

5. НАНОХИМИЯ

УДК 661.183.6

Краткое сообщение

СИНТЕЗ АЛЮМОСИЛИКАТНЫХ ЦЕОЛИТОВ В УСЛОВИЯХ ГЛИНОЗЕМНОГО ПРОИЗВОДСТВА

С.А. Бибанаева

ФГБУН «Институт химии твердого тела Уральского отделения РАН»

620990, Россия, Екатеринбург, ГСП, ул. Первомайская, 91

bibanaeva@mail.ru

DOI: 10.26456/pcascnn/2022.14.747

Аннотация: Работа посвящена изучению возможности получения синтетических алюмосиликатных цеолитов натрия и кальция из оборотных растворов глиноземного производства гидрощелочным способом. Изучен химический качественный и количественный состав, морфология цеолитов, полученных в условиях высокотемпературного автоклавного выщелачивания. Проведены рентгенофазовые исследования, направленные на определение состава и структуры полученных алюмосиликатных цеолитов. Показана перспективность метода автоклавного синтеза синтетических цеолитов с высоким выходом конечного продукта с размером частиц не более 5 мкм. Установлено, что способ позволяет осуществить производство цеолитов параллельно технологической схеме переработки бокситов на глиноземном заводе, при этом минимально утяжеляя производственный процесс. Полученный алюмосиликатный цеолит обладает широким спектром применения в различных отраслях. По результатам исследований было подано 2 заявки на получение патентов на изобретение.

Ключевые слова: оборотный раствор, цеолит, алюмосиликат кальция, переработка, оксид кальция, глиноземное производство.

1. Введение

Цеолиты – большая группа микропористых кристаллических алюмосиликатов, трехмерный каркас которых пронизан полостями и каналами наноразмеров. Растущий спрос на материалы с высокоспецифическими химическими и физическими свойствами, какими являются цеолиты, вдохновляет исследователей на разработку новых цеолитных материалов и более глубокое исследование уже известных. Благодаря своим уникальным свойствам, цеолиты нашли множество применений в различных отраслях производства. Годовой оборот на мировом рынке составляет несколько миллионов тонн. Наиболее широко цеолиты используются в газонефтехимии, ионном обмене (очистка и умягчение воды), адсорбции и разделении паров и газов и удалении примесей (в частности, вредных и экологически опасных) из газов и растворов. Помимо этого цеолиты находят все более широкое применение в сельском хозяйстве, животноводстве, бумажной промышленности и строительстве.

Известно более 40 минеральных видов природных цеолитов. Природные цеолиты широко используются в промышленности и сельском

хозяйстве. Однако они отличаются большим количеством примесей и являются плохими адсорбентами.

Синтетические цеолиты, в отличие от природных, более однородны по составу и строению, содержат меньше примесей, характеризуются мелкокристаллической структурой частиц, и, в связи с указанными преимуществами, имеют более широкое практическое применение. Новые наукоёмкие технологии их получения, учитывающие специфику исходного сырья, позволяют варьировать в широких пределах свойства целевых продуктов и тем самым обеспечивают высокое качество композиционных материалов различного назначения на основе синтетических цеолитов.

На сегодняшний день известно более 100 видов синтетических цеолитов с различными уникальными свойствами, применяемыми в узкоспецифических отраслях промышленности [1,2].

Так, например, компанией NALCO разработана технология производства цеолита NaA , применяемого в качестве детергентной добавки к моющим средствам [3]. На основе промышленного оборотного раствора глиноземного производства получен, цеолит типа фожазита, используемый в качестве адсорбента [4]. При получении сжиженного природного газа используется традиционный процесс адсорбционной осушки газа с применением молекулярных сит [5].

