

На правах рукописи

Шайдулина Алина Азатовна



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

Специальность 05.17.01 – Технология
неорганических веществ

**Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук**

Санкт-Петербург – 2019

Работа выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Санкт-Петербургский горный университет».

Научный руководитель

доктор технических наук, профессор

Кондрашева Наталья Константиновна

Официальные оппоненты:

Лавренов Александр Валентинович

доктор химических наук, профессор, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук», заместитель директора по научной работе;

Ламберов Александр Адольфович

доктор технических наук, старший научный сотрудник, Химический институт им. А.М. Бутлерова федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Казанский (Приволжский) федеральный университет», заместитель директора по связям с промышленностью и коммерциализации.

Ведущая организация – Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)», г. Санкт-Петербург.

Защита состоится 06 ноября 2019 г. в 15 ч. на заседании диссертационного совета ГУ 212.224.15 Санкт-Петербургского Горного университета по адресу: 199106, 199106, г. Санкт-Петербург, 21-я линия, дом 2, ауд. № 1171а.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Горного университета и на сайте www.spmi.ru.

Автореферат разослан 06 сентября 2019 г.

УЧЕНЫЙ СЕКРЕТАРЬ
диссертационного совета



САЛТЫКОВА
Светлана Николаевна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

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 глины) 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 гидбсита (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 типа X

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 X (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. Алюминатный раствор глиноземного производства с концентрацией 85 г/л в пересчете на Al_2O_3 можно использовать как сырьё в синтезе цеолита структурного типа А, при этом концентрация диоксида кремния в кремнещелочном алюминатном 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 сырьё 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 современные стандартизированные физико-химические методы исследования: сканирующая электронная микроскопия (СЭМ), дериватографический анализ (ДТА), рентгенофазовый анализ (РФА) 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 алюминатного 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 «Научоёмкие 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).

Публикации.

По теме работы опубликовано 11 печатных труда, в том числе 3 статьи входят в перечень рецензируемых научных изданий, утвержденных ВАК и 1 статья цитируется международной базой SCOPUS. Получен 1 патент РФ.

Объем и структура работы. Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения и списка литературы. Содержит 113 страниц машинописного текста, 63 рисунка, 36 таблиц и список литературы из 123 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность темы, а именно получения бёмитного гидроксида алюминия и низкомодульных цеолитов типа А и X при переработке нефелинового сырья, поставлена цель и задачи диссертационной работы, отражены научная новизна и практическая значимость, а также сформулированы основные положения, выносимые на защиту.

В первой главе представлен анализ современной российской и зарубежной литературы по проблеме, изучаемой в данной диссертационной работе. Рассмотрена схема переработки нефелинового сырья, выполнен анализ существующих промышленных способов получения активного гидроксида алюминия для каталитической промышленности, а также рассмотрены варианты традиционного и нетрадиционного получения низкомодульных цеолитов, с использованием различных источников силикатного и алюмосиликатного сырья. Приведенный литературный обзор показал, что на сегодняшний день актуальным вопросом является рассмотрение нефелинового концентрата и алюминатного раствора, полученного на его основе, в качестве сырья для получения низкомодульных цеолитов и бёмитного гидроксида алюминия.

Во второй главе описаны объекты исследования. Даны характеристики всем используемым химическим реактивам и детально описаны современные стандартизированные методики по оценке качества продуктов, полученных на основе нефелинового концентрата и полупродуктов его переработки.

В третьей главе даны характеристики исследуемых сырьевых материалов и представлены результаты экспериментальной работы. В *разделе 1*

подробно описаны все характеристики используемого алюминатного раствора, полученного при переработке нефелинового сырья, и описаны результаты экспериментальных исследований по осаждению гидроксидов алюминия из данного низкоконцентрированного раствора с использованием осадителей различной кислотной силы. Алюминатный раствор содержал порядка 82 г/л Al_2O_3 и имел значение pH порядка 14. Плотность раствора составила 1,164 кг/дм³. Промышленный 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 $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ и ионами свободной щелочи.

Осаждение гидроксида алюминия в лабораторных условиях проводили в реакционной емкости объемом 600 см³ при постоянном перемешивании и контроле значений pH и температуры. Контроль значений pH и температуры осуществлялся с использованием автоматического контроллера NI 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 барботажом техническим CO_2 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. Осаждение всех гидроксидов алюминия велось при температурах от 20 до 80 °С. По истечении времени осаждения осадок подвергался старению в маточном растворе при температуре, соответствующей температуре осаждения. Полученный влажный осадок сушили в течении 10 часов при температуре 100 °С. Были получены три серии образцов А, В и С.

