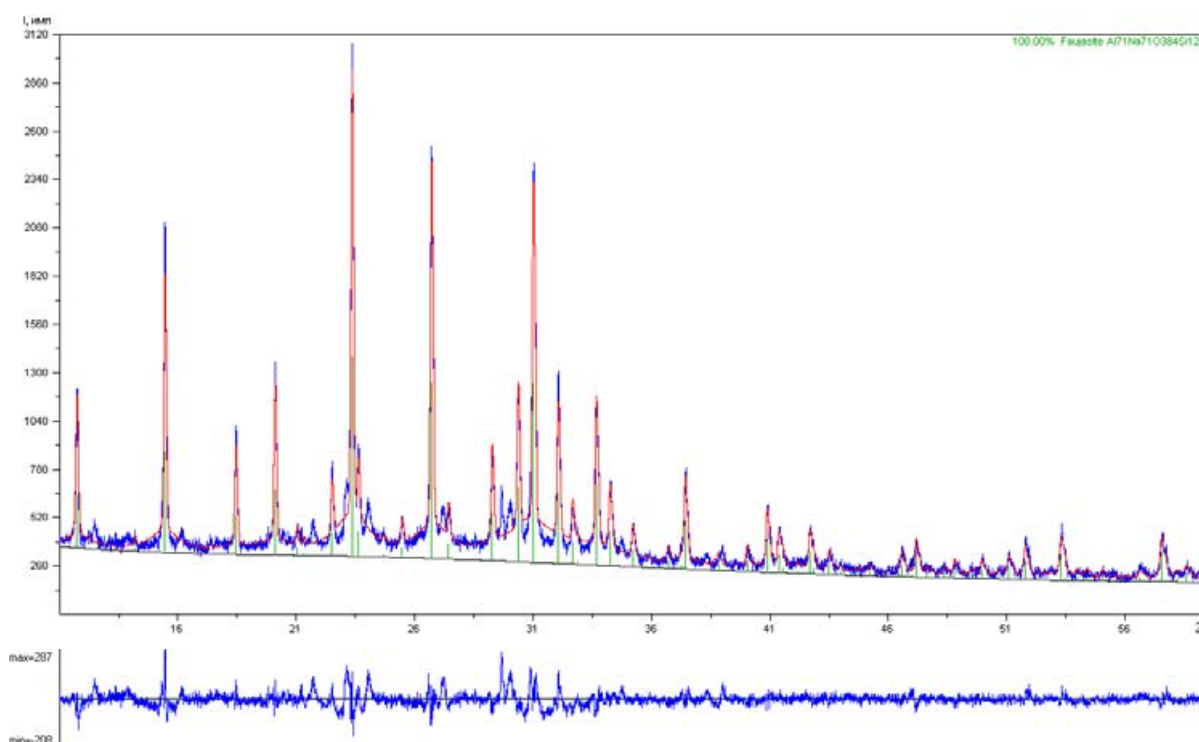


Рисунок 42 – Рентгенограмма образца 2 и модели (внизу– кривая разности)

Таблица 3.15 – Параметры кристаллической решетки синтезированного цеолита (опыт 2)

№, п/п	Наименование параметра	Значение
		опыт 2
1	Формула	$Al_{71}Na_{71}O_{384}Si_{121}$
2	Число атомов в ячейке	647
3	Масса ячейки, а.е.м	892561,60
4	Рассчитанная плотность, г/см ³	1,402
5	Коэффициенты несоответствия, %	
	R_{wp} фактор (взвешенный)	8,28
	R_p фактор (профильный)	6,35
	R_e фактор ожидаемый	5,71

Результаты полнопрофильного анализа показали идеальное совпадение теоретической и экспериментальной рентгенограмм. В полученных образцах было подтверждено наличие только одной фазы цеолита типа фожазит – цеолита типа X.

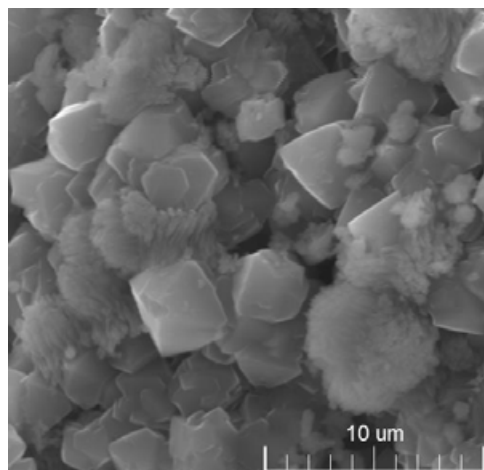
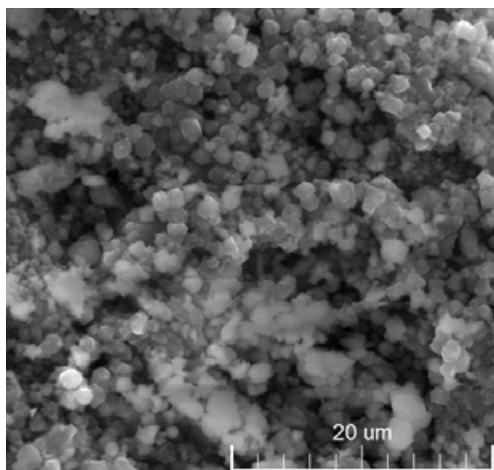
Морфология

На рисунке 43 представлены данные (СЭМ) морфологических исследований образцов цеолитов серии А, полученных с использованием измельченного нефелинового концентрата при температуре 95 °С и времени 12 и 24 часа. Данные представлены в сравнении с образцами коммерческих цеолитов типа NaX (рис. 43. b и c) и образцом (рис. 44. c), полученным из низкокачественного высококремнистого боксита с содержанием Al_2O_3 33,7 % масс. и SiO_2 58,1 % масс. [91].

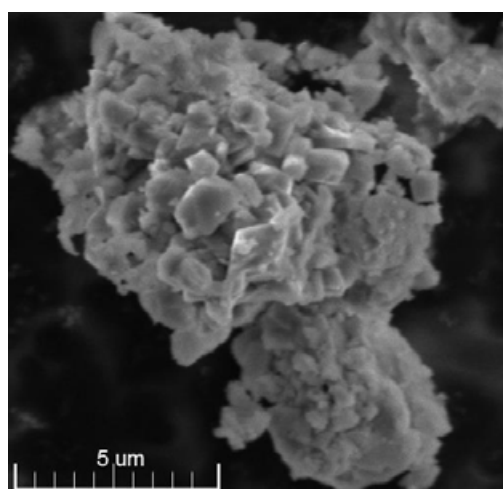
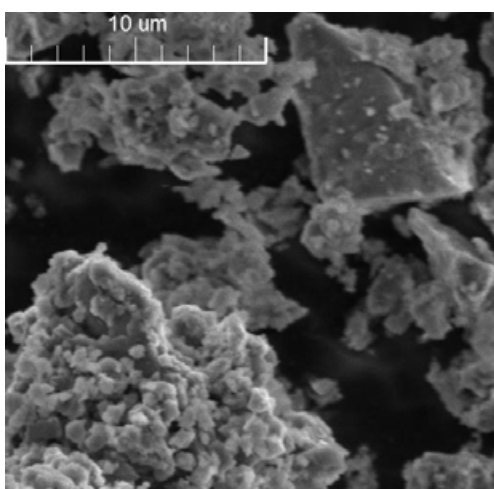
По результатам морфологических исследований ясно, что время реакции существенно влияет на кристалличность синтезированных порошков цеолита X. Как видно на рисунке 44. а при времени синтеза 12 часов и температуре 95 °С в образце уже присутствуют отдельные сформированные кристаллы цеолита, однако образованные частицы еще не представляют собой четко сформированных октаэдрических кристаллов, как это было приведено авторами в работе [91] (рис. 44.с). Схожая форма полученных кристаллов наблюдается в образце из измельченного нефелинового концентрата с соотношением компонентов в реакционной смеси $SiO_2/Al_2O_3 = 4,8$; $Na_2O/SiO_2 = 2,0$; $H_2O/Na_2O = 40$ и при соблюдении времени синтеза 24 часа и температуре 95 °С (рис. 44. b).

Реакция между нефелином и щелочью является твердофазной реакцией, в следствии чего на качество конечного продукта влияет размер частиц исходного сырья. При использовании неизмельченного нефелинового концентрата были получены образцы, морфологические исследования которых показали присутствие помимо сформированных кристаллов наличие аморфизированного продукта (рис. 43. а). Снимки, полученные на электронном микроскопе, были сопоставлены с образцами коммерческих цеолитов типа NaX (рис. 43. b и c).

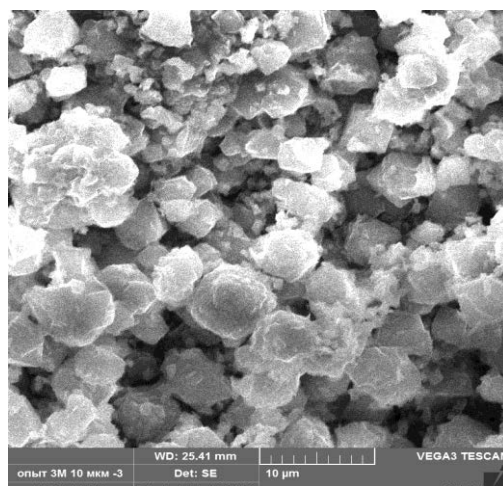
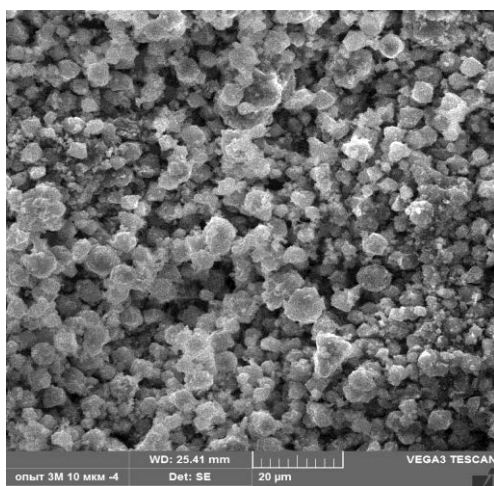
Морфологические исследования образцов серии В (рис. 45. а и b) и серии С показали, что в образцах с использованием только термически активированного и исходного нефелинового концентрата не идет формирование цеолита. Как видно, образец серии В представляет собой крупные глобулы (до 100 мкм) алюмосиликата. На основании этих данных, можно сделать вывод, что активация нефелинового концентрата при повышенной температуре (более 350 °С) в присутствии щелочи является обязательной, с целью получения цеолита типа X.



(a)



(b)



(c)

Рисунок 43 – Снимки электронного микроскопа Tescan Vega 3 цеолита NaX: а – полученного из нефелинового концентрата без стадии измельчения; б – коммерческий цеолит № 1; с – коммерческий цеолит № 2

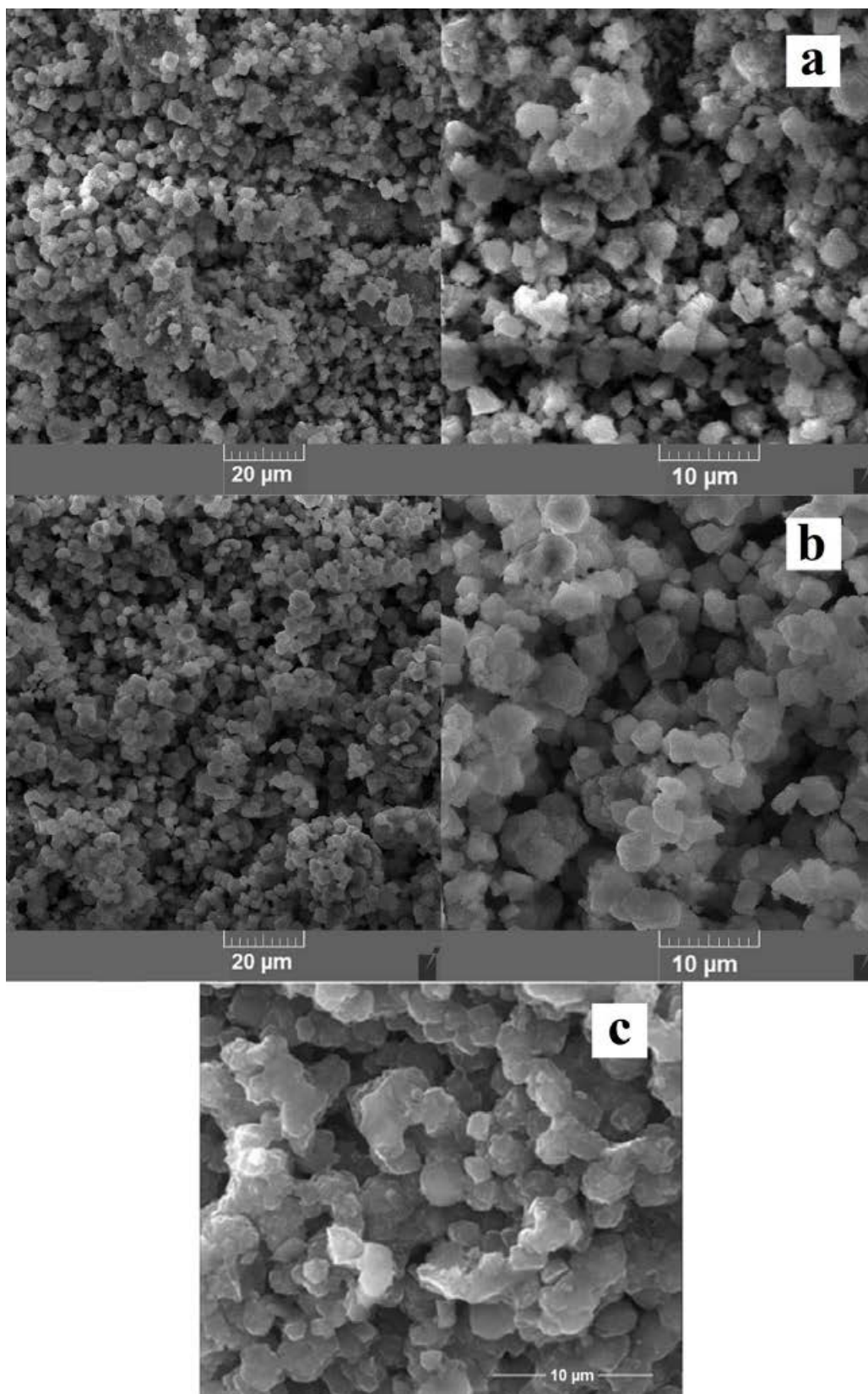
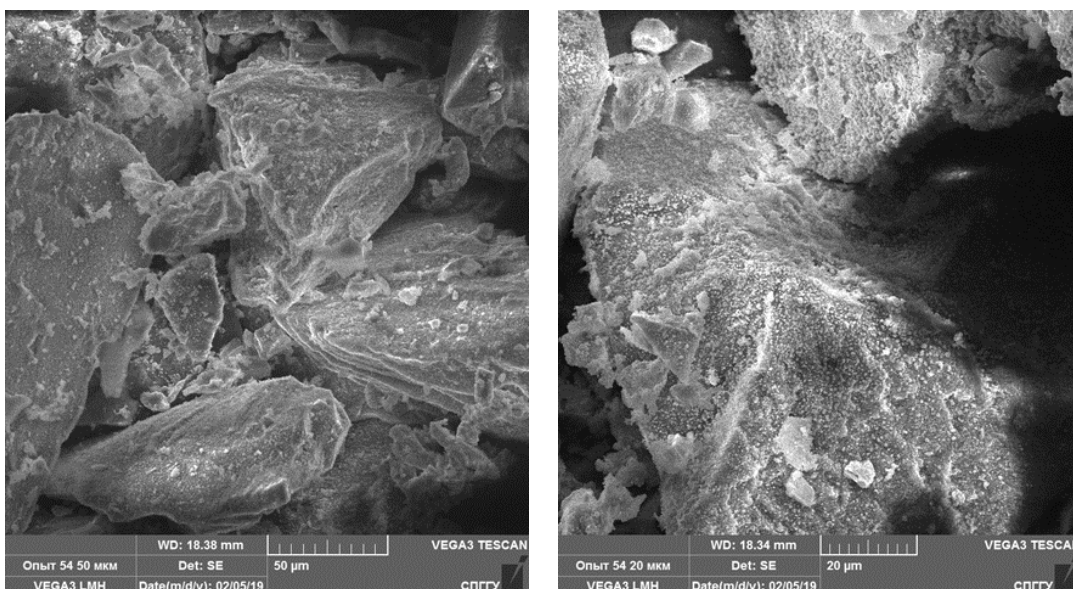