В мире ежегодно образуется более 25 млрд. т. твёрдых промышленных отходов. Из этого количества почти третья часть (более 7 млрд. т.) приходится на Россию [6]. Большая часть (70...80 %) всей массы этих отходов включает некондиционные полезные ископаемые, вскрышные и вмещающие породы, отходы обоганительного, химического и металлургического производств, энергетического хозяйства [7, 8]. Очевидно, что сырьевая база для получения синтетических цеолитов практически не ограничена, поскольку кальций- и кремнийсодержащие вещества широко распространены в природе и содержатся в разнообразных техногенных отходах [9, 10, 11]. В случае промышленного производства силикатов кальция из техногенного или вторичного кальций- и кремнийсодержащего сырья возможно сокращение количества промышленных отходов ряда производств.

Получение цеолитов с использованием алюминатных растворов глиноземного производства является одним из перспективных направлений синтеза цеолитов промышленным способом, а также расширения номенклатуры производства глиноземного завода.

В работе представлены результаты исследования по изучению возможности синтеза алюмосиликатных цеолитов натрия и кальция в условиях промышленного производства глинозема.

2. Материалы и методы

Для эксперимента применяли оборотный раствор глиноземного производства состава: Al_2O_3 – 120 г/л, Na_2O – 300 г/л, жидкое натриевое стекло, кристаллический порошок оксида кальция и автоклавную установку Parag 4560. Автоклавную обработку проводили при температуре 170-250°C, давлении 27 атм. в течение 2-6 часов при перемешивании со скоростью 100 об/мин. По окончании фильтрат и твердый осадок разделяли центрифугированием и анализировали различными физико-химическими методами.

Полученные продукты взаимодействия исследовались различными физико-химическими методами:

– определение фазового состава – рентгенофазовый анализ (Shimadzu XRD 700);

– исследование морфологии – сканирующая электронная микроскопия на микроскопе JEOL JSM 6390 LA (коэффициент увеличения от $\times 5$ до $\times 300000$, разрешающая способность 3,0 нм при 30 кВ);

– подтверждение соответствия состава образцов заданной стехиометрии – энергодисперсионный рентгеновский анализ с использованием анализатора EX-23010BU;

– химический количественный анализ растворов - масс-спектрометр с индуктивно связанной плазмой (Spectromass 2000).

– измерение термодинамических характеристик - синхронный термический анализ STA 449 F3 Jupiter совместно с масс-спектрометром QMS 403 Aeolos Quadro (NETZSCH) в алундовых тиглях в интервале температур 30 ÷ 1400°C со скоростью нагрева 10°C/мин.

3. Результаты и обсуждение

Синтез цеолитов проводили при различных условиях (см. Таблицу 1). Видно, что наибольший выход цеолита 63,45 г достигается при $T = 170^\circ\text{C}$, дозировке оксида кальция 20 г, дозировке жидкого стекла 30 г, время синтеза 2 ч (опыт № 3), при этом, в эти условия достигается самое полное извлечение кремния из раствора. При увеличении времени синтеза до 6 ч в тех же условиях (опыт № 4) показатели выхода цеолита снижаются, остается высокое содержание кремния в растворе. При увеличении температуры процесса до 250°C и соотношения ж:т (опыт № 5) наблюдается низкий выход цеолита, высокое содержание натрия и кремния в растворе. По результатам РФА, полученный осадок представляет собой белый кристаллический порошок смесь гидроалюмосиликата натрия (~10 масс.%) и гидроалюмосиликата кальция (~масс.90%) состава $Na_6(AlSiO_4)_6(OH)_2 \cdot 4H_2O$, $CaAl_2Si_3O_{10}(OH)_2$, что подтверждено рентгенофазовым анализом (РФА) (см. рис. 1). Размер частиц не более 5 мкм (см. рис. 3).