Параметры условий осаждения приведены в таблице 1. Полноту осаждения при использовании разной природы осадителей оценивали по содержанию Al^{3+} в маточных растворах. 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 .

На основе анализа результатов ДТА с расчетом потерь масс (ППП), соответствующих температурным пределам пиков отдельных фаз, получены брутто-составы осадков гидроксида алюминия (табл. 2).

При всех осаждениях присутствующие в исходном алюминатном растворе кислотные и щелочные примеси вовлекались в осадки гидроксидов алюминия (табл. 3).

Таблица 1 – Параметры осаждения гидроксидов алюминия из алюминатного раствора глиноземного производства

Индекс образца	Температура осаждения, °С	Значение pH		Время осажд., ч	Скор. пер., об/мин	Вр. старения, ч
		нач.	конеч			
1А	20	12-14	7	2	360	2
2А	80		5			
3В	20		10			
4В	50		10			
5В	80		9			
6С	80		11			

Таблица 2 – Брутто- составы фаз, осажденных образцов гидроксидов алюминия

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

Таблица 3 – Свойства осаждённых гидроксидов алюминия

Индекс образца	Влажность, % масс.	ППП, % масс.	Примеси в гидроксиде алюминия, % масс					
			SO ₃	SiO ₂	Cl ⁻	CaO	Ga ₂ O ₃	Rb ₂ O
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	-	-	-	-	-	-

Морфология образцов гидроксидов алюминия, полученных осаждением азотной кислотой (1А) и СО₂ (5В) (рис.1а и 1с), представлена в сравнении с образцом, осажденным азотной кислотой из концентрированного раствора алюмината, не содержащего избытка щелочи (рис. 1б).

Отдельные частицы на снимках всех трех образцов представляют собой похожие округлые формы, которые являются агломератами первичных осажденных частиц, образованными при уплотнении осадков и дегидратации физически связанной воды в процессе сушки. Большая степень окристаллизованности осадка приводит к меньшему размеру вторичных частиц гидроксида (2-3 мкм), что и наблюдается у хорошо окристаллизованного гидроксида алюминия, полученного в промышленных условиях (рис 1, б), относительно образцов, осажденных из раствора алюмината низкой концентрации (от 4 до 20 мкм).

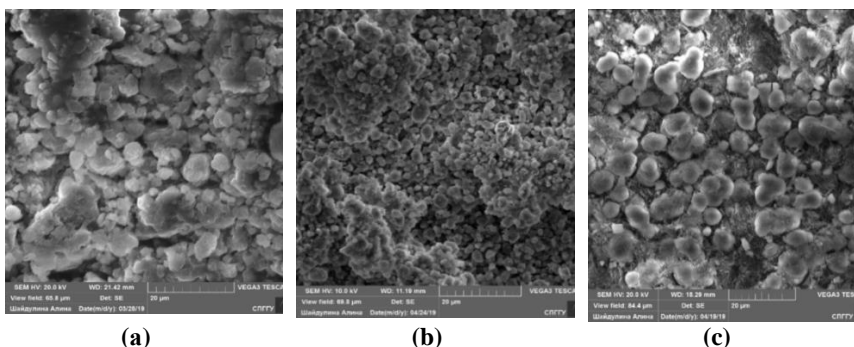


Рисунок 1 – Снимки электронного микроскопа Tescan Vega 3Sem: а – образец 1А; б – коммерческий гидроксид алюминия, осажденный азотной кислотой при $T=50^{\circ}\text{C}$; с – образец 5В

Анализ размера частиц, осажденных образцов гидроксидов подтвердил результат морфологических исследований. Если у образцов, осажденных HNO_3 и CO_2 (2А, 4В, 5В) 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.

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. Пептизированные азотной кислотой порошки образцов 1А и 2А показали хорошую формуемость, а прокаленные при 700°C экструдаты диаметром 5 мм показали хорошие текстурные свойства. Образец С также, как и образцы А, был способен к пластификации и экструзионному методу формовки с использованием в качестве пептизирующего агента HNO_3 (табл. 4).

