

ПОЛУЧЕНИЕ ЦЕОЛИТА NaA ИЗ АЛЮМИНАТНОГО РАСТВОРА
ГЛИНОЗЕМНОГО ПРОИЗВОДСТВА

А.А. Шайдулина, Э.Ю. Георгиева, Н.А. Ершова

Научные руководители профессор Н.К. Кондрашева, к.т.н. Д.О. Кондрашев
Санкт-Петербургский горный университет, г. Санкт-Петербург, Россия

На сегодняшний день в мировой практике традиционным сырьем для производства глинозема являются бокситы. Порядка 90% запасов бокситов добывается в странах тропического и субтропического пояса. В России добычу бокситов осуществляют 3 предприятия: АО «Севералюмин» (Североуральский бокситовый рудник, СУБР), ПАО «Боксит Тимана» (Средне-Тиманский бокситовый рудник) и АО «Северо-Онежский бокситовый рудник». Объем добычи отечественных бокситов составил порядка 6,2 млн. т (на первое полугодие 2016 года). Российские бокситы имеют низкое качество сырья, руда отличается малым содержанием алюминия и присутствием посторонних примесей. [10]

В течении многих лет в России в качестве алюминийсодержащего сырья также используют нефелины. По сравнению с бокситом нефелиновые руды и концентраты характеризуются содержанием оксида алюминия до 30% и содержанием кремнезема более 40%. Несмотря на это, более 60 % глинозема в России поступает из-за границы. Для России обеспечение отечественной алюминиевой промышленности собственным сырьем для производства глинозема чрезвычайно важно. Единственным выходом в сложившейся ситуации может быть повышение комплексности использования отечественного сырья, с получением дополнительной товарной продукции с высокой добавочной стоимостью.

Так, например, компанией NALCO разработана технология производства цеолита А, применяемого в качестве добавок к моющим средствам. Производство цеолита А было налажено на глиноземном заводе Индии с использованием алюминатных растворов переработки бокситов. С 2001 года в эксплуатацию запущен завод по производству детергентной модифицирующей добавки, работающий по схеме, представленной на рисунке 1. Использование готового раствора на глиноземном предприятии по сравнению с традиционным способом снижает себестоимость продукции цеолитов на 20 %.[1, 9].

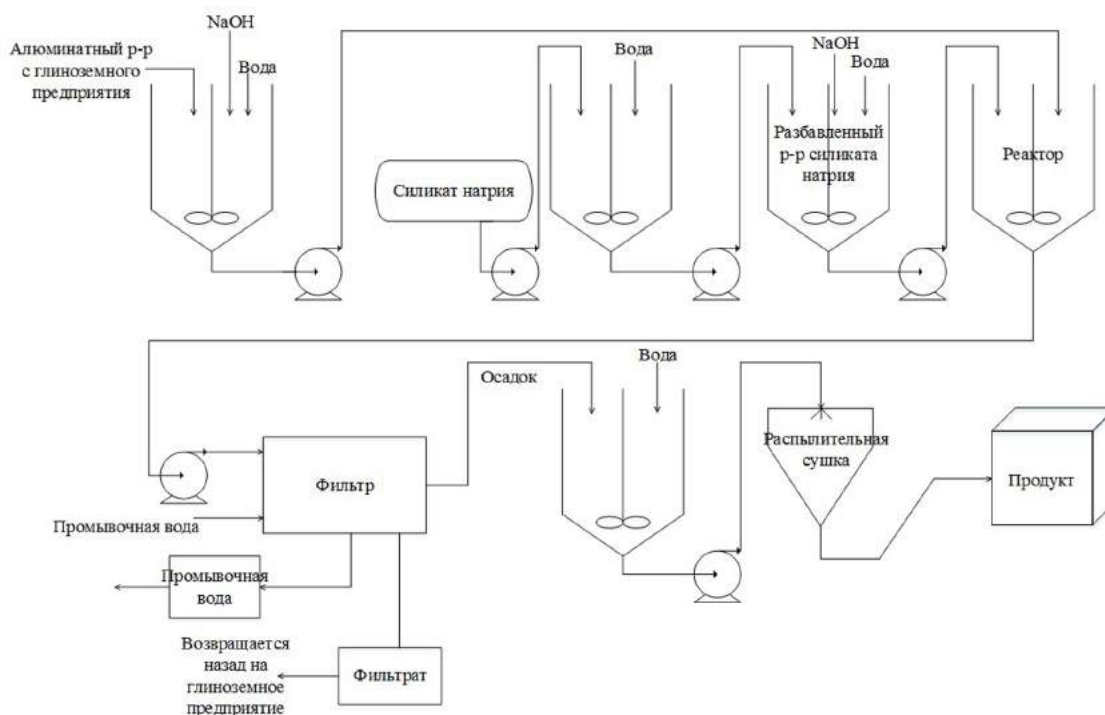


Рис. 1. Способ изготовления цеолита-А, пригодного в качестве детергентной модифицирующей добавки

Для России данное направление является весьма перспективным. Переработка высококремнистых нефелинов требует специальной двухстадийной технологии обескремнивания. Совершенствование процесса обескремнивания алюминатных растворов, с минимальными потерями алюминия и переводом примесей кремния в потенциально ценный продукт, является важной задачей. [3, 4]

Одним из крупнейших комплексов по производству глинозема из нефелинового сырья в Ленинградской области является ПАО «Пикалевский глиноземный завод». Химический состав сырья и получаемого алюминатного раствора на данном предприятии представлен в таблице 1.