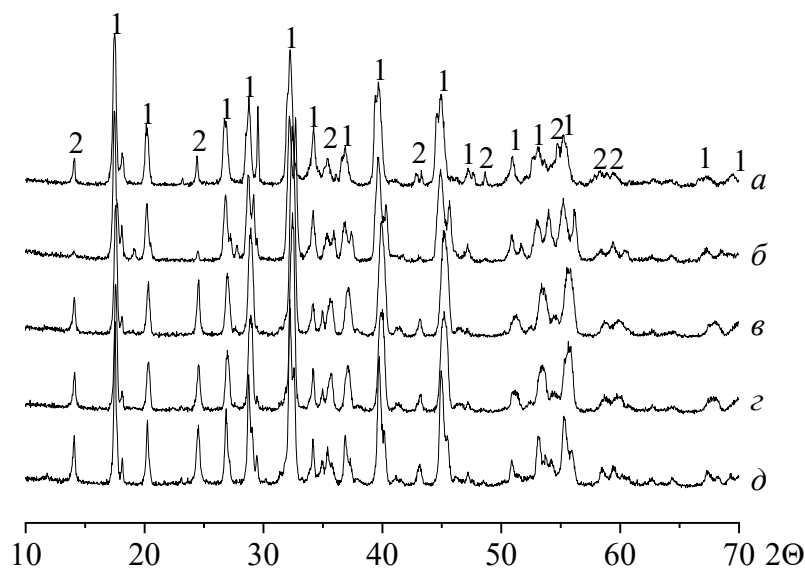


Рис. 1. РФА полученных цеолитов. *a* – опыт № 1, *б* – опыт № 2, *в* – опыт № 3, *г* – опыт № 4, *д* – опыт № 5 (см. Таблицу 1). 1 – фаза $CaAl_2Si_3O_{10}(OH)_2$, 2 – фаза $Na_6(AlSiO_4)_6(OH)_2 \cdot 4H_2O$

Таблица 1. Условия синтеза и выход алюмосиликатных цеолитов

| № опыта | Условия эксперимента | | | | | Хим. состав фильтрата, г/л | | | Выход цеолита, г. |
|---------|----------------------|--------------|------------------------------|------------------------------|------|----------------------------|-----------|---------|-------------------|
| | $T, ^\circ C$ | τ , час | Дозировка оксида кальция, г. | Дозировка жидкого стекла, г. | ж:т | Na_2O | Al_2O_3 | SiO_2 | |
| 1 | 170 | 2 | 9 | 10 | 1:10 | 154,9 | 79,05 | 0,09 | 24,85 |
| 2 | 170 | 6 | 12 | 12 | 1:4 | 142,49 | 15,3 | 0,18 | 27,15 |
| 3 | 170 | 2 | 20 | 30 | 1:5 | 185,85 | 9,7 | 0,098 | 63,45 |
| 4 | 170 | 6 | 20 | 30 | 1:5 | 192,05 | 15,15 | 3,4 | 58,35 |
| 5 | 250 | 2 | 3 | 5 | 1:16 | 244,7 | 58,22 | 1,4 | 13,55 |

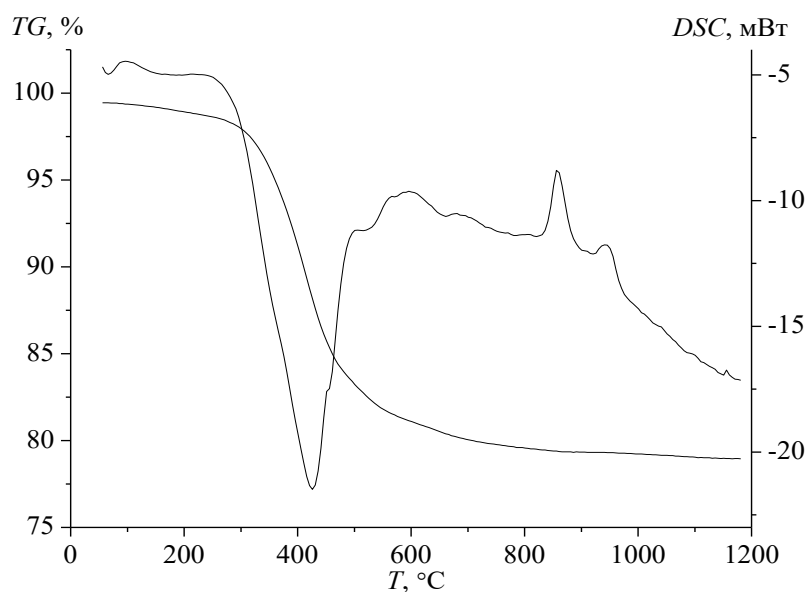


Рис. 2. Кривые TG, DSC, полученного цеолита в интервале температур 30-1200 $^\circ C$.