Таблица 4 – Характеристики сформованного активного оксида алюминия

Индекс образца	Осадитель	Пептизирующий агент	ПЭК, г/г Al_2O_3	Температура прокаливания, $^{\circ}\text{C}$	$S_{\text{уд.}}$, $\text{м}^2/\text{г}$	Объем пор, $\text{см}^3/\text{г}$
1А	HNO_3	HNO_3	0,02	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		HNO_3				
5В		$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$				
6С	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3$	HNO_3	0,02	700	134	0,68

Образцы сформованных и прокаленных сорбентов, полученных на основе осажденных гидроксидов алюминия, представлены на рисунке 2.

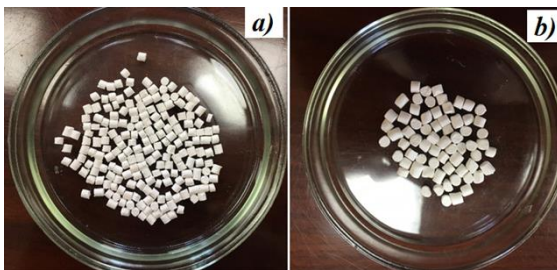


Рисунок 2 – Сформованные и прокаленные при 700 °С гранулы сорбентов, полученные из осажденных гидроксидов алюминия: а – 1А; б – 6С

В разделе 2 исследовалась возможность получения низкомолекулярного цеолита типа X с использованием Кольского нефелинового концентрата. В работе использовался Кольский нефелиновый концентрат с крупностью частиц не более 250 мкм. Химический состав исходного нефелинового концентрата представлен в таблице 5.

Таблица 5 – 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	1,58

Из таблицы видно, что SiO₂ и Al₂O₃ являются основными компонентами нефелинового концентрата. Общее количество всех щелочных примесей в сырье (Na₂O, K₂O CaO и Rb₂O) составляет 24,98 % масс. Основной нежелательной примесью в нефелиновом концентрате является 4,02 % масс. Fe₂O₃. В похожих работах по получению цеолитов с использованием природного минерального сырья было использовано сырье с содержанием железа до 3,5 % масс., в связи с чем в данной работе исходный нефелиновый концентрат также не подвергался дополнительной обработке с целью извлечения примесей железа.

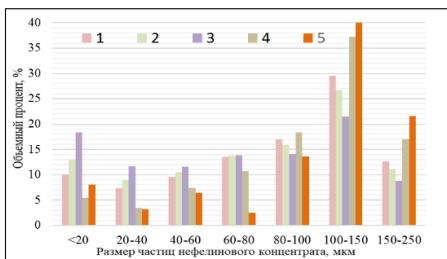


Рисунок 3 – Распределение частиц нефелинового концентрата по размеру:

1 - время измельчения 3 мин., 350 об/мин; 2 - время измельчения 5 мин., 350 об/мин; 3 - время измельчения 15 мин., 350 об/мин 4 - время измельчения 3 мин., 200 об/мин; 5 – исходный нефелиновый концентрат

Подготовительной операцией для исходного нефелинового концентрата перед синтезом было его измельчение в шаровой мельнице.

Измельчение нефелинового концентрата проводилось с целью увеличения площади контакта его с NaOH. Кружность частиц исходного нефелинового концентрата не превышала 250 мкм. Наибольшее количество частиц (40% об.) находилось в диапазоне от 98 до 150 мкм. После измельчения количество частиц данного размера было снижено до 20 %, и увеличено количество частиц размером от 20 до 80 мкм (рис.3).

Для повышения реакционной способности, в опытах серии А, была проведена активация нефелинового концентрата в присутствии NaOH в атмосфере воздуха при температуре 350 °С в течении 2 часов.

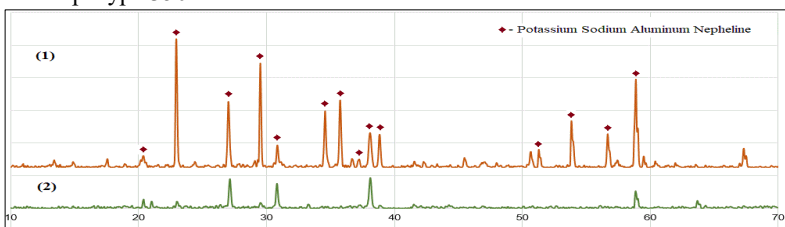


Рисунок 4 – РФА: 1- исходный нефелинового концентрата; 2 - порошок нефелинового концентрата после активации NaOH

После активации нефелинового концентрата на рентгенограмме исчезают основные острые пики нефелина (рис. 4), с образованием аморфизированного алюмосиликата (AS) с более высокой химической активностью. Морфологические исследования подтверждают данные РФА-анализа. На рисунке 5.а видны четкие кристаллы нефелина, которые разрушаются при термической активации в присутствии щелочи (рис. 5.б и 5.с.)