Рисунок 44 – Снимки электронного микроскопа TescanVega 3: а – цеолит X, полученный на основе измельченного нефелинового концентрата (время синтеза 12 часов, температура синтеза 95 °С); б – цеолит X, полученный на основе измельченного нефелинового концентрата (время синтеза 24 часа, температура синтеза 95 °С); с – цеолит NaX, полученный на основе низкокачественного боксита [91]



(a)

(b)

Рисунок 45 – Снимки электронного микроскопа Tescan Vega 3 образца серии В

Полученные образцы под номерами 2 и 10 с наибольшим значением кристалличности, (75 и 91 %, соответственно) были проанализированы на рентгенофлуоресцентном спектрометре с целью определения их химического состава и расчета кремниевого модуля.

Таблица 3.15 – Химический состав синтезированных цеолитов

Номер образца	Характеристики цеолита						
	Фазовый состав (тип цеолита)	Химический состав, % масс.				SiO ₂ /Al ₂ O ₃	S _{уд} , м ² /г
		SiO ₂	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O		
2	X	47,3	25,4	15,1	3,5	3,2	156
10	X+A	44,3	27,5	19,9	3,6	2,7	282

Результаты расчета кремниевого модуля, согласуются с литературными данными [61,67,117] и соответствуют значениям, характерным для низкомолекулярных цеолитов. Кремниевый модуль образцов 2 и 10 составил 2,7 и 3,2, соответственно.

Синтезированные цеолиты обладали хорошими текстурными характеристиками. Значение удельной поверхности по БЭТ для полученных образцов цеолитов находилось в диапазоне от 156 до 282 м²/г, в то время как значение удельной поверхности для коммерческого цеолита составило 420 м²/г.

Маточный раствор после синтеза цеолита X

Маточный раствор после отделения от осадка был проанализирован на содержание каустической щелочи в пересчете на Na₂O_к, а также на содержание SiO₂ и Al₂O₃. Анализ

проводился в соответствии с известными отраслевыми методиками, описанными в главе II. Результаты анализа представлены в таблице 3.16.

Таблица 3.16 Состав маточных растворов после синтеза цеолита NaX

Номер опыта	Концентрация компонентов в растворе в пересчете на оксиды, г/л		
	SiO ₂	Na ₂ O(к)	Al ₂ O ₃
1	4,1	32,0	отсутствует
2	–	–	
3	3,2	27,1	
4	3,4	30,1	
5	4,6	31,2	

Как видно из таблицы 3.16, значение каустической щелочи Na₂O(к) в маточном растворе находится в диапазоне от 27,1 до 31,5 г/л. Также в растворе содержалось значительное количество диоксида кремния, которое находилось в пределах от 3,2 до 4,6 г/л. это свидетельствует о необходимости возврата маточного раствора в технологический процесс.

Кисотно-основные свойства полученных цеолитов

Поверхность любого цеолита гетерогенна и бифункциональна, что объясняется наличием на их поверхности кислотных и основных центров Льюиса и Бренстеда. Набор центров разной силы и их концентрация формирует индивидуальный для каждого типа цеолита кислотно-основной спектр. Картина распределения кислотно-основных центров на поверхности каждого индивидуального цеолита обуславливается предысторией его получения и параметрами обработки.

По литературным данным активные центры на поверхности цеолита характеризуются наличием групп атомов, образующих водородные связи с молекулами воды. Информация о количестве поверхностных кислотно-основных центров позволяет дать предварительную оценку поглотительной способности цеолита [107,118–120].

В ходе исследований были получены спектры поглощения для индикаторов, характеризующихся различными значениями рКа, для синтезированного (опыт 2, серия А) и коммерческого цеолитов. По полученным спектрам поглощения растворов индикаторов рассчитали концентрацию каждого центра и построили график зависимости количества кислотно-основных центров в областях значений рКа индикаторов (рис. 46).

На графике выделены три области, соответствующие:

- Бренстедовским кислотным центрам (БКЦ);
- Бренстедовским основным центрам (БОЦ);
- Льюисовским основным центрам (ЛОЦ).

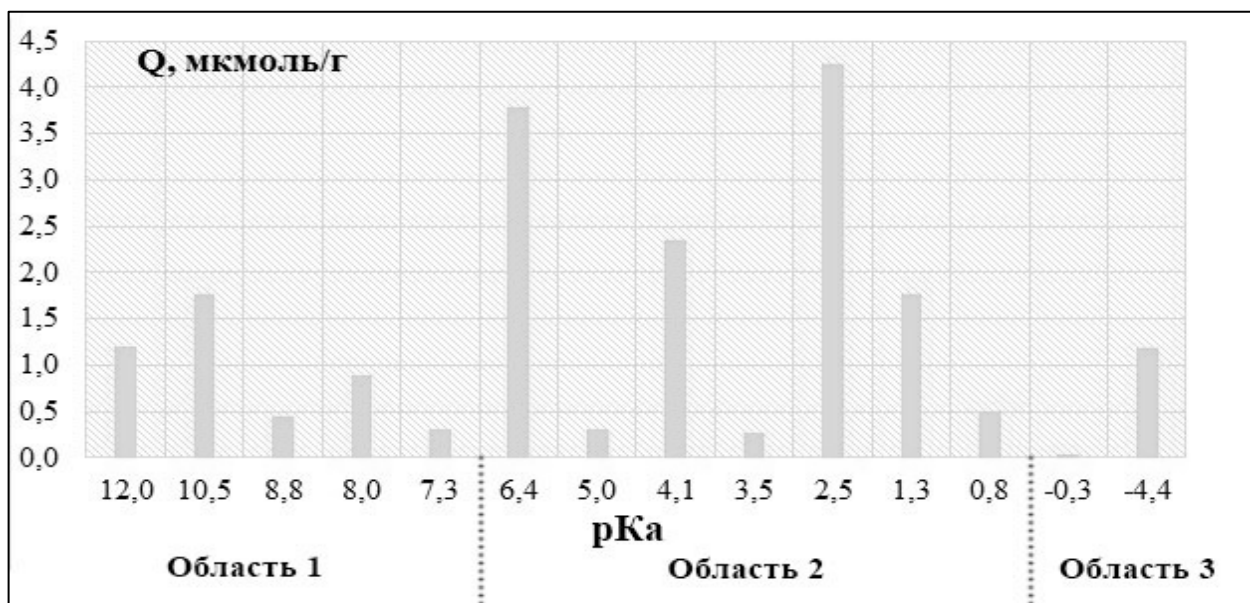


Рисунок 46 – Картина распределения кислотных и основных центров на поверхности синтезированного цеолита (образец 2, серия А): область 1 – Бренстедовские основные центры, область 2 – Бренстедовские кислотные центры; 3 – Льюисовские основные центры

Результаты распределения активных центров на поверхности синтезированного цеолита (опыт 2, серия А) и коммерческого цеолита NaX марки А сведены в таблицу 3.17. Установлено, что распределение кислотно-основных центров на поверхности синтезированного цеолита аналогично распределению данных центров поверхности цеолита NaX марки А в точках pK_a равных 0,8; 1,3; 2,5; 4,1; 5,0; 6,4; 7,3; 8,0; 8,8; 10,5; 12,0. Рассчитанные на основе данных силы и концентрации кислотно-основных центров значения функции кислотности поверхности (H_o) синтезированного цеолита X (образец 2, серия А) и коммерческого цеолита NaX марки А составили порядка 4,76 и 5,04 соответственно.

Индикаторы со значением $pK_a =$ минус 4,4 и минус 0,3 адсорбируются на активных центрах основного льюисовского типа. В том числе на поверхности цеолитов с максимальной концентрацией обнаружено наличие (БКЦ) со значениями pK_a равными: 2,5; 4,1 и 6,4. Наличие данных центров говорит о присутствии мостиковых ОН-групп, которые в последствии будут положительно влиять на адсорбционные свойства образца.

Таблица 3.17 – Сила и концентрация кислотно-основных центров на поверхности образцов

Тип центра	pKa	Концентрация, мкмоль/г	
		Опыт 2, серия А	NaX марки А
ЛОЦ	-4,4	1,179	0,342
	-0,3	0,038	0,153
БКЦ	0,8	0,502	0,556
	1,3	1,664	1,842
	2,5	4,239	5,032
	3,5	0,263	0,378
	4,1	2,320	2,340
	5,0	0,307	0,352
БОЦ	6,4	3,768	4,201
	7,3	0,316	0,342
	8,0	0,890	0,910
	8,8	0,442	0,513
	10,5	1,775	1,863
	12,0	1,218	1,226

Таким образом, получение цеолита из нефелинового концентрата целесообразно за счет дешевизны исходного сырья и его больших запасов. Полученный таким образом цеолит может быть использован в смеси с цеолитом, полученным по традиционной технологии, что уменьшит стоимость получаемых сорбентов. Также положительным результатом данной работы можно считать возможность утилизации части отходов обогатительных фабрик с получением дополнительной товарной продукции.

3.3 Синтез цеолита структурного типа А

Цеолит структурного типа А получали следующим образом:

1. Кремнийсодержащий алюминатный раствор получали введением в алюминатный раствор силикатного раствора при температуре 40 °С. Характеристики силикатного раствора представлены в таблице 2.2;
2. Реакционную смесь загружали в реактор объемом 75 см³ (рис. 47 и 48) и нагревали до температуры 95 °С при интенсивном перемешивании;
3. При достижении задаваемой температуры перемешивание прекращали, реакционная смесь выдерживалась в реакторе заданное количество времени (8-16 часов);

4. По истечении времени синтеза осадок отделяли от раствора фильтрацией под вакуумом. Полученный осадок промывали дистиллированной водой при температуре 70 °С до значения рН=7-8;
5. Осадок сушили в течение 2 часов при температуре 130 °С и прокаливали в течение 4 часов при температуре 650 °С.

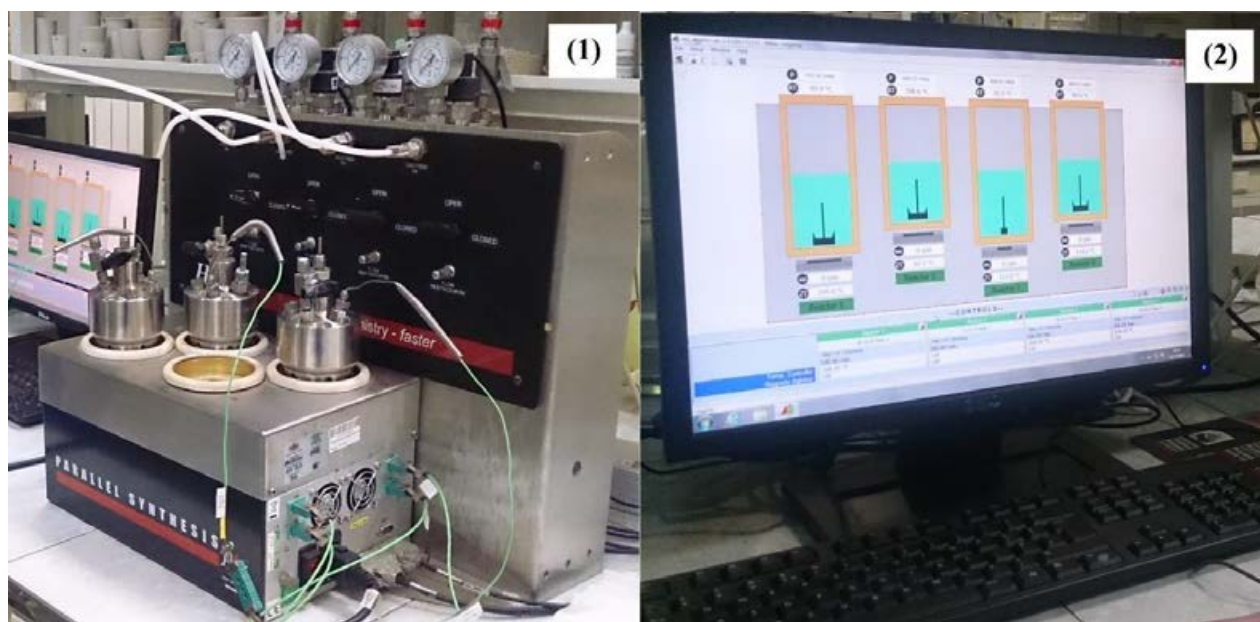


Рисунок 47– Внешний вид установки (1); контроль параметров процесса (2)

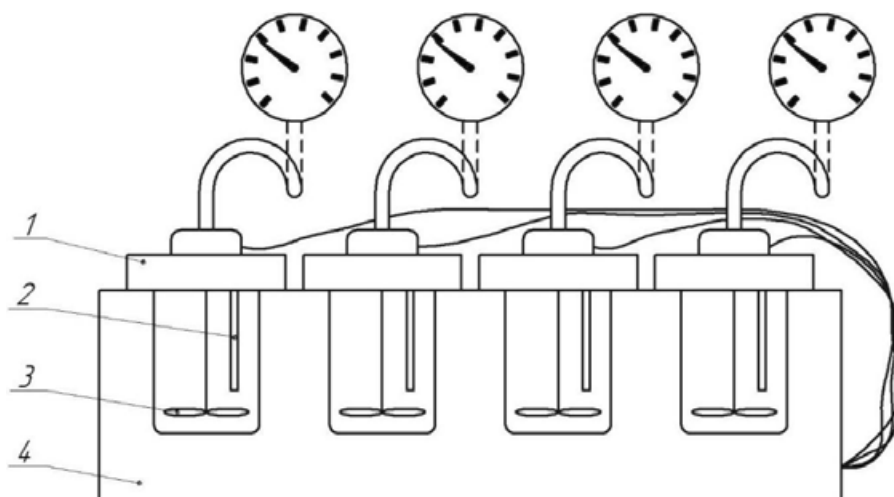


Рисунок 48– Схема системы реакторов: 1 – стальной реактор; 2 – термопара; 3 – фторопластовая мешалка; 4 – нагревательная зона

Синтез цеолита А проводили в соответствии со схемой, представленной на рисунке 49.