На рис. 2 представлены кривые TG (Thermogravimetric method – термогравиметрический метод) и DSC (Differential Scanning Calorimetry – дифференциальная сканирующая калориметрия) синтезированного цеолита. Уменьшение массы образцов происходит в несколько этапов и сопровождается изменениями на DSC кривой, наличием эндо- и экзоэффектов. При этом наблюдается изменение состава выделяющихся газов. При температуре 291°C начинается разложение материала с выделением H_2O и уменьшением массы на 18%. Далее при нагревании выше 600°C идет убыль массы на 1,8% с выделением CO_2 . Один из пиков выделения CO_2 сопровождается экзоэффектом с началом 838°C. Следующий экзоэффект с началом 922°C с изменением массы не связан.

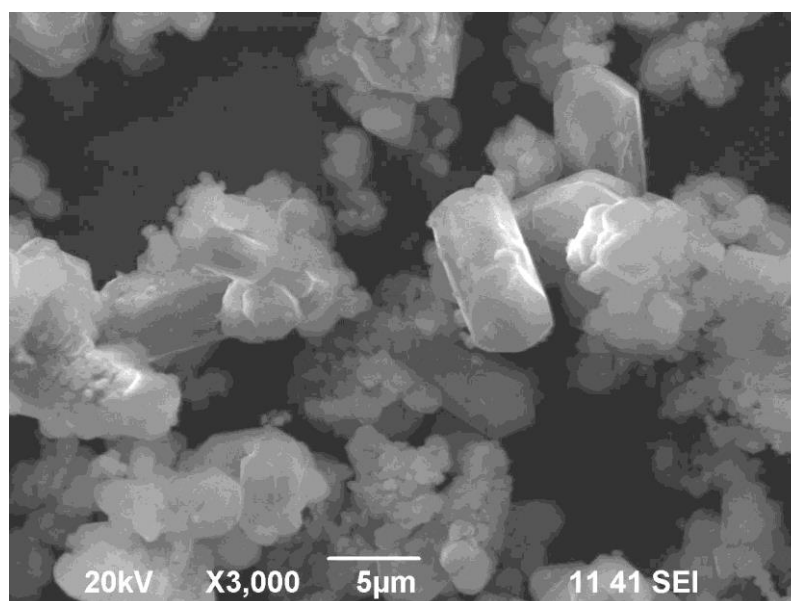


Рис. 3. СЭМ-изображение синтетического алюмосиликатного цеолита. Увеличение 3000 раз.

4. Заключение

В ходе работы был предложен способ получения синтетических алюмосиликатных цеолитов из растворов глиноземного производства способом высокотемпературного автоклавного синтеза. Оптимальными условиями синтеза цеолита являются $T - 170^\circ\text{C}$, $\tau - 2$ ч, соотношение ж:т = 1:5. В таких условиях достигается максимальное связывание алюминия и кремния из раствора и максимальный выход цеолита. Полученный фильтрат после синтеза имеет высокую концентрацию натрия и невысокое содержание алюминия и кремния и может быть использован далее в производстве глинозема.

Работа выполнена в соответствии с государственным заданием и планами НИР ИХТТ УрО РАН.