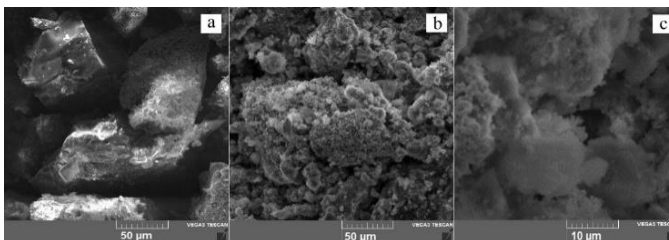


Рисунок 5 – СЭМ: а - необработанный нефелиновый концентрат; б и с - нефелиновый концентрат после термической обработки в присутствии NaOH

В работе были получены три серии образцов:

Образцы серии А. Для опыта бралась навеска нефелинового концентрата, которая смешивалась с каустической содой в заданном соотношении. Смесь выдерживали в печи при температуре 350 °С, затем помещали в реактор, куда также добавлялись подготовленный раствор силиката натрия и дистиллированная вода. Загрузка компонентов, температура и время синтеза указаны в таблице 6.

Таблица 6 – Параметры синтеза цеолитов с использованием измельченного Кольского нефелинового концентрата (серия А)

Номер опыта	Соотношение компонентов в реакционной смеси			Температура синтеза, °С	Время 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	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

Образцы серии В. Для опыта бралась навеска нефелинового концентрата, которую выдерживали в печи при температуре 350 °С, затем

помещали в реактор, куда также добавлялись подготовленный раствор силиката натрия и дистиллированная вода. Расчет загрузки компонентов проводился исходя из 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 $95\text{ }^\circ\text{C}$ и время синтеза 24 часа.

Образцы серии С. Для опыта бралась навеска нефелинового концентрата, которую помещали в реактор, куда также добавлялись подготовленный раствор силиката натрия и дистиллированная вода. Расчет загрузки компонентов соответствовал опыту В.

В результате проведенных экспериментов серии А были установлены приемлемые параметры синтеза, при которых полученные осадки соответствовали монофазе цеолита X. Рентгенограммы полученных осадков сопоставлялись с рентгенограммой коммерческого цеолита X (рис. 6.а). Степень кристалличности образцов полученных цеолитов определяли по отношению к эталонному образцу. Результаты рентгенофазового анализа и рассчитанная степень кристалличности представлены в таблице 7.

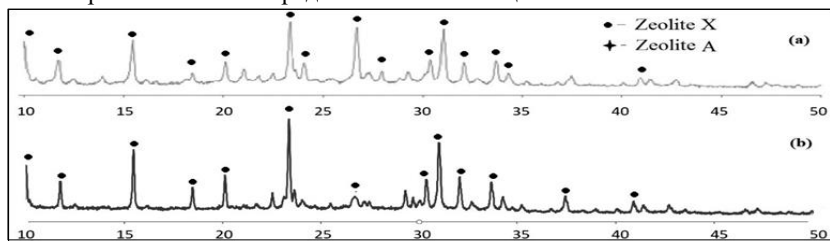


Рисунок 6 – РФА образцов: (а) – коммерческий цеолит X; цеолит X полученный из нефелинового концентрата (серия А, опыт 2)

Таблица 7 – Результаты рентгенофазового анализа и степень кристалличности цеолитов, полученных на основе нефелинового концентрата

Номер опыта	Фазовый состав		Степень кристалличности, %
	Основа	Примеси	
1	X + A + нефелин + аморфная фаза		–
2	X		91
3	X + A	Аморфная фаза	16
4	X + A	Аморфная фаза	61
5	X + A	Аморфная фаза	42
6	A	X	–
7	X		63
8	X + A		61
9	X + A+ аморфная фаза		35
10	X	A	75

Лучший образец цеолита был получен в опыте 2, серии А. Данный образец обладал высокой фазовой чистотой и кристалличностью порядка 91%. На рис. 7 представлены данные (СЭМ) образцов цеолитов серии А, полученных с использованием нефелинового концентрата при температуре 95 °С и времени синтеза 12 и 24 часа. Данные представлены в сравнении с образцом цеолита типа NaX, полученным из высококремнистого боксита. Из анализа ясно, что время реакции существенно влияет на кристалличность синтезированного цеолита.