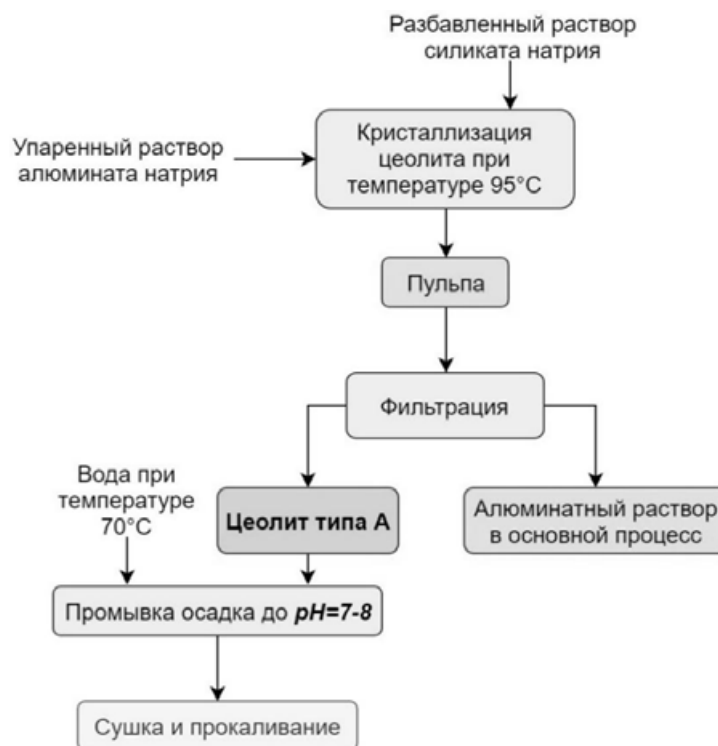


Рисунок 49 – Схема проведения опыта получения цеолита типа А с использованием алюминатного раствора глиноземного производства

Кристаллизацию низко модульного цеолита типа NaA проводили из модельного синтетического и промышленного алюминатных растворов. Характеристики промышленного алюминатного раствора были описаны ранее (п.п 3.1.1).

Первым этапом работы было получение цеолита структурного типа А с использованием кремнещелочного синтетического алюминатного раствора с содержанием кремнезема в реакционной смеси от 3,1 до 18,5 г/л. Приготовление синтетического алюминатного раствора включало:

1. Приготовление концентрированного алюминатного раствора с каустическим модулем $\alpha_k=1,45$ и содержанием NaOH в пересчете на Na_2O равным 300 г/л и Al_2O_3 – 340 г/л. Приготовление раствора заключалось в растворении гидроксида алюминия в растворе щелочи при постоянном перемешивании и нагреве до 70 °С;
2. Проведение химического анализа и корректировку раствора по основным компонентам;
3. Разбавление концентрированного раствора перед каждым синтезом, до заводских значений, характерных для ОАО «Пикалевский глиноземный завод».

С использованием синтетических кремнещелочных реакционных смесей с содержанием SiO_2 от 3,1 до 18,5 г/л (соотношение $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ от 0,04 до 0,25) были получены осадки, рентгенограммы, двух из которых представлены на рисунке 50. а и в.

образцов сравнивались с образцом цеолита типа NaA № 11- 590 ($NaAlSiO_4$)₁₂·27H₂O) из картотеки ICDD PDF (рис. 50. с). Основные пики образцов, приходящиеся на 22 θ , 24 θ , 26 θ , 30 θ и 34 θ на рентгенограммах совпадают с образцом сравнения, что позволяет сделать вывод о схожем фазовом составе и химическом строении синтезированных образцов.

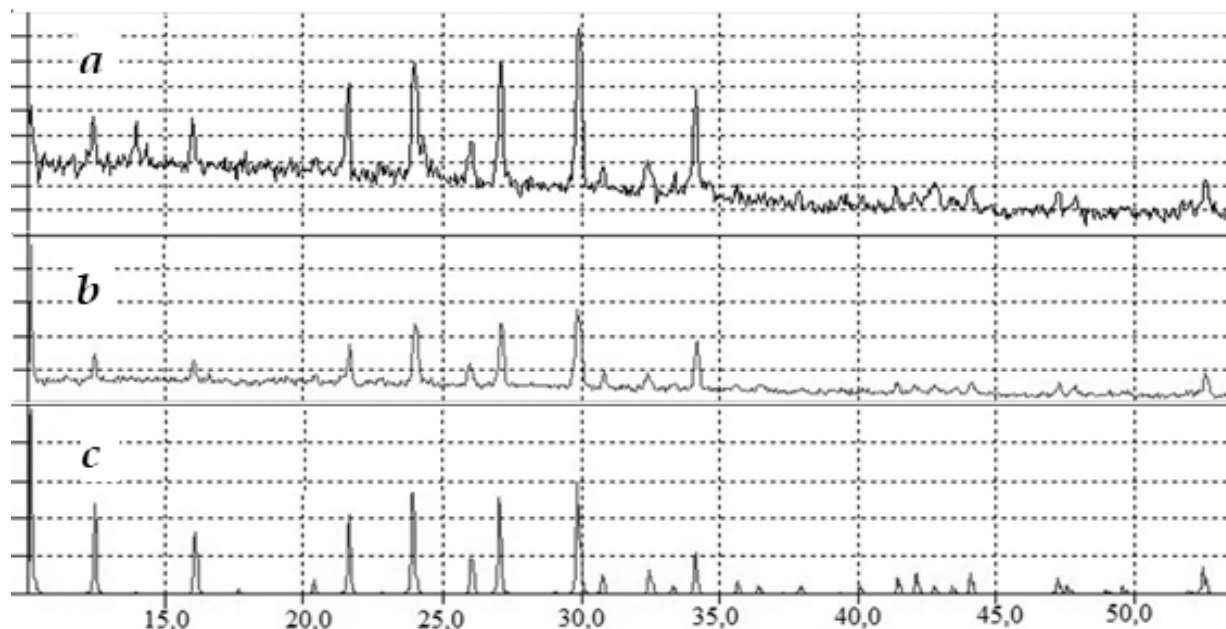


Рисунок 50 – Рентгенограммы образцов: а – соотношение $SiO_2/Al_2O_3 = 0,09$; время синтеза 12 часов (опыт 1); б – соотношение $SiO_2/Al_2O_3 = 0,25$; время синтеза 12 часов (опыт 3);
с – NaA № 11- 590 (картотека ICDD PDF)

Также был проведен рентгенофлуоресцентный анализ с целью определения химического состава цеолита, полученного в опыте 3, рентгенограмма которого представлена на рисунке 50. б. Данные по химическому и фазовому составу сведены в таблицу 3.18.

Таблица 3.18 – Результаты химического и рентгеноструктурного анализа образцов

Номер опыта	Параметры синтеза		Характеристики осадка				SiO_2/Al_2O_3	
	SiO_2/Al_2O_3	Время синтеза, ч	Химический состав, %			Фазовый состав		
			SiO_2	Al_2O_3	Na_2O	Основа		Примеси
1	0,09	12	не был проведен			Цеолит А	$1,08Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 1,68SiO_2 \cdot 1,8H_2O$	-
2	0,13					Цеолит А		
3	0,25		49,5	31,1	19,1	Цеолит А		2,7

Все осадки, полученные из модельных алюминатных растворов при температуре 95 °С и времени синтеза 12 часов, показали наличие цеолита структурного типа А. Кристалличность

осадков улучшалась при увеличении концентрации диоксида кремния SiO_2 в реакционной смеси с 3,1 до 18,5 г/л в растворе, о чем свидетельствовали более интенсивные и узкие пики на рентгенограммах.

После того, как с использованием модельного синтетического раствора были получены желаемые цеолиты, дальнейшие реакционные смеси готовились с использованием промышленного алюминатного раствора.

Проведение процесса синтеза цеолитов с использованием промышленного алюминатного раствора велось с добавлением раствора силиката натрия в реакционную смесь в интервале концентраций от 3,1 до 30,8 г/л. Данные по условиям синтеза (табл. 3.19), а также результаты рентгенофазового анализа образцов, полученных с использованием промышленного алюминатного раствора, представлены на рисунках 51-53.

Таблица 3.19 – Основные параметры синтеза и фазовый состав полученных осадков

Номер опыта	Параметры синтеза				Фазовый состав	
	[SiO_2], г/л	$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	Время синтеза, ч	$T_{\text{синтеза}}$, °C	Основа	Примеси
4	3,1	0,04	10	95	$\text{Na}_{12}\text{Al}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{48} \cdot 27 \text{H}_2\text{O} + 1,08\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1,68\text{SiO}_2 \cdot 1,8\text{H}_2\text{O} + \text{Na}_{5,7}\text{Al}_{5,7}\text{Si}_{10,3}\text{O}_{32} \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ Преобладает аморфная фаза	
5	6,2	0,09	8		Цеолит А	аморфная фаза
6	6,2	0,09	10		Цеолит А	аморфная фаза
7	6,2	0,09	12		Цеолит А	аморфная фаза
8	9,2	0,13	14		Цеолит А	
9	18,5	0,25	14		Аморфная фаза	
10	30,8	0,25	14		Аморфная фаза	

Образец 4, полученный при концентрации диоксида кремния в реакционной смеси равной 3,1 г/л, представлял собой аморфизированный осадок. Образование цеолита при данных параметрах синтеза еще не наблюдалось. На рентгенограммах образцов 5-7 начинали появляться характерные пики цеолита А при увеличении соотношения компонентов $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ в реакционной смеси с 0,04 до 0,09. Кристалличность продуктов увеличивалась при увеличении времени синтеза свыше 8 ч (рис. 51 b, c, d). При соотношении $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ в реакционной смеси до 0,13 и увеличении времени кристаллизации цеолита до 14 часов был получен хорошо окристаллизованный цеолит А. Образец можно было считать наилучшими, так как на рентгенограммах присутствовали все характерные узкие пики цеолита типа А высокой интенсивностью (рис. 52).

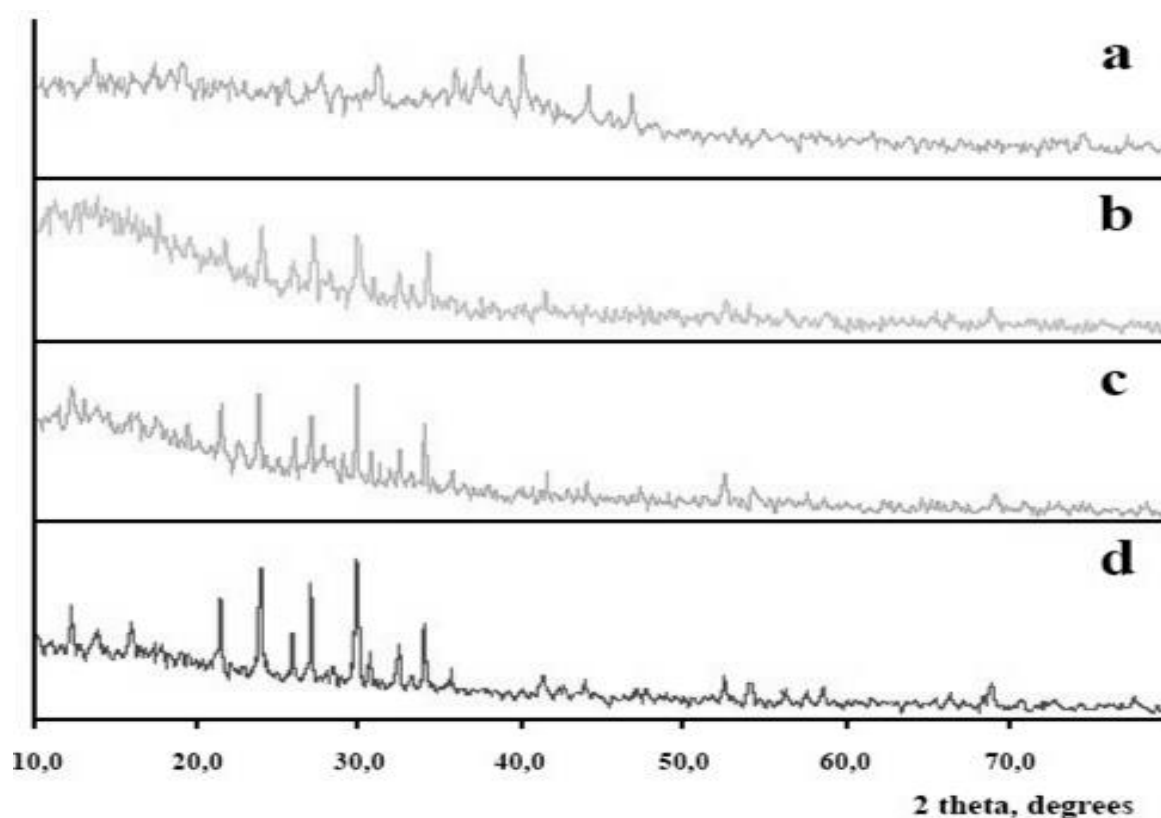


Рисунок 51 – Рентгенограммы цеолитов: а – опыт 4; б – опыт 5, с – опыт 6; д – опыт 7

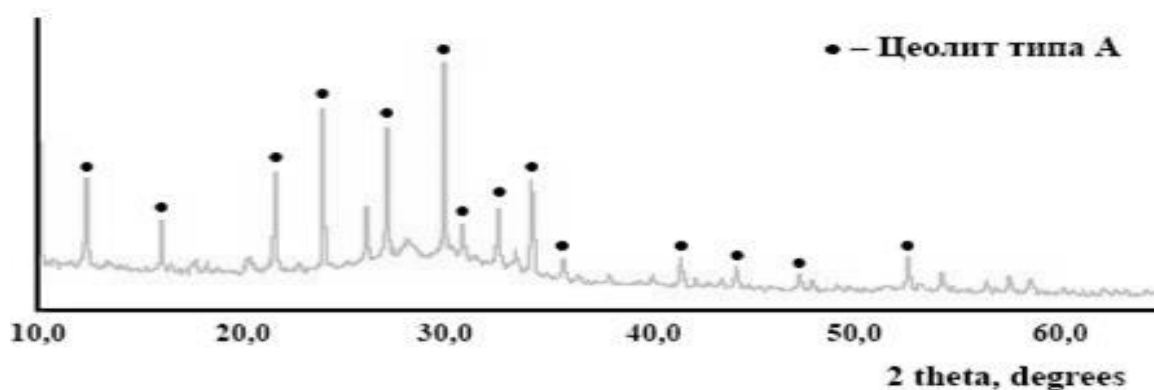


Рисунок 52 – Рентгенограмма цеолита: опыт 8

Увеличение концентрации диоксида кремния в реакционной смеси до 30,8 г/л не приводило к образованию желаемой кристаллической структуре, несмотря на увеличение времени синтеза до 16 часов. Сильное пересыщение раствора по SiO_2 носило нежелательный характер, возможно по причине формирования осадка, содержащего включения силиката натрия. Результаты РФА-анализа и морфологических исследований данных образцов представлены на рисунках 53 и 54.