Библиографический список:

1. **Cundy, C.S.** The hydrothermal synthesis of zeolites: Precursors, intermediates and reaction mechanism / C.S. Cundy, P.A. Cox // *Microporous and Mesoporous Materials*. – 2005. – V. 82. – I. 1–2. – P. 1-78. DOI: 10.1016/j.micromeso.2005.02.016.
2. **Wang, Z.** Needs and trends in rational synthesis of zeolitic materials / Z. Wang, J. Yu, R. Xu // *Chemical Society Reviews*. – 2012. – V. 41. – I. 5. – P. 1729-1741. DOI: 10.1039/c1cs15150a.
3. **Mishra, C.** 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 / C. Mishra // *Proceedings of the technical sessions presented by the TMS Aluminum Committee at the TMS 2012 Annual Meeting & Exhibition, Orlando, Florida, USA March 11-15, 2012 (Light Metals 2012)*; ed. by C.E. Suarez. – Hoboken, New Jersey: WILEY A John Wiley & Sons, Inc., 2012. – P. 207-212. DOI: 10.1002/9781118359259.ch37.
4. **Алиева, С.Б.** Синтез и структурно-химическое исследование цеолита типа фожазита и его новой структурной модификации / С.Б. Алиева, Г.М. Алиева, Х.Р. Самедов, Д.М. Ганбаров // *Журнал прикладной химии*. – 2013. – Т. 86. – Вып. 5. – С. 691-694.
5. **Аджиев, А.Ю.** Отечественные цеолиты для глубокой осушки газа при производстве сжиженного природного газа / А.Ю. Аджиев, Н.П. Морева, Н.И. Долинская // *НефтеГазоХимия*. – 2015. – № 3. – С. 34-38.
6. **Логанина, В. И.** Влияние наполнителя на основе гидросиликатов кальция на процессы твердения известковых композитов / В.И. Логанина // *Восточно-европейский журнал передовых технологий*. – 2012. – № 5. – С. 30-33.
7. **Сметанин, В.И.** Защита окружающей среды от отходов производства и потребления / В.И. Сметанин. – М.: Колос, 2000. – 232 с.
8. **Гладун, В.Д.** Синтетические силикаты кальция / В.Д. Гладун, Л.В. Акатьева, А.И. Холькин. – М.: ИРИСБУК, 2011. – 232 с.
9. **Шульц, М.М.** Силикаты в природе и практике человека / М.М. Шульц // *Соросовский образовательный журнал*. – 1997. – № 8. – С. 45–51.
10. **Мананков, А.В.** Волластонитовые, пироксеновые и другие материалы из промышленных отходов и недефицитного природного сырья / А.В. Мананков Е.Я., Горюхин, А.А. Локтюшин. Томск: Томский государственный университет, 2002. – 168 с.
11. **Ерёмин, Н.И.** Неметаллические полезные ископаемые / Н.И. Ерёмин. – М.: МГУ, ИКЦ «Академкнига», 2007. – 464 с.

References:

1. Cundy C.S., Cox P.A. The hydrothermal synthesis of zeolites: Precursors, intermediates and reaction mechanism, *Microporous and Mesoporous Materials*, 2005, vol. 82, issue 1-2, pp. 1-78. DOI: 10.1016/j.micromeso.2005.02.016.
2. Wang Z., Yu J., Xu R. Needs and trends in rational synthesis of zeolitic materials, *Chemical Society Reviews*, 2012, vol. 41, issue 5, pp. 1729-1741. DOI: 10.1039/c1cs15150a.
3. Mishra C. 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, *Proceedings of the technical sessions presented by the TMS Aluminum Committee at the TMS 2012 Annual Meeting & Exhibition, Orlando, Florida, USA March 11-15, 2012 (Light Metals 2012)*, ed. by C.E. Suarez, Hoboken, New Jersey, WILEY A John Wiley & Sons, Inc., 2012, pp. 207-212. DOI: 10.1002/9781118359259.ch37.
4. Alieva S.B., Alieva G.M., Samedov K.R., Ganbarov D.M. Synthesis and structural chemical examination of faujasite type zeolite and its new structural modification, *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2013, vol. 86, issue 5, pp. 640-643. DOI: 10.1134/S1070427213050042.
5. Adzhiev A.Yu. Otechestvennyye tseolity dlya glubokoj osushki gaza pri proizvodstve szhizhennogo prirodnogo gaza [Domestic zeolites for deep drying of gas in the production of liquefied natural gas]. *NeftGazoKhimiya [OilGasChemistry]*, 2015, no. 3, pp. 34-38. (in Russian).
6. Loganina V.I. Vliyanie napolnitelya na osnove gidrosilikatov kal'ciya na processy tverdeniya izvestkovykh kompozitov [Effect of calcium hydrosilicate-based filler on calcareous composites hardening processes]. *Vostochno-evropejskij zhurnal peredovykh tekhnologij [Eastern-European Journal of Enterprise Technologies]*, 2012, no. 5, pp. 30-33. (in Russian).