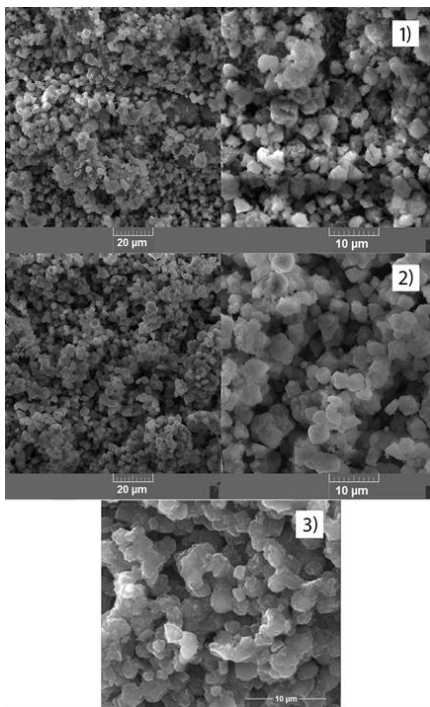


Рисунок 7 – СЭМ: 1 – цеолит X (время синтеза 12 часов, $T = 95\text{ }^{\circ}\text{C}$); 2 – цеолит X (время синтеза 24 часа, $T = 95\text{ }^{\circ}\text{C}$); 3 – цеолит NaX полученный на основе низкокачественного боксита

На рисунке 7.1 при времени синтеза 12 часов в образце уже присутствуют отдельные сформированные кристаллы, однако образованные частицы еще не представляют собой четко сформированных октаэдрических кристаллов, как это было приведено в ранее полученных работах¹ (рис. 7.3). Схожая форма кристаллов наблюдается в образце, полученном при выдерживании реакционной смеси в течение 24 часов (рис. 7.2). Морфологические исследования образцов серии В (рис. 8) и серии С показали, что в образцах с использованием только термически активированного без использования NaOH и исходного нефелинового концентрата не идет формирование цеолита.

Как видно, образец серии В представляет собой крупные глобулы (до 100 мкм) алумосиликата. На основании этих данных можно сделать вывод, что активация нефелинового концентрата при повышенной температуре (более 350 °С) в присутствии щелочи

¹ Wang, C. Synthesis of zeolite X from low-grade bauxite. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*. 2013, 7, 1350-1357.

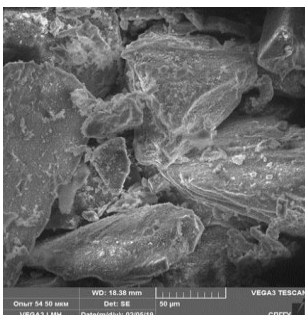


Рисунок 8 – СЭМ образца серии В

является обязательной с целью получения цеолита типа X. Полученные образцы опытов 2 и 10 (серия А) имели кремниевый модуль 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 *разделе 3* исследовалась возможность получения низкомолекулярного цеолита типа А путем осаждения низкоконцентрированного алюминатного раствора, характеристики которого были представлены в *разделе 1*. Экспериментальные исследования синтеза цеолита проводились в соответствии со схемой постановки эксперимента, которая представлена на рисунке 9. Итоговые результаты всех опытов по получению цеолита структурного типа А из алюминатного раствора глиноземного производства представлены в табл. 8, а химический состав наиболее хорошо окристаллизованных образцов в табл. 9.