Химический состав наиболее хорошо окристаллизованных образцов представлен в таблице 3.20.

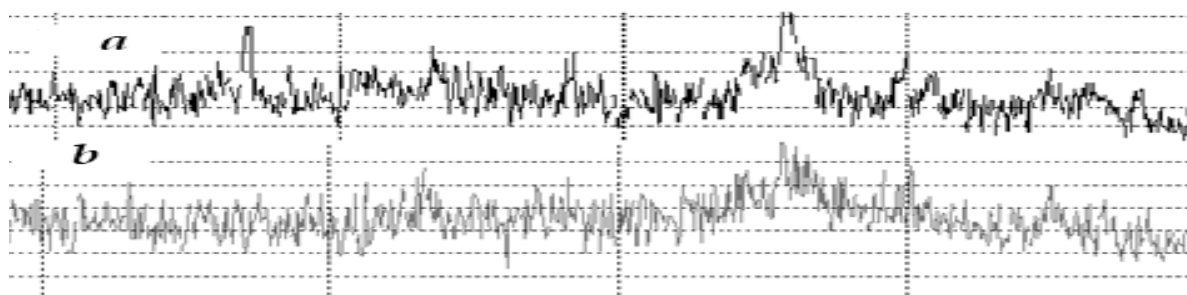


Рисунок 53 – Рентгенограммы цеолитов: а – опыт 9; б – опыт 10

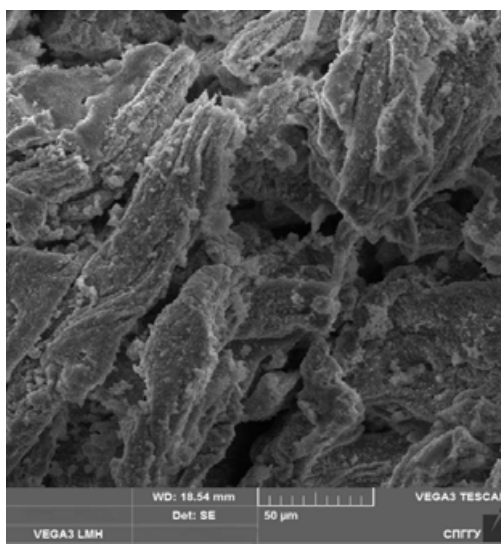
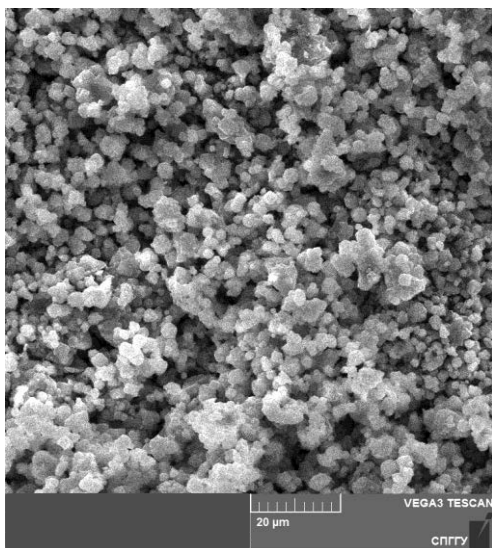


Рисунок 54 – Снимок электронного микроскопа Tescan Vega 3: образец 9

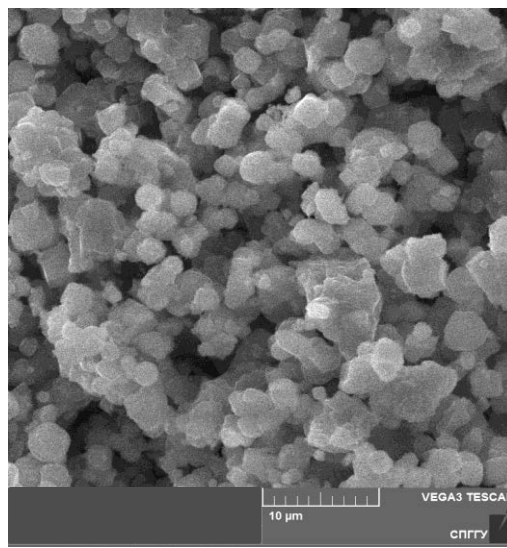
Таблица 3.20 – Химический состав полученных цеолитов типа А

№, п/п	Образец	Характеристики цеолита				
		Тип цеолита	Химический состав, % масс.			Кремниевый модуль (SiO ₂ /Al ₂ O ₃)
			SiO ₂	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	
1	Опыт 7	А	35,51	26,45	20,48	2,3
2	Опыт 8	А	36,79	26,64	21,20	2,3

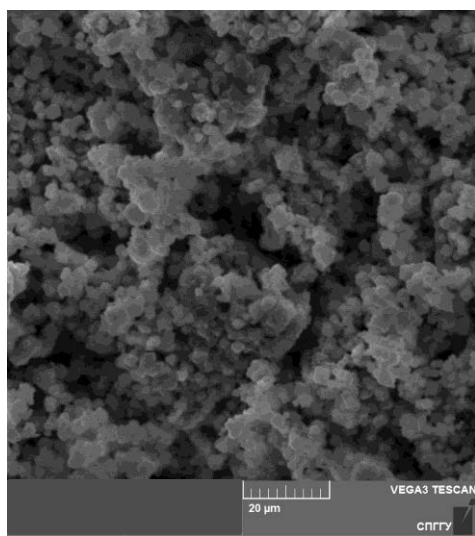
Морфологические исследования осадков показали, что как образцы, полученные из чистого синтетического модельного раствора, так и образцы, полученные на основе промышленного раствора, представляли собой кристаллы размером от 2 до 8 мкм (рис. 55). Однако кристаллы образца цеолита, полученного из раствора, не содержащего сторонние примеси, имели более чёткие грани (рис. 55, с и d), а размеры кристаллов находились в одном диапазоне около 4-5 мкм. В свою очередь цеолиты на основе промышленного раствора в своем составе имели более мелкие кристаллы диаметром до 4 мкм (рис. 55, а и b).



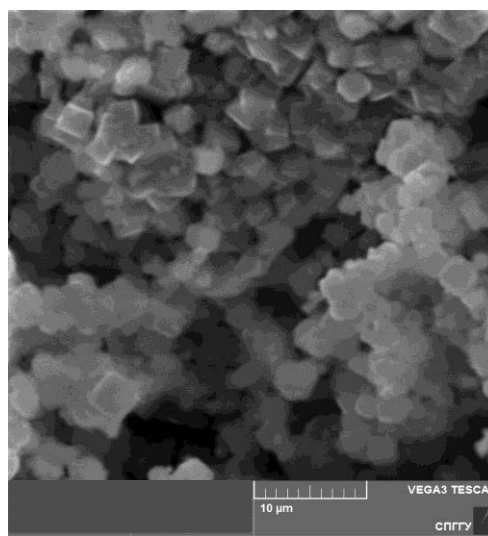
(a)



(b)



(c)



(d)

Рисунок 55 – Снимки электронного микроскопа Tescan Vega 3:

а, b – опыт 2 с использованием модельного синтетического раствора; с, d – опыт 6 с использованием промышленного раствора

Все образцы цеолитов типа А были получены при соотношении $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ менее 0,5, что расходится с предлагаемыми литературными данными, в которых эти соотношения составляют в основном 0,5-2 [64,121]. В связи с этим, добавляемый раствор силиката натрия реагирует лишь с частью ионов AlO_2^- . Значение остаточной концентрации, в пересчете на Al_2O_3 в маточном растворе после фильтрации зависит от количества добавляемого силикатного раствора в исходную реакционную смесь, что наглядно отображено на рисунке 56.

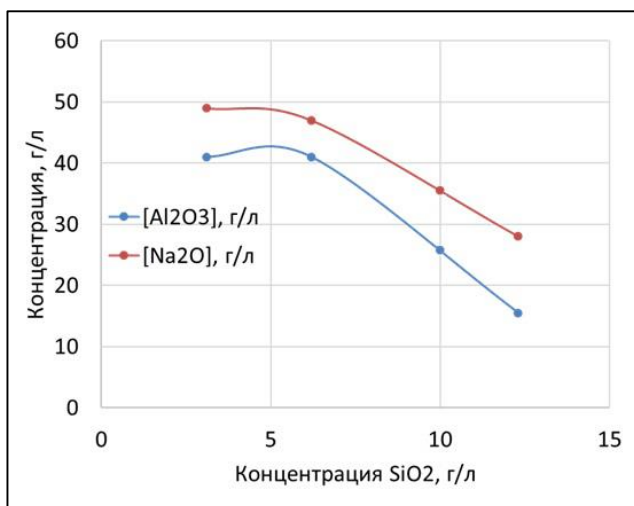


Рисунок 56 – График зависимости остаточной концентрации Al₂O₃ и Na₂O в растворе от количества добавляемого силиката натрия в исходную реакционную смесь

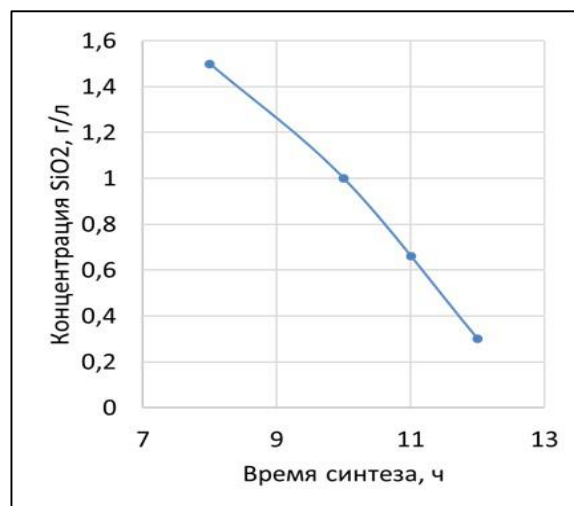


Рисунок 57 – График зависимости остаточной концентрации диоксида кремния в фильтрате от времени синтеза

Из опытов было установлено, что для синтеза цеолита типа А оптимальная концентрация диоксида кремния в алюминатном растворе составила 9,2 г/л, при этом концентрация в пересчете на Al₂O₃ в маточном растворе составила порядка 38 г/л. Увеличение времени синтеза до 12 часов положительно сказывалось как на степени кристалличности образцов, так и на уменьшении концентрации диоксида кремния в маточном растворе до 0,3 г/л (рис. 57).

3.5 Сорбционные свойства цеолита А по отношению к воде в органических жидкостях

Синтезированный цеолит был сформован в цилиндрические гранулы с диаметром 4 мм. Для определения его адсорбционных свойств была выбрана водноорганическая система (бензол-вода). Водно-органическую систему объемом 2 мкл вводили в испаритель хроматографа. Элюирование компонентов осуществлялось в следующем порядке:

- Вода 12 секунд;
- Пропиловый спирт 31 секунда;
- Бензол 38 секунд.

С целью определения массы воды в анализируемой водно-органической смеси был построен градуировочный график (рис. 58). Были подготовлены 5 рабочих растворов с заданными соотношениями воды к пропанолу-1. Исходные параметры и результаты хроматографического анализа представлены в таблице 3.21.