7. Smetanin V.I. *Zashchita okruzhayushchej sredy ot otkhodov proizvodstva i potrebleniya* [Protection of the environment from production and consumption waste]. Moscow, Kolos Publ., 2000, 232 p. (in Russian).
8. Gladun V.D., Akat'eva L.V., Hol'kin A.I. *Sinteticheskie silikaty kal'ciya*. [Synthetic calcium silicates]. Moscow, IRISBUK Publ., 2011, 232 p. (in Russian).
9. Shul'ts M.M. *Silikaty v prirode i praktike cheloveka* [Silicates in nature and human practice]. *Sorosovskij obrazovatel'nyj zhurnal*, 1997, no. 8, pp. 45-51. (in Russian).
10. Manankov, A.V., Goryuhin E.Ya., Loktyushin A.A. *Vollastonitovye, piroksenovye i drugie materialy iz promyshlennykh otkhodov i nedefitsitnogo prirodnogo syr'ya* [Wollastonite, pyroxene and other materials from industrial waste and non-deficient natural raw materials]. Tomskij gosudarstvennyj universitet Publ., 2002, P.164.(in Russian).
11. Eryomin N.I. *Nemetallicheskie poleznye iskopaemye*. [Non-metallic minerals]. Moscow, Moscow State University, Akademkniga Publ., 2007, 464 p. (in Russian).

Short communication

SYNTHESIS OF ALUMINOSILICATE ZEOLITES IN THE CONDITIONS OF ALUMINA PRODUCTION

S.A. Bibanaeva

Institute of Solid State Chemistry of the Ural Branch of RAS, Yekaterinburg Russia

DOI: 10.26456/pcascnn/2022.14.747

Abstract: The work is devoted to study of the possibility of obtaining synthetic sodium and calcium aluminosilicates from recycled solutions of alumina production by the hydro-alkaline method. The chemical qualitative and quantitative composition and morphology of zeolites obtained under conditions of high-temperature autoclave leaching have been studied. X-ray phase studies aimed at determining the composition and structure of the obtained aluminosilicate zeolites were carried out. The prospects of the method of the autoclave synthesis of synthetic zeolites with a high yield of the final product with the particle size up to 5 microns are shown. It has been established that the method allows the production of zeolites in parallel with the technological scheme of bauxite processing at an alumina plant, while minimally weighing down the production process. The resulting aluminosilicate zeolite has a wide range of applications in various industries. According to the results of the research, 2 applications for invention patents were filed.

Keywords: *circulating solution, zeolite, calcium aluminosilicate, processing, calcium oxide, alumina production*

Бибанаева Светлана Александровна – научный сотрудник лаборатории химии гетерогенных процессов ФГБУН «Институт химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук»

Svetlana A. Bibanaeva – Researcher, Laboratory of Heterogeneous Processes, The Institute of Solid State Chemistry of the Ural Branch of RAS

Поступила в редакцию/received: 26.08.2022; после рецензирования/revise: 14.09.2022; принята/accepted 22.09.2022.