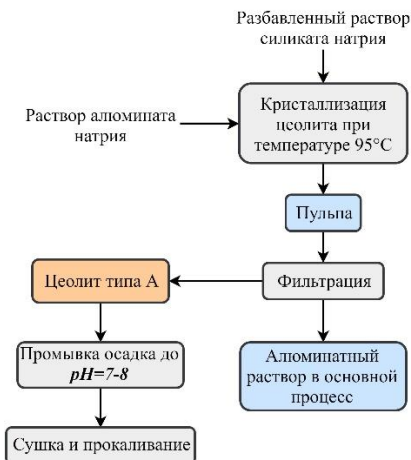


Рисунок 9 – Схема проведения эксперимента получения цеолита типа А с использованием алюминатного раствора глиноземного производства

Из опытов было установлено, что для получения цеолита типа А высокой степени кристалличности с использованием щелочного низкоконцентрированного раствора глиноземного производства необходимо добавление раствора силиката натрия до достижения концентрации диоксида кремния в реакционной смеси порядка 9,2 г/л. Реакционную смесь рекомендовано выдерживать в закрытой системе в течение 12-14 часов при температуре 95 °С. Повышение концентрации SiO₂ при низкой концентрации алюминатного раствора и в присутствии всех примесей приводит к получению аморфизированного осадка.

Таблица 8 – Параметры синтеза и результаты РФА образцов

Номер опыта	Параметры синтеза				Фазовый состав	
	[SiO ₂] г/л	SiO ₂ /Al ₂ O ₃	Время синтеза ч	T _c , °C	Основа	Примеси
	1	3,1	0,04	10	95	Na ₁₂ Al ₁₂ Si ₁₁₂ O ₄₈₈ *27 H ₂ O + 1,08Na ₂ O*Al ₂ O ₃ *1,68SiO ₂ *1,8H ₂ O+ Na _{5,7} Al _{5,7} Si _{10,3} O ₃₂ *12 H ₂ O Преобладает аморфная фаза (АФ)
2	6,2	0,09	8	Цеолит А		АФ
3	6,2	0,09	10	Цеолит А		АФ
4	6,2	0,09	12	Цеолит А		АФ
5	18,5	0,25	12	АФ		
6	30,8	0,25	14	АФ		
7	9,2	0,13	14	Цеолит А		АФ
8	9,2	0,13	16	Цеолит А		АФ

Кремниевый модель полученный цеолитов составляет 2,3. Полученный цеолит характеризуется величиной влагопоглощения равной 191 мг/г и проявляет хорошие избирательно-сорбционные свойства по отношению к водноорганическим системам.

В четвертой главе на основе полученных экспериментальных данных возможности получения бёмитного гидроксида алюминия и низкомолекулярных цеолитов (Глава 3):

1. Предложена схема получения бёмитного гидроксида алюминия в рамках существующей технологической схемы комплексной переработки нефелинового сырья, включающая выделение требуемых по объему потоков алюминатных растворов, стадию осаждения алюминатного раствора раствором 20 % масс. азотной кислоты при температуре 80 °C в течение 2 часов и интенсивном перемешивании, отделение и промывку осадка, его сушку с получением конечных продуктов;

2. Предложена схема получения цеолита структурного типа А в рамках существующей технологической схемы комплексной переработки нефелинового сырья, включающая выделение требуемых по объему потоков алюминатных растворов, 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-гипбситной 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. На основе алюминатного раствора глиноземного производства при мольном соотношении компонентов $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, равным 0,13, и выдерживании реакционной смеси в течение 12 часов при температуре 95 °C был получен хорошоокристаллизованный цеолит типа А, обладающий высоким показателем водопоглощения равным порядка 21%. В работе была проведена осушка органических жидкостей на полученных гранулах синтезированного цеолитах типа А. По результатам работы смесь бензол-вода осушилась с 0,150% до 0,003% масс. Сорбенты, полученные на основе синтезированных цеолитов типа А, проявили высокую сорбционную способность по отношению к воде в системе бензол-вода, соизмеримую с уровнем промышленных сорбентов.

3. Результаты исследований также показали, что и нефелиновый концентрат, полученный из отходов производства переработки апатит-нефелиновой 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 достигнут 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 и времени синтеза $95\text{ }^\circ\text{C}$ и 24 часа соответственно, характеризующийся высокой степенью кристалличности 91 %.

Было исследовано распределение кислотно-основных центров на поверхности полученного цеолита и промышленного коммерческого цеолита типа X (ТУ 2163-003-21742510-2004). На поверхности цеолитов присутствуют 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. Функция кислотности поверхности Гаммета – H_0 синтезированных цеолита X и коммерческого цеолита NaX марки А составляет 4,8 и 5,0 соответственно. По причине схожей картины распределения на поверхности цеолитов кислотно-основных центров можно предположить, что цеолит, полученный из нефелинового концентрата, будет проявлять аналогичные свойства, в том числе и адсорбционные.