Таблица 3.21 – Экспериментальные данные для построения калибровочного графика

№ пробы	1	2	3	4	5
Отношение вода/пропанол -1	1:1	1:2	2:1	5:1	1:5
Масса воды в смеси, г	1,003	0,992	1,996	4,982	0,992
Масса пропилового спирта, г	0,704	1,600	0,780	0,795	4,034
Соотношение масс вода/пропанол-1	1,423	0,620	2,560	6,267	0,246
Соотношение площадей пиков вода/пропанол-1	2:1	1:1	3:1	8:1	1:3
Площадь пика воды, мВ·сек	48,165	28,520	47,094	90,670	30,876
Площадь пика пропанола-1, мВ·сек	24,640	31,531	15,770	11,160	90,255
Отношение площади пика воды к площади пика пропилового спирта	1,955	0,904	2,986	8,125	0,342

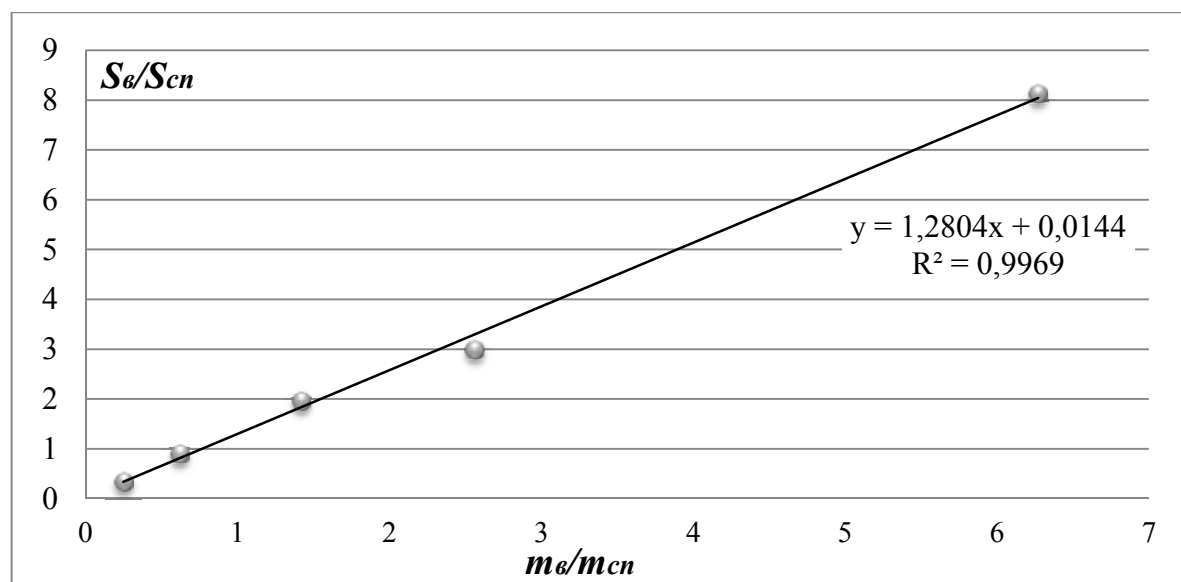


Рисунок 58 – Градуировочный график

С целью определения точности построения градуировочного графика был выполнен расчет в соответствии с полученными данными по пропиловому спирту, результаты которого представлены в таблице 3.22.

Таблица 3.22 – Полученные параметры определения точности построения калибровочного графика

№ п/п	Площадь пика воды, мВ·сек	Площадь пика пропанола -1, мВ·сек	Соотношение площадей пиков вода/ пропанол -1	Соотношение масс вода/ пропанол -1
1	0,08	0,19	0,43	0,32
2	0,09	0,12	0,48	0,36

Полученные результаты отклонялись менее чем на 0,05 % и соответствовали требуемым нормам, исходя из чего определение воды в бензоле проводили с использованием метода внутреннего стандарта с использованием пропилового спирта.

Осушку водноорганической системы (бензол-вода) осуществляли следующим образом:

1. Порошкообразный синтезированный цеолит, полученный на основе алюминатного раствора глиноземного производства формовали в гранулы диаметром 4 мм с использованием жидкого стекла в качестве связующего;
2. В колонку загружали гранулированный цеолит А в количестве 70 г;
3. Через заполненную адсорбционную колонку пропускали бензол, с содержанием воды в количестве 0,15 % масс.;
4. Прошедший через адсорбционную колонку бензол направлялся в приемник емкостью 2 л, откуда отбиралась проба на анализ. В таблице 3.23 представлены данные по хроматографическому анализу.

Данные полученные в результате осушки системы бензол-вода сравнивали с ранее известными исследованиями (табл. 3.24) [122]. Исходная концентрация воды в бензоле составляла 0,15 % масс. После пропускания бензола через адсорбционную колонку, заполненную синтезированным цеолитом типа А, концентрация воды в бензоле снижалась до 0,003-0,004 % масс. Результаты проведения эксперимента представлены в таблице 3.25.

Таблица 3.24 – Результаты осушки бензола промышленных цеолитах [122]

Наименование показателей	Тип цеолита		
	КА	NaA	NaX
Концентрация воды в бензоле, пропущенным через адсорбционную колонку, % масс.	0,0055	0,004	0,005
Наименование предприятия	«Ишимбайский СХЗК»	Стерлитамакский ЗАО «Каучук»	«Ишимбайский СХЗК»

Таблица 3.25 – Содержание воды в анализируемой системе бензол-вода до и после пропускания через адсорбционную колонку

№ пробы	Опыт номер 1					Опыт номер 2					Опыт номер 3					
	До			После		До			После		До			После		
	I	II	III	I	II	I	II	III	I	II	I	II	III	I	II	III
Площадь пика воды, мВ·сек	0,06	0,05	0,05	0,60	0,07	0,04	0,04	0,04	0,12	0,03	0,04	0,03	0,05	0,06	0,15	0,06
Соотношение площадей пиков вода/внутренний стандарт (пропанол -1)	0,45	0,50	0,52	0,04	0,08	0,32	0,36	0,31	0,03	0,11	0,39	0,42	0,40	0,06	0,04	0,07
Соотношение масс вода/пропанол -1	0,36	0,38	0,39	0,02	0,05	0,24	0,27	0,23	0,01	0,07	0,30	0,32	0,28	0,04	0,02	0,04
Концентрация воды в анализируемой пробе, %, масс.	0,14	0,15	0,15	0,02	0,05	0,15	0,15	0,10	0,01	0,07	0,15	0,14	0,15	0,003	0,002	0,003
Среднее значение концентрации воды в анализируемой пробе, %, масс	0,15			0,04		0,15			0,04		0,15			0,003		

Исходя из этого, можно предположить, что полученный в данной работе цеолит типа А проявит аналогичные адсорбционные свойства в системе бензол-вода, что и промышленный цеолит. Определенный показатель водопоглощения для данного синтезированного цеолита составил порядка 193,4 мг/г, что близко к значениям, предъявляемым по ТУ № 2163-002-21742510-2004 к синтетическим цеолитам, где данный показатель нормируется величиной 240 мг/г.

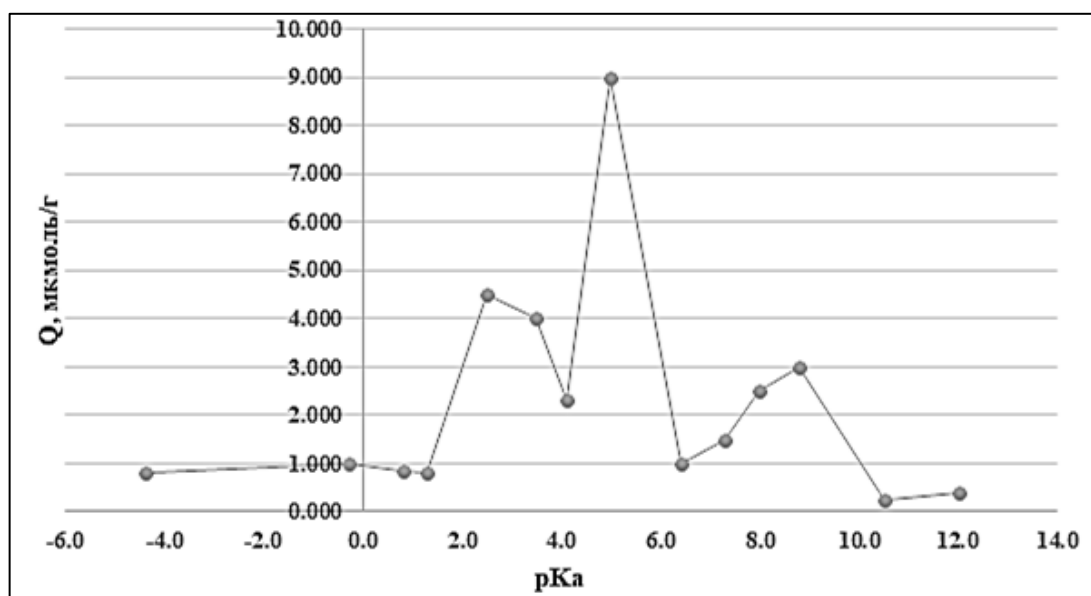


Рисунок 59 – Распределение кислотных и основных центров на поверхности промышленных цеолитов (опыт № 10)

Синтезированный цеолит А был исследован с использованием индикаторов Гаммета на наличие кислотных и основных центров. Полученный в опыте 8 образец показал схожую для синтетического цеолита картину распределения кислотно-основных центров, с преобладанием бренстедовских кислотных центров со значениями рКа равными 2,5, 4,1 и 5,0 (рис. 59).

Выводы к главе 3

По результатам проведенных экспериментальных исследований установлено, что:

1. Промышленный низкоконцентрированный раствор алюмината натрия глинозёмного производства без дополнительной обработки может быть использован для получения активного гидроксида алюминия осаждением азотной кислотой при оптимальной температуре 80°C. Доля бёмитной фазы в осадке достигает 89-94% масс. При осаждении низкоконцентрированного алюминатного раствора раствором нитрата алюминия при 80°C образуется смесь фаз бёмита и байерита, практически в равном соотношении по массе. Образцы, полученные данным образом, хорошо поддаются формовке с получением гранул

(5 мм) – активного оксида алюминия с температурой обработки до 700 °С. Полученные значения удельной поверхности и суммарного объема пор позволяют рекомендовать данные образцы Al_2O_3 для использования в качестве сорбентов в процессах очистки промышленных газов от H_2S и SO_2 . Образцы, полученные при карбонизации алюминатного раствора при 20 °С, также имели в своем составе порядка 65 % масс. бёмита и 23 % масс. байерита, однако они не поддавались пептизации по причине присутствия в них соды и, соответственно, пластификации для получения формованных Al_2O_3 -продуктов на их основе.

2. Нефелиновый концентрат, полученный из отходов производства переработки апатит-нефелиновой руды, может быть использован для получения ценного продукта – цеолита. В работе использовался нефелиновый концентрат различной крупности частиц при варьировании параметров синтеза – температуры, времени синтеза и соотношения компонентов в реакционной смеси. Нефелиновый концентрат после активации в присутствии щелочи и после обработки при температуре 350 °С может быть легко превращён в цеолит X, в то время как необработанный нефелиновый концентрат в реакцию практически не вступает. Во всех случаях продукты представляли собой структуры цеолитов. Влияние соотношения компонентов в реакционной смеси проявлялось лишь в степени чистоты полученных продуктов, где в качестве побочной фазы образовывался цеолит А. Определенные РФА-анализом фазы в полученных в данной работе продуктах согласуются с таковыми из соответствующих библиографических и патентных сведений. Полученные продукты при наличии всех примесей могут быть использованы в качестве компонента при формовке гранул цеолитсодержащих сорбентов.

3. Промышленный алюминатный раствор при содержании диоксида кремния в интервале от 6,1 до 9,2 г/л в исходной смеси и времени синтеза 12-14 часов также может быть использован для получения цеолита типа А. По окончании эксперимента диоксид кремния в маточном растворе практически отсутствует, а оксид алюминия находится на уровне 48 г/л. Полученный цеолит, характеризующейся величиной влагопоглощения равной 191 мг/г, проявляет хорошие избирательно-сорбционные свойства по отношению к воде из водноорганических систем.

ГЛАВА 4 ПРИНЦИПАЛЬНЫЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ СХЕМЫ ПОЛУЧЕНИЯ ПРОДУКТОВ НА ГЛИНОЗЕМНОМ ПРЕДПРИЯТИИ

4.1 Принципиальная схема получения бёмитного гидроксида алюминия

Реализованная на сегодняшний день в промышленном масштабе схема переработки нефелинового концентрата хорошо известна. Как было описано в главе 1, данная технологическая схема предусматривает деление полученного алюминатного раствора после стадии обескремнивание на два потока. Потоки алюминатного раствора направляются на стадию осаждения барботажем алюминатного раствора содержащим CO_2 газом в содовой ветви и методом декомпозиции в содощелочной ветви (рис. 60). Производство обеспечивает получение неактивного гидроксида алюминия гиббситной фазы, частичную регенерацию каустической щёлочи, получение затравочных материалов и содо-поташный раствор, которые используются для производства соответствующих продуктов. Таким образом, в рамках существующей технологической схемы возможно выделение потоков алюминатных растворов, отличающихся степенью очистки от диоксида кремния.

По существующей схеме переработки нефелинового концентрата получают глинозём металлургических сортов по ГОСТ 30558-98, который по целому ряду позиций не отвечает требованиям, предъявляемым к гидроксидной продукции, пригодной для использования в качестве сорбентов и катализаторов [123].

В рамках существующей технологической схемы возможно выделение очищенных от примесей кремния алюминатных растворов с целью получения из них востребованных продуктов катализаторной промышленности, а именно бёмитного гидроксида алюминия, либо готового активного гранулированного оксида алюминия. При этом необходимо учесть следующие основные технологические операции с их максимальной адаптацией к существующей производственной схеме:

1. Осаждение потока алюминатного раствора раствором азотной кислоты (раствором нитрата алюминия);
2. Фильтрацию и промывку осадка бёмитного гидроксида алюминия от растворимых примесей;
3. Сушку осадка;
4. Формовку и прокаливание полученных гранул (при необходимости получения активного оксида алюминия).

Предлагаемая принципиальная технологическая схема получения бёмитного гидроксида алюминия показана на рисунке 61.

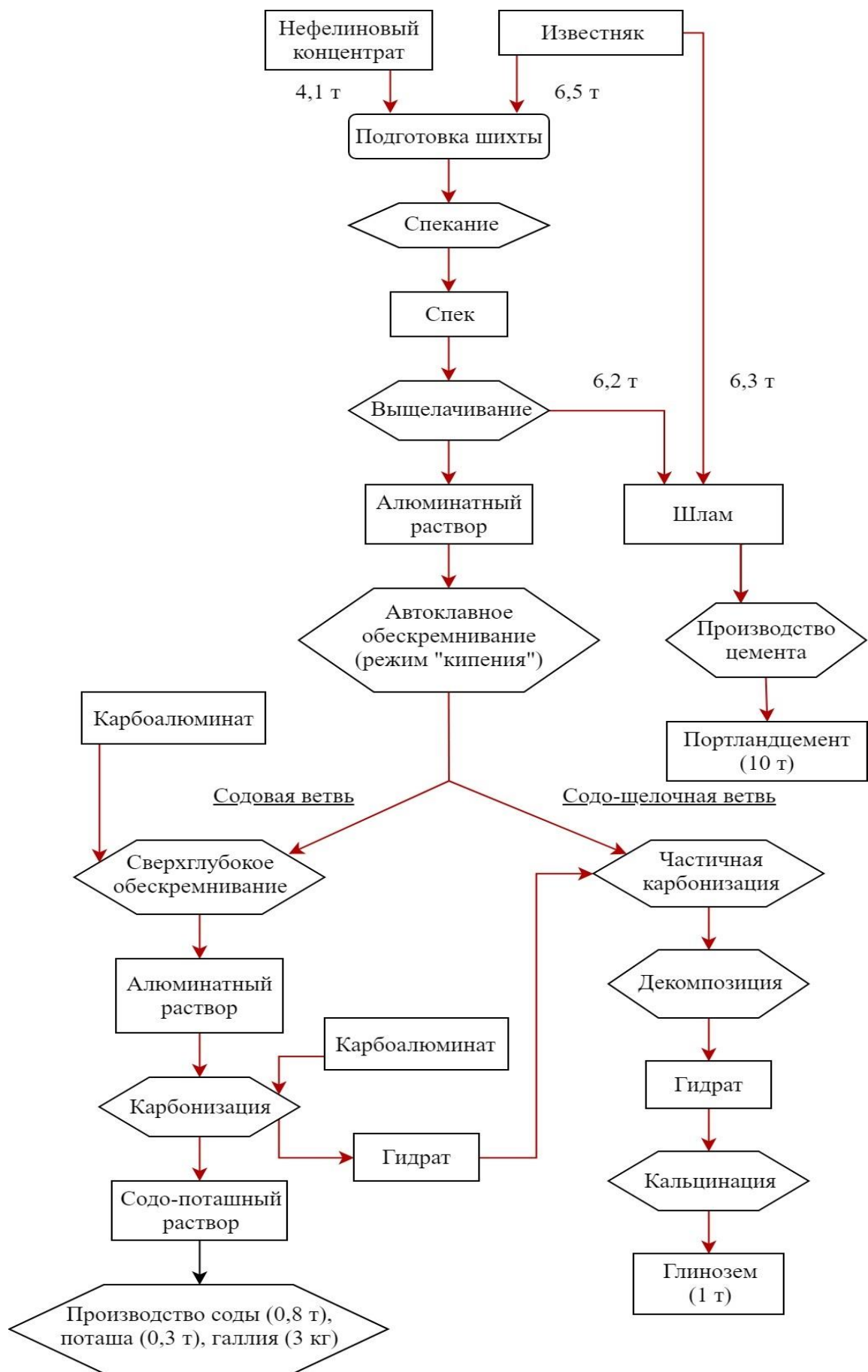


Рисунок 60 – Принципиальная технологическая схема переработки нефелинового сырья с указанием основных материальных потоков на 1 тонну глинозёма

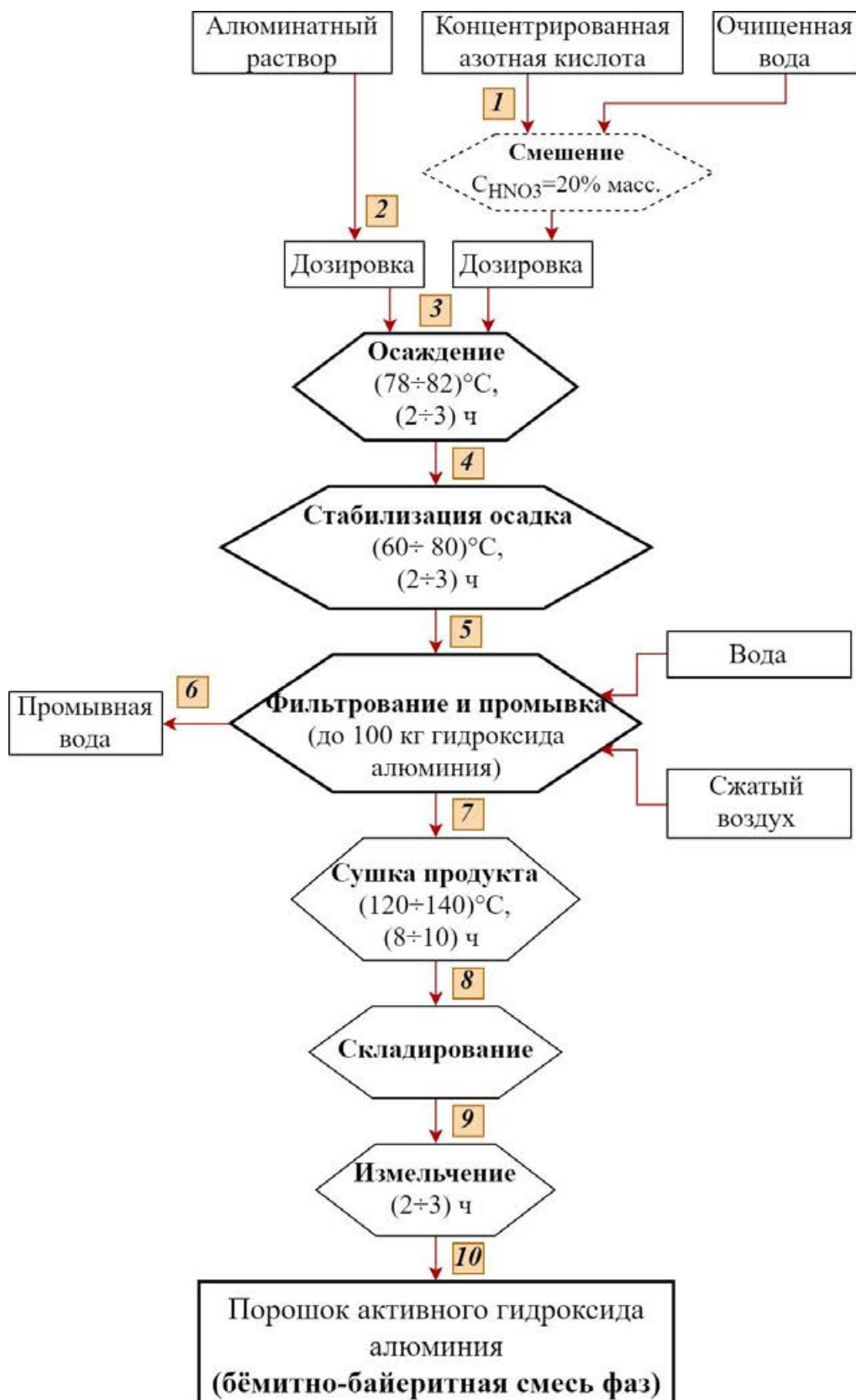


Рисунок 61 – Принципиальная схема получения бёмитного гидроксида алюминия с использованием алюминатного раствора переработки нефелинового концентрата после второй стадии обескремнивания

Технологическая схема предусматривает использование алюминатного раствора после второй стадии обескремнивания и приготовление 20 % масс. раствора азотной кислоты (поз. 1). Подачу растворов азотной кислоты и алюмината натрия (замеряемую ротаметрами) регулируют, поддерживая заданное значение рН по показаниям стационарного рН-метра. В схеме предусмотрены пневматические ротаметры типа РПД с автоматическим регулированием подачи растворов в зависимости от рН.

Осаждение гидроксида алюминия проводят при температуре 80 ± 2 °С в течение 2-3 часов в емкостном аппарате с «рубашкой», снабженной якорной мешалкой (поз. 3). Суспензия из аппарата подается на датчик рН метра центробежным насосом, обвязка которого позволяет во время проведения процесса осаждения интенсивно перемешивать суспензию циркуляцией. Значение рН суспензии держат в интервале 4,8-5,2.

По окончании времени осаждения осадок с маточным раствором перекачивают в аппарат стабилизации осадка, в котором идет вызревание (старение) осадка гидроксида алюминия в течение 2-3 часов при температуре 60-80 °С (поз. 4).

Созревший осадок гидроксида алюминия переносят на нутч-фильтр и тщательно промывают от оставшихся ионов маточного раствора. Отделенный от маточного раствора осадок, после накопления на фильтре свыше 100 кг, направляется на ленточную сушилку, где идет сушка продукта в течение 8-10 часов (поз. 7).

При проведении процесса сушки частицы гидроксида алюминия слипаются, образуя крупные куски, вследствие чего требуется дополнительная подготовительная операция. Полученные куски высушенного гидроксида алюминия выгружаются на противни (поз. 8) и направляются на размол, который производят в шаровых мельницах с использованием фарфоровых шаров (поз. 9). На выходе из шаровой мельницы получается тонкий порошок гидроксида алюминия бёмитной структуры с содержанием байерита и аморфной составляющей в количестве не более 10-15 % масс. (поз. 10).

Полученный гидроксид алюминия может является готовым товарным продуктом для любой катализаторной фабрики и пригодный для использования в качестве связующих при изготовлении формованных сорбентов или носителей.

При необходимости получения активного $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, полученный бёмитный гидроксид алюминия может быть направлен на существующий блок кальцинации.

4.2 Принципиальная схема получения цеолита А

Помимо получения бёмитного гидроксида алюминия, часть алюминатного раствора глиноземного производства может идти на получение цеолита типа А. Предлагаемая принципиальная технологическая схема получения цеолита типа А показана на рисунке 62.



Рисунок 62 – Принципиальная схема получения цеолита А с использованием алюминатного раствора переработки нефелинового концентрата после второй стадии обескремнивания

Технологическая схема предусматривает использование алюминатного раствора после второй стадии обескремнивания с его последующим упариванием до концентрации $\text{Al}_2\text{O}_3 = 100-120 \text{ г/дм}^3$ (поз. 1) и приготовление раствора силиката натрия за счет растворения силикат-глыбы в щелочном растворе. Также допускается использование готового технического раствора силиката натрия. Приготовленный раствор силиката натрия, с целью уменьшения вязкости и лучшей гомогенизации реакционной среды, необходимо разбавить

водой (поз. 2). При этом концентрация Na_2O в реакционной смеси не должна превышать 120 г/дм^3 во избежание образования содалита. Аллюминатный и силикатный растворы смешиваются между собой в соотношении $\text{NaAlO}_2 \div \text{Na}_2\text{SiO}_3 = 10 \div 2$ при концентрации SiO_2 в силикатном растворе 10 % масс. Кристаллизация цеолита идет в реакторе с мешалкой при температуре 95°C и времени 12-14 часов (поз. 4). Полученный цеолит отделяют от маточного раствора на фильтр-прессе (поз. 5), и промывают до значения $\text{pH} = 10-11$. Маточный раствор из реактора возвращается в начало процесса и смешивается с исходным аллюминатным раствором (поз. 6). Полученный осадок смешивается с водой, и суспензия направляется на распылительную сушилку (поз. 7). На выходе получаем сыпучий порошок цеолита типа А, который может быть использован как компонент для приготовления сорбентов или в качестве детергентной добавки к моющим средствам.

4.3 Принципиальная схема получения цеолита X

Предлагаемая принципиальная схема получения цеолита структурного типа X с использованием нефелинового концентрата, полученного из отходов переработки апатит-нефелиновых руд на примере патента 2683102 РФ «Способ переработки нефелинового концентрата» представлена на рисунке 63.

Нефелиновый концентрат с содержанием Al_2O_3 и SiO_2 равным 25 и 45 % масс. соответственно просеивают в классификаторе (поз. 1) и отбирают требуемую рабочую фракцию до 250 мкм. Крупную фракцию измельчают в шаровых мельницах (поз. 2), затем снова просеивают в классификаторе (поз. 1). Отобранный нефелиновый концентрат с размером частиц необходимой крупности (поз. 3) поступает в шнековый конвейер (поз. 4), куда также подается на смешение порошковый гидроксид натрия (поз. 5). Подготовленная равномерно смешанная шихта в соотношении нефелин : каустическая сода = 1,5:1, направляется в конвейерную печь, в которой идет нагрев шихты до 350°C в течение 2-2,5 часов (поз. 6). Термически активированная смесь поступает на измельчение (поз. 7) и затем в смеситель, куда также подается подготовленный (поз. 9-11) раствор силиката натрия с концентрацией диоксида кремния около 10-12 % масс. Полученная хорошо диспергированная реакционная смесь поступает в два реактора с мешалкой, работающих попеременно, где нагревается до температуры $95 \pm 5^\circ\text{C}$ и выдерживается в течение 24 часов (поз. 12).

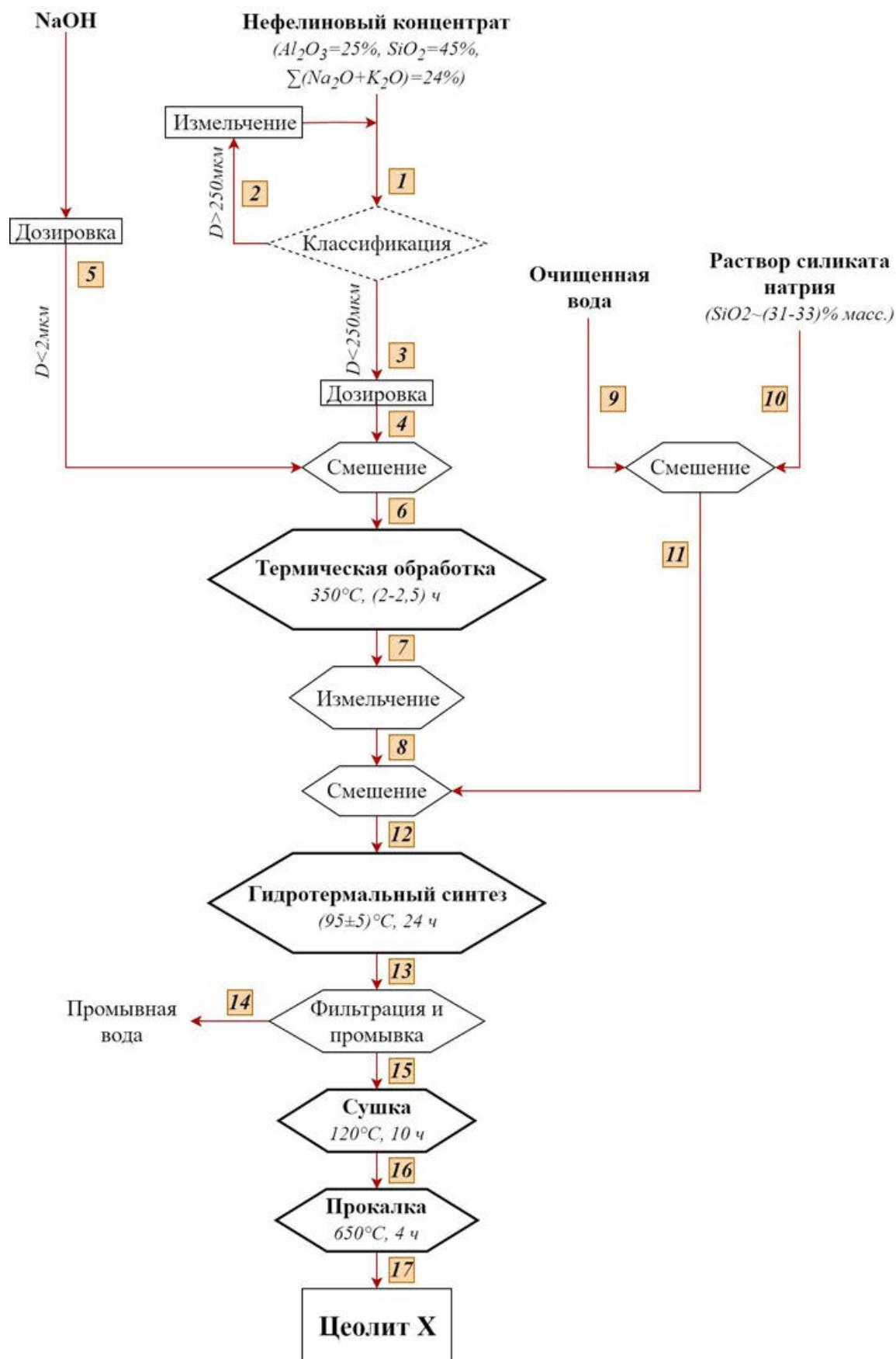


Рисунок 63 – Принципиальная схема получения цеолита А с использованием алюминатного раствора переработки нефелинового концентрата после второй стадии обескремнивания

Образовавшийся цеолит отделяют от маточного раствора в фильтр-прессе, где одновременно происходит отмывка избытка щелочи водой (поз. 13). Продукт кристаллизации направляется в барабанную сушилку, где он выдерживается до 10 часов при температуре 110-120 °С (поз. 15). Часть маточного раствора после отделения может быть направлена в смеситель и использована для разбавления раствора силиката натрия (поз. 8). Высушенный цеолит может быть предложен как готовый товарный продукт, либо быть сформован в гранулы сорбента с добавлением в качестве связующего каолиновой или бентонитовой глины в количестве 20 %.