4. На основе экспериментальных исследований в рамках действующей технологической схемы переработки нефелинового сырья на глиноземных предприятиях были предложены следующие технологические решения по получению:

- бёмитного гидроксида алюминия, пригодного в качестве связующего при производстве сорбентов и носителей катализаторов;
- цеолитов структурного типа А, 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 основных работ, опубликованных по теме диссертации Статьи ВАК

1. Шайдулина А.А. Изучение свойств отечественных цеолитосодержащих катализаторов крекинга / А.А. Шайдулина, Н.К. Кондрашева, Э.Ю. Георгиева // Известия Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета). 2017. №. 38. С. 64-68.
2. Шайдулина А.А. Алуминатный раствор глиноземного производства в синтезе цеолита типа LTA / А.А. Шайдулина, Н.К. Кондрашева // Известия Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета). 2018. №. 42. С. 49-53.
3. Шайдулина А.А. Нефелиновый концентрат в синтезе низкомолекулярных цеолитов / А.А. Шайдулина, Н.К. Кондрашева, Д.О. Кондрашев,

Н.А. Ершова, В.В. Васильев // Известия Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета). 2019. №. 48. С. 96-100.

Статья SCOPUS

4. Sheidulina A.A. The nepheline concentrate in synthesis of NaX-type zeolites / N.K. Kondrasheva, A.A. Shaidulina, D.O. Kondrashev, E.Y. Georgieva, V.V. Vasil'ev // Innovation-Based Development of the Mineral Resources Sector: Challenges and Prospects: Proceedings of the 11th Russian-German Raw Materials Conference. Potsdam, Germany. 2018. P. 407-412.

Патент

5. Патент 2683102 РФ Способ переработки нефелинового концентрата / Н.К. Кондрашева, А.А. Шайдулина, Д.О. Кондрашев, В.В. Васильев - № 2018120642 Заяв. 04.06.2018; Оpubл. 26.03.2019, Бюл. № 9

Прочие публикации

6. Шайдулина А.А. Возможность получения цеолитсодержащих катализаторов из глиноземсодержащего сырья / А.А. Шайдулина, Н.К. Кондрашева, Дубовиков О.А. // Нефть и газ: сб. тезисов 70-ой международной молодежной научной конф. – СПб.: РГУ нефти и газа (НИУ), 2016. С. 219.

7. Komplexe Verarbeitung von aluminiumhaltigen Rohstoff mit der Erzeugung von Katalysatoren / Scheidulina A.A., Kondraschewa N.K. // Scientific Reports on Resource Issues 2016 – Freiberg. 2016. Vol.1. P. 293-297.

8. Шайдулина А.А. Перспектива получения цеолитов из алюминатных растворов глиноземного производства / А.А. Шайдулина, Н.К. Кондрашева, А.А. Баранова // Научные технологии функциональных материалов: сб. тезисов докладов III международной научно-технической конференции. – СПб.: СПГИКиТ, 2016. С. 22-23.

9. Кондрашева Н.К. Цеолиты в структуре современных катализаторов крекинга / Н.К. Кондрашева, А.А. Шайдулина., Н.А. Ершова Н.А // Инновационные процессы в химии, нефтехимии и нефтепереработке: сб. трудов международной научной конф. СПб. 2017. С. 46-47.

10. Шайдулина А.А. Получение цеолита NaA из алюминатного раствора глиноземного производства / А.А. Шайдулина, Э.Ю. Георгиева, Н.А. Ершова // сб. трудов XXI Международного симпозиума имени академика М.А. Усова студентов и молодых ученых, посвященного 130-летию со дня рождения профессора М.И. Кучина. – Томск.: НИТПУ, 2017. Т.2. С. 435-437.

11. Шайдулина А.А. Синтез порошкообразного цеолита типа LTA с использованием кремнщелочного алюминатного раствора переработки нефелинового концентрата / А.А. Шайдулина, Н.К. Кондрашева, Э.Ю. Георгиева, Н.А. Ершова // Химия и материаловедение: сб. трудов Кольского НЦ РАН. – Апатиты.: КНЦ РАН, 2018. Т.9. №2. С. 374-377.