Выводы к главе 4

На основе полученных экспериментальных данных показаны возможности получения бёмитного гидроксида алюминия и низкомодульных цеолитов типа А и Х (Глава 3):

1. Предложена схема получения бёмитного гидроксида алюминия в процессе переработки нефелинового сырья, включающая технологические стадии: выделения требуемых по объему потоков алюминатных растворов после второй стадии обескремнивания, стадию осаждения алюминатного раствора раствором 20 % масс. азотной кислоты при температуре 80 °С в течение 2 часов и интенсивном перемешивании, отделение и промывку осадка, его сушку и кальцинацию с получением конечных продуктов;

2. Предложена схема получения цеолита структурного типа А в процессе переработки нефелинового сырья, включающая технологические стадии: выделения требуемых по объему потоков алюминатных растворов после второй стадии обескремнивания, стадию осаждения алюминатного раствора раствором силиката натрия, отделение и промывку осадка, а также его сушку;

3. Предложена схема получения цеолита структурного типа Х, включающая термическую активацию нефелинового концентрата в присутствии каустической щелочи, и последующий синтез с приготовлением на его основе реакционной смеси в присутствии разбавленного раствора силиката натрия.

Заключение

1. Результаты исследований данной работы показали, что и низкоконцентрированные щелочные алюминатные растворы, как побочные, могут быть использованы для получения продукта – гидроксида алюминия – способом осаждения. Использовались разные виды осадителей (HNO_3 , CO_2 , $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$) и параметры осаждения – температура и pH среды. Из данных ДТА рассчитаны и оценены брутто-составы осажденных продуктов. Во всех случаях продукты представляют собой смеси фаз гидроксидов алюминия. При осаждении азотной кислотой получены байеритно-бёмитные составы, что подтвердило закономерность формирования этих фаз при осаждении алюминатных растворов по нитратному способу в промышленной технологии. Влияние температуры осаждения (20 °C и 80 °C) в этом случае проявляется лишь в разной степени окристаллизованности фаз при идентичных составах. При осадителях меньшей кислотной силы – CO_2 и $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ в низкоконцентрированном алюминатном растворе процесс осаждения сопровождается гидролизом, что приводит к образованию сложно идентифицированных фаз с нехарактерными значениями максимумов температур деструкции фаз, а именно байеритно-гиббситной фазы. Наличие содовой примеси в продуктах этого вида осаждения исключает их из ряда возможного использования в качестве связующих. Определенные ДТА-анализом фазы в полученных в данной работе продуктах согласуются с библиографическими и патентными сведениями за исключением возможности формирования фазы псевдобёмита при условиях осаждения, охваченных данной работой. Продукты осаждения азотной кислотой исследованного раствора – алюмината натрия низкой концентрации при наличии общего количества всех щелочных примесей (Na_2O , CaO и Rb_2O до 6-7%) могут быть использованы в качестве связующих при получении формованных сорбентов на основе Al_2O_3 .

2. Помимо осаждения кислотами были выполнены исследования по осаждению алюминатного раствора раствором силиката натрия. С использованием промышленного алюминатного раствора при соотношении компонентов $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0,13$ в исходной реакционной смеси и времени синтеза 12 часов был получен цеолит типа А, обладающий хорошей кристаллической структурой и высоким показателем водопоглощения – 191 мг/г (21,07 %). Гранулы, полученные на основе синтетического цеолита, проявляли хорошие поглощающие свойства по отношению к воде в водноорганических жидкостях. По результатам работы, модельная смесь бензол-вода была осушена с 0,150 до 0,003 % масс.

3. Результаты исследований также показали, что нефелиновый концентрат, полученный из отходов производства переработки апатит-нефелиновый руды, может быть использован для получения потенциально ценного продукта – цеолита. В работе использовался нефелиновый концентрат различной крупности при варьировании разных

параметров синтеза – температуры, времени синтеза и соотношения компонентов в реакционной смеси. Наилучший образец цеолита структурного типа X был получен при соотношении компонентов в реакционной смеси $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 4,8$; $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 2,0$; $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O} = 40$ при температуре $95\text{ }^\circ\text{C}$ и времени синтеза 24 часа. Он характеризуется высокой степенью кристалличности – 91 %.

Было исследовано распределение кислотно-основных центров на поверхности синтезированного и коммерческого цеолитов. Установлено, что на поверхности цеолитов присутствовали Льюисовские основные центры со значениями pK_a равными минус 4,4 и минус 0,3 и Бренстедовские кислотные центры со значениями pK_a равными: 2,5; 4,1 и 6,4. Рассчитанные функции кислотности поверхности Гаммета H_0 полученного цеолита из нефелинового концентрата и коммерческого цеолита X были близки и составили 4,8 и 5,0 соответственно. По причине схожего распределения кислотно-основных центров на поверхности исследуемых образцов можно предположить, что они будут проявлять аналогичные адсорбционные свойства.

4. На основе экспериментальных исследований в рамках существующей технологической схемы комплексной переработки нефелинового сырья были предложены технологические решения по получению:

- бёмитного гидроксида алюминия, пригодного в качестве связующего при производстве сорбентов и носителей катализаторов;
- цеолитов структурного типа A, пригодных для использования в качестве детергентной добавки к моющим средствам или как компонент гранулированных осушителей;
- цеолитов структурного типа X, пригодных в качестве компонентов сорбционных материалов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Черкасова М.В., Бричкин В.Н. Современные тенденции в переработке низкокачественного алюминиевого сырья и их влияние на развитие минерально-сырьевой базы производства глинозема. 2015. С. 172–180.
2. Алексеев А.И. Комплексная переработка апатит-нефелиновых руд на основе создания замкнутых технологических схем // Записки Горного института. 2015. С. 75–82.
3. Гершенкоп А.Ш., Хохуля М.С., Мухина Т.Н. Переработка техногенного сырья кольского полуострова. 2010. С. 4–8.
4. Матвеев В.А. Сернокислотные способы комплексной переработки нефелинсодержащего сырья // КНЦ РАН. Апатиты: КНЦ РАН, 2017. Т. 6, № 2. 155 с.
5. Павлов К.В. Особенности модернизации старопромышленных регионов. 2014. Т. 28, № 265. С. 11–24.
6. Aghazadeh V., Shayanfar S., Hassanpour P. Aluminum hydroxide crystallization from aluminate solution using carbon dioxide gas: effect of pH and seeding // Miner. Process. Extr. Metall. Taylor & Francis, 2019. Vol. 0, № 0. P. 1–7.
7. Равич Б.М. Комплексное использование сырья и отходов. М., 1988.
8. Сизяков В.М. Состояние, проблемы и перспективы развития способа комплексной переработки нефелинов // Записки Горного института. 2006. Т. 169. С. 16–22.
9. Троицкий И.А., Железнов В.А. Металлургия алюминия. Metallурги. М., 1977. 392 с.
10. Сизяков В.М. Кондиционирование состава известняково-нефелиновых шихт при использовании бесщелочных сырьевых добавок // Обогащение руд. 2017. № 1. С. 51–55.
11. Манвелян М.Г., Ханамирова А.А. Обескремнивание щелочных алюминатных растворов. 1972. 300 с.
12. Katsobashvili Y.R., Kurkova N.S., Unmut F.A. Preparation of active aluminum oxide by carbonation of aluminate solutions produced in the alumina industry // Chem. Technol. Fuels Oils. 1965. Vol. 1, № 4. P. 275–281.
13. Bauxite Uses – Global (source: Ramintech for 2010) [Electronic resource] // <https://ec.europa.eu/growth/tools-databases/eip-raw-materials/sites/rawmaterials/files/Bauxite%20-alumina%20- aluminium%20Presentation%20.pdf>.
14. Майер А.А. Способ переработки бокситов на глинозем: Патент РФ 2181695. 2002.
15. Lee S.O. et al. Precipitation of fine aluminium hydroxide from Bayer liquors // Hydrometallurgy. Elsevier B.V., 2009. Vol. 98, № 1–2. P. 156–161.
16. Дзисько В.А., Карнаухов А.П., Тарасова Д.В. Физико-химические основы синтеза окисных катализаторов. Наука. Новосибирск, 1978. 384 с.
17. Li Y. Precipitating sandy aluminium hydroxide from sodium aluminate solution by the

- neutralization of sodium bicarbonate // Hydrometallurgy. Elsevier B.V., 2009. Vol. 98, № 1–2. P. 52–57.
18. Panias D., Paspaliaris I. Boehmite Process – A New Approach in Alumina Production // World Metall. - ERZMETALL. 2003. Vol. 56, № 636876. P. 75–81.
 19. Волков В.М., Левин Б.В. Северо-западный проект // Chem. J. 2005. С. 22–28.
 20. Сизяков В.М. Химико-технологические закономерности процессов спекания щелочных алюмосиликатов и гидротермической переработки спеков // Записки Горного института. 2016. Т. 217. С. 102–112.
 21. Исмагилов З.Р., Шкрабина Р.А., Корябкина Н.А. Аллюмооксидные носители: производство, свойства и применение в каталитических процессах защиты окружающей среды. СО РАН. ГП. Новосибирск, 1998. Т. 50. 81 с.
 22. Поезд Н.П., Радченко Е.Д., Поезд Д.Ф. Производство активной окиси алюминия–носителя алюмоплатиновых катализаторов риформинга. ЦНИИТЭНефт. М., 1973. 71 с.
 23. Krestou A., Panias D. Alumina hydrate Precipitates in the system NaAl(OH)₄ (supersaturated)/HNO₃ // Eur. Metall. Conf. 2005. 2005. Vol. 4, № September. P. 3–17.
 24. Ачинский завод [Электронный ресурс] // <https://rusal.ru/about/27/>.
 25. Богословский алюминиевый завод [Электронный ресурс] // <https://rusal.ru/about/5/>.
 26. Логинова И.В., Шопперт А.А. Получение активного гидроксида алюминия и его использование для производства мелкодисперсного глинозема © 2014 // Металлургия цветных металлов. 2014. № 343. С. 34–38.
 27. Монин А.В. Синтез микро- и наночастиц оксида алюминия золь–гель методом // Вестник СПбГУ. 2010. № 4. С. 154–157.
 28. Nguetack M. et al. Preparation of alumina through a sol–gel process. Synthesis, characterization, thermal evolution and model of intermediate boehmite // Phys. Chem. Chem. Phys. 2003. Vol. 5, № 19. P. 4279–4289.
 29. Fleming H.L. Adsorption on aluminas - current applications. 1998. Vol. 120. P. 561–585.
 30. Dąbrowski A. Adsorption — from theory to practice // Adv. Colloid Interface Sci. 2001. Vol. 93, № 1–3. P. 135–224.
 31. Искольский И.И. Химия растворов алюминиевой промышленности. ОНТИ. 1937.
 32. Красий Б.В., Андрущенко Л.Н. Main Manuscript // Журнал прикладной химии. 1988. № 4. С. 752–757.
 33. Алюмохимия [Электронный ресурс] // <http://www.aluminas.ru/sectors/alchemistry/>. 2019. URL: <http://www.aluminas.ru/sectors/alchemistry/>.
 34. Васильев В.А. Дегидратация изомерных фенолэтанолов на алюмооксидных катализаторах. 2017. 149 с.

35. Колесников И.М. Катализ и производство катализаторов. “Техника”, М., 2004. 400 с.
36. Batista J., Kaucic V. The influence of preparation conditions on the properties of aluminium hydroxides // *Vestn. Slov. Kem. Drus.* 1988. Vol. 35. P. 117–139.
37. Iwaisako T. et al. Process for producing pseudo-boehmite: pat. US4120943A USA. U.S., 1978.
38. Sanchez M.G., Laine N.R. Process for preparing alumina: pat. US4154812A USA. U.S., 1979.
39. Block T.E., Scherzer J. Method of producing pseudoboehmites: pat. Patent US4313923A USA. U.S., 1982.
40. Kotanigawa T. et al. The influence of preparation methods on the pore structure of alumina // *Appl. Catal.* 1981. Vol. 1, № 3–4. P. 185–200.
41. Jiang Y.-F. et al. Insights into the polymorphic transformation mechanism of aluminum hydroxide during carbonation of potassium aluminate solution // *CrystEngComm.* 2018. Vol. 20, № 10. P. 1431–1442.
42. Ono T., Ohguchi Y., Togari O. Control of the pore structure of porous alumina // *Stud. Surf. Sci. Catal.* 1983.
43. George L.H., Herman S.B. Production of alumina: pat. US2871095A USA. USA, 1959.
44. George G.M. Hydroperoxy group-containing aluminum compound and method of making the same: pat. US4032623A USA. USA, 1977.
45. Lefrancois P.A. Alumina containing catalyst: pat. US2840529A USA. USA, 1958. Vol. 39.
46. Welling C.E. Method of preparing alumina and hydroforming catalyst thereon: pat. US4032623A USA. USA, 1976.
47. Brokman K., Bloch E., Krantblanner F. No Title: pat. 1036238 USA. Germany, 1959.
48. Ambaryan G.N. et al. Technology for High Pure Aluminum Oxide Production from Aluminum Scrap // *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.* 2017. Vol. 250, № 1. P. 012044.
49. Napier D., City P., City P. Process for producing colloidal-size particles of alumina monohydrate: pat. US3357791 USA. 1967.
50. Mole T., Jeffery E.A. *Organoaluminum Compounds.* Elsevier P. New York, 1972. 465 p.
51. Kas L.Z., Kh O., Kh E. Regulation of the physicochemical properties of thermally activated aluminum trihydrate. 2014. P. 90–94.
52. Perander L.M., Metson J.B., Klett C. Two Perspectives on the Evolution and Future of Alumina // *Light Met.* 2011. 2011. P. 151–155.
53. Wefers K., Misra C. *Oxides and Hydroxides of Aluminum* // *Alcoa Tech. Pap.* 1987. Vol. 19. P. 100.
54. Ingram-Jones V.J. et al. Dehydroxylation sequences of gibbsite and boehmite: study of differences between soak and flash calcination and of particle-size effects // *J. Mater. Chem.* 1996. Vol. 6, № 1. P. 73–79.

55. Whittington B., Ilievski D. Determination of the gibbsite dehydration reaction pathway at conditions relevant to Bayer refineries // *Chem. Eng. J.* 2004. Vol. 98, № 1–2. P. 89–97.
56. Yamada K. et al. Dehydration products of gibbsite by rotary kiln and fluid calciner // *Light Met.* 1984. P. 157–171.
57. Mishra C.R., Pani B.S. Manufacture of detergent grade zeolite-a from sodium aluminate liquor of alumina refinery , damanjodi : nalco ' s experience & success story *Zeolite-A.* 2007. P. 119–124.
58. Mishra C.R. Production of novel zeolite of type Na-P from sodium aluminate liquor spent liquor alumina trihydrate of NALCO'S alumina refinery, damanjodi, orissa, india: a unique material for detergent formulation // *Miner. Met. Mater. Soc.* 2012. P. 207–208.
59. Benito J.F. Process to obtain zeolite 4a starting from bauxite: pat. US005401487A USA. 1995. № 19.
60. Wood T.E. et al. *Handbook of Sol-Gel Science and Technology* // *Handbook of Sol-Gel Science and Technology* / ed. Klein L., Aparicio M., Jitianu A. Cham: Springer International Publishing, 2018. 2–18 p.
61. Baerlocher C., McCusker L.B., Olson D.H. *Pnma* // *Atlas of Zeolite Framework Types.* Elsevier, 2007. P. 94–95.
62. Breck D. *Zeolite Molecular Sieves. Structure, Chemistry and Use.* Wiley. New York, 1974. 768 p.
63. Gordina N.E. et al. Effect of ultrasound on the synthesis of low-modulus zeolites from a metakaolin // *Ultrason. Sonochem.* Elsevier B.V., 2016. Vol. 33. P. 210–219.
64. Барпер Р. Гидротермальная химия цеолитов. Мир. Москва, 1985. 424 с.
65. Sand L.B. *Molecular Sieves* // *London Soc. Of Chem. Ind.* 1968. P. 71–77.
66. Chester A.W., Derouane E.G. *Zeolite Chemistry and Catalysis* // *Zeolite Characterization and Catalysis: A Tutorial* / ed. Chester A.W., Derouane E.G. Dordrecht: Springer Netherlands, 2009. 1–358 p.
67. Бушуев Ю.Г. Компьютерное моделирование цеолитных материалов. Иваново, 2011.
68. Bushuev Y.G., Sastre G. Atomistic Simulation of Water Intrusion–Extrusion in ITQ-4 (IFR) and ZSM-22 (TON): The Role of Silanol Defects // *J. Phys. Chem. C.* 2011. Vol. 115, № 44. P. 21942–21953.
69. Garcia G. et al. Synthesis of zeolite Y from diatomite as silica source // *Microporous Mesoporous Mater.* 2016. Vol. 219. P. 29–37.
70. RIOS C., WILLIAMS C., FULLEN M. Nucleation and growth history of zeolite LTA synthesized from kaolinite by two different methods // *Appl. Clay Sci.* Elsevier B.V., 2009. Vol. 42, № 3–4. P. 446–454.

71. Querol X. et al. Synthesis of zeolites from coal fly ash: an overview // *Int. J. Coal Geol.* 2002. Vol. 50, № 1–4. P. 413–423.
72. Abdullahi T., Harun Z., Othman M.H.D. A review on sustainable synthesis of zeolite from kaolinite resources via hydrothermal process // *Adv. Powder Technol.* The Society of Powder Technology Japan, 2017. Vol. 28, № 8. P. 1827–1840.
73. Cundy C.S., Cox P.A. The hydrothermal synthesis of zeolites: Precursors, intermediates and reaction mechanism // *Microporous Mesoporous Mater.* 2005. Vol. 82, № 1–2. P. 1–78.
74. Milton R.M. US Patent 2882243. 1959.
75. LIU Z., WANG Y., XIE Z. Thoughts on the Future Development of Zeolitic Catalysts from an Industrial Point of View // *Chinese J. Catal.* Dalian Institute of Chemical Physics, the Chinese Academy of Sciences, 2012. Vol. 33, № 1. P. 22–38.
76. Wang Z., Yu J., Xu R. Needs and trends in rational synthesis of zeolitic materials // *Chem. Soc. Rev.* 2012. Vol. 41, № 5. P. 1729–1741.
77. Virta B.R.L. Zeolites // *U.S. Geol. Surv. Miner. Yearb.* 2000. P. 851–855.
78. Meor Y.M.S. et al. High Purity Alumina and Zeolite from Local Low Grade Kaolin // *Nat. Resour. Eng. Technol.* 2006. № July. P. 471–478.
79. Barrer R.M. Book Reviews // *Hydrothermal Chem. Zeolites.* 1982. P. 419–420.
80. Zaarour M. et al. Progress in zeolite synthesis promotes advanced applications // *Microporous Mesoporous Mater.* 2014. Vol. 189. P. 11–21.
81. Ji Y. et al. Zeolite Seeds: Third Type of Structure Directing Agents in the Synthesis of Zeolites // *Comments Inorg. Chem.* 2016. Vol. 36, № 1. P. 1–16.
82. Dufour J., González V., La Iglesia A. Optimization of 4A zeolite synthesis as recovery of wastes from aluminum finishing // *J. Environ. Sci. Heal. Part A.* 2001. Vol. 36, № 7. P. 1257–1269.
83. Обзор рынка синтетических цеолитов в СНГ. М., 2013. 91 с.
84. Farag I., Zhang J. Simulation of Synthetic Zeolites-4A and 5A Manufacturing for Green Processing // *Simulation.* 2012. Vol. 2, № 2. P. 188–195.
85. Mallapur V.P., Oubagaranadin J.U.K. A Brief Review on the Synthesis of Zeolites from Hazardous Wastes // *Trans. Indian Ceram. Soc.* 2017. Vol. 76, № 1. P. 1–13.
86. Wang H. et al. Synthetic zeolite from coal bottom ash and its application in cadmium and nickel removal from acidic wastewater // *Desalin. Water Treat.* 2016. Vol. 57, № 54. P. 26089–26100.
87. Font O. et al. Differential behaviour of combustion and gasification fly ash from Puertollano Power Plants (Spain) for the synthesis of zeolites and silica extraction // *J. Hazard. Mater.* 2009. Vol. 166, № 1. P. 94–102.

88. Panitchakarn P. et al. Synthesis of high-purity Na-A and Na-X zeolite from coal fly ash // *J. Air Waste Manag. Assoc.* 2014. Vol. 64, № 5. P. 586–596.
89. Nascimento M. et al. Thermodynamic Study of the Synthesis of Zeolites from Coal Ash and Its Use as Sorbents for Heavy Metals // *Ion Exchange Technologies. InTech*, 2012. P. 13.
90. Ferret L.S. et al. Zeolification of ashes obtained from the combustion of southern's Brazil Candiota coal // *Int. Ash Symp. Cent. Appl. Energy Res. Univ. Kentucky*. 1999.
91. Wang C. et al. Synthesis of zeolite X from low-grade bauxite // *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 2013. Vol. 88, № 7. P. 1350–1357.
92. Garshasbi V., Jahangiri M., Anbia M. Equilibrium CO₂ adsorption on zeolite 13X prepared from natural clays // *Appl. Surf. Sci.* 2017.
93. Su S., Ma H., Chuan X. Hydrothermal synthesis of zeolite A from K-feldspar and its crystallization mechanism // *Adv. Powder Technol. The Society of Powder Technology Japan*, 2016. Vol. 27, № 1. P. 139–144.
94. Gualtieri A.F. Synthesis of sodium zeolites from a natural halloysite // *Phys. Chem. Miner.* 2001. Vol. 28, № 10. P. 719–728.
95. Drag E.B. et al. Synthesis of A, X and Y Zeolites from Clay Minerals // *Studies in Surface Science and Catalysis*. 1985. Vol. 24, № C. P. 147–154.
96. Lounis Z., Djafri F., Bengueddach A.E.K. Seeding of activated clays for the synthesis of zeolite 4A | Ensemencement des argiles actives thermiquement pour la synthèse de la zeolithe 4A // *Ann. Chim. Sci. des Mater.* 2006.
97. Ruiz R. et al. Zeolitization of a bentonite and its application to the removal of ammonium ion from waste water // *Appl. Clay Sci.* 1997. Vol. 12, № 1–2. P. 73–83.
98. Zhu Y.L. et al. Synthesis of Zeolite 4A from Kaolin and Bauxite by Alkaline Fusion at Low Temperature // *Mater. Sci. Forum.* 2011. Vol. 685. P. 298–306.
99. Boukadir D., Bettahar N., Derriche Z. Etude de la synthèse des zeolites 4A et HS a partir de produits naturels // *Ann. Chim. Sci. des Matériaux*. 2002. Vol. 27, № 4. P. 1–13.
100. Belviso C. et al. A and X-type zeolites synthesised from kaolinite at low temperature // *Appl. Clay Sci.* 2013. P. 162–168.
101. Alaba P.A. Synthesis and characterization of sulfated hierarchical nanoporous faujasite zeolite for efficient transesterification of shea butter // *J. Clean. Prod.* 2017. Vol. 142. P. 1987–1993.
102. Lapidés I., Heller-Kallai L. Reactions of metakaolinite with NaOH and colloidal silica — Comparison of different samples (part 2) // *Appl. Clay Sci.* 2007. Vol. 35, № 1–2. P. 94–98.
103. Zhao Y. et al. Removal of ammonium ions from aqueous solutions using zeolite synthesized from red mud // *Desalin. Water Treat.* 2015. Vol. 57, № 10. P. 1–12.
104. Hosseini S.A. Optimization of Synthesis Conditions of Zeolite 4A from Nepheline Syenite.

2015. Vol. 1, № 2. P. 93–98.
105. Танабе К. Кислотно-основные свойства. Мир / ред. Топчиева К.В. М., 1973. 183 с.
 106. Сорочкина Е.А. Кислотно-основные свойства поверхности сферически гранулированных сорбентов на основе гидратированных оксидов циркония и алюминия // Вопросы химии и химической технологии. 2013. № 6. С. 102–104.
 107. Сычев М.М. Кислотно-основные характеристики поверхности твердых тел и управление свойствами материалов и композитов. Химиздат. СПб, 2016. 276 с.
 108. Ульянова Н.Ю. Синтез, исследование каталитической и биологической активности цеолитов со структурами Rho, Beta и паулингита, модифицированных наночастицами и кластерами серебра. Дисс. 2016. 139 с.
 109. Крешков А.П. Основы аналитической химии. Теоретические основы. Количественный анализ. “Химия.” 1976. 480 с.
 110. Заворотный В.Л., Калачева Н.А., Зайцев Н.К. Методические указания по курсу “Аналитическая химия” (хроматография). РГУ нефти. М., 2005. 34 с.
 111. Sato T. Thermal decomposition of aluminium hydroxides to aluminas // *Thermochim. Acta*. 1985. Vol. 1, № 88. P. 69–84.
 112. Figueiredo C.M.C. Preparation of aluminas from a basic aluminium carbonate // *Catal. Today*. 1989. Vol. 4, № 5. P. 433–442.
 113. Линсен Б.Г. Строение и свойства адсорбентов и катализаторов. Мир. М., 1973. 653 с.
 114. Трегубенко В.Ю. Влияние пептизации псевдобемита органическими кислотами на текстурные характеристики получаемых оксидов алюминия // *Журнал прикладной химии*. 2011. Т. 84, № 10–17.
 115. Травкина О.С. Синтез порошкообразных цеолитов типа LTA и FAU из каолина // *Вестник Башкирского университета*. 2011. Т. 16, № 4. С. 1170–1174.
 116. Rietveld H.M. A Profile Refinement Method for Nuclear and Magnetic Structures // *J. Appl. Cryst.* 1969. Vol. 2. P. 65–71.
 117. Li X., Deem M.W. Why zeolites have so few seven-membered rings // *J. Phys. Chem. C*. 2014. Vol. 118, № 29. P. 15835–15839.
 118. Койфман О.И., Светцов В.И., Ефремов А.М. Исследования и разработки в области нанотехнологий. ГОУ ВПО Ив / ред. Светцов В.И. Иваново, 2009. 168 с.
 119. Ильин А.П., Комаров Ю.М. Механохимический синтез наноразмерных материалов для производства катализаторов и сорбентов // *Исследования и разработки в области нанотехнологий*. 2000. Т. 6, № 7. С. 47.
 120. Дабижа О.Н., Хатькова А.Н., Дербенева Т.В. Влияние механоактивации на кислотно-основные свойства цеолитсодержащих пород Забайкальского края // *Ученые записки*

ЗабГГПУ. 2012. Т. 42, № 1. С. 175–182.

121. Breck D.W. Synthesis and Properties of Union Carbide Zeolites L, X and Y // Conf. Univ. London. 1967. P. 47–61.
122. Климов А.А., Ахметов А.Ф. Адсорбционная осушка бензола на цеолитсодержащих адсорбентах // Башкирский химический журнал. 2006. Т. 13, № 2. С. 26–28.
123. Федосеев Д.В. Синтез тонкодисперсного гидроксида и оксида алюминия при переработке нефелинового сырья. Дисс. СПб: Санкт-Петербургский горный университет, 2018. 190 с.