Таблица 1

Химический состав алюминатного раствора

	Концентрация, г/л			
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Na ₂ O(Общ)	Na ₂ O
Нефелин	44,2	29,1	18,6	11,1
Алюминатный раствор после обескремнивания	0,013	72,7	75,2	10,08

На основе промышленных данных авторами был приготовлен синтетический алюминатный раствор ([Al₂O₃]=70г/л, [Na₂O]=75 г/л). К синтетическому алюминатному раствору добавлялось известное количество жидкого стекла. Смесь тщательно перемешивалась и выдерживалась в автоклаве при температуре 90°С. По истечении времени осадок отделяли от раствора, промывали до нейтральной среды теплой дистиллированной водой и сушили в течении 2 часов при температуре 130 °С.

Рентгеноструктурный анализ полученных образцов цеолитов проводился на дифрактометре ДРОН-3 (см. рисунок 2) Управление аппаратом, вывод и первичная обработка спектра проводились с помощью программы «DIFWIN1». Для расшифровки полученных рентгенограмм использовали картотеку ICDD PDF (приложение к программе Crystallographica содержит 136895 карточек). Химический анализ образцов осуществлялся при помощи рентгенофлуоресцентного анализа. Полученные данные представлены в таблице 2.

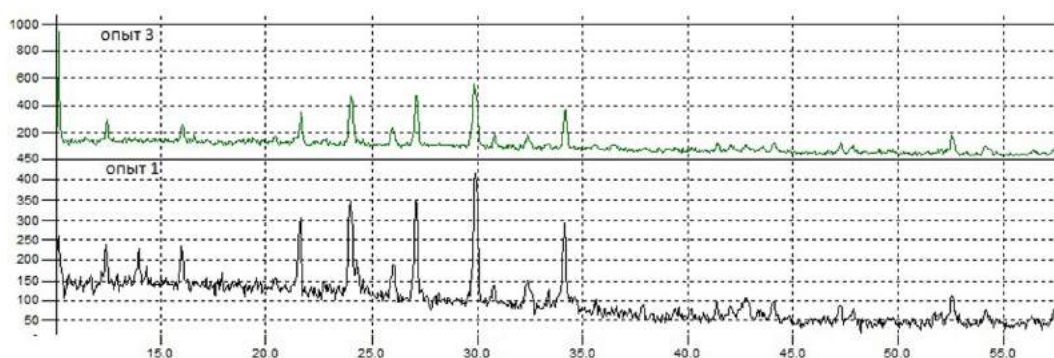


Рис. 2. Рентгенограмма полученных образцов

Таблица 2

Полученные образцы цеолитов

Номер опыта	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	Основа	Примеси
1	-	-	-	Na ₁₂ Al ₁₂ Si ₁₂ O ₄₈ ·27H ₂ O (цеолит А)	1,08Na ₂ O·Al ₂ O ₃ ·1,68SiO ₂ ·1,8H ₂ O
2	-	-	-	Na ₁₂ Al ₁₂ Si ₁₂ O ₄₈ ·27H ₂ O (цеолит А)	1,08Na ₂ O·Al ₂ O ₃ ·1,68SiO ₂ ·1,8H ₂ O
3	49,5	31,1	19,1	Na ₁₂ Al ₁₂ Si ₁₂ O ₄₈ ·27H ₂ O (цеолит А)	отсутствуют

Рентгеноструктурный анализ показал наличие монофазы цеолита типа NaA в опыте 3. В дальнейшем авторами планируется провести синтез цеолита типа А с использованием промышленных алюминатных растворов и осуществить осушку бензиновой и дизельной фракции на полученных цеолитах.

С точки зрения нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности большой интерес представляет разработка технологии получения синтетических цеолитов типа X, Y и морденита. [4, 8]

Литература

- 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 // Light Metals. – 2007. – Vol. 1. – P. 119 – 124.
- Robson H. Verified synthesis of zeolitic materials // Elsevier. – 2001. – P. 272.
- Аджиев А.Ю., Морева Н.П. Отечественные цеолиты для глубокой осушки при производстве природного газа // НефтеГазоХимия. – 2015. – № 3. – С. 34 – 38.
- Алиева С.Б., Алиева Г.М., Шаринев Э.Г. и др. Получение широкопористого морденита из алюминатного раствора глиноземного производства // В мире научных открытий. – 2010. – № 4. – С. 3 – 8.
- Зотов Р.А., Бабина А.А., Синельников А.Н. и др. Сравнительное комплексное исследование промышленных синтетических гранулированных цеолитов // Вестник ТГУ. – 2015. – № 2. – С. 14 – 19.
- Киров С.С. Исследование и совершенствование технологии глубокого обескремнивания алюминатных растворов глиноземного производства: Диссертация ... канд. техн. наук. – М., 2012 г. – 150 с.

7. Лапин В.А., Баймаков А.Ю., Казаков В.Г. Пути совершенствования технологии переработки алюмосиликатного сырья на глинозем и сопутствующие продукты // Цветные металлы. – 2014. – № 4. – С. 62 – 68.
8. Павлов М.Л. Совершенствование способа синтеза порошкового цеолита типа морденит / М.Л. Павлов, Р.А. Басимова // Нефтегазовое дело. – 2012. – №2. – С. 447 – 457
9. Пат. 2248939 Россия МПК С01В 39/16 Способ изготовления цеолита-А, пригодного в качестве детергентной модифицирующей добавки. М.Р. Гандхи, М.М. Сетх. Заявлено. 19.12.2000; Опубл. 27.03.2005, Бюл.№9.
10. Официальный сайт промышленной группы «Базовый Элемент» - http://www.basel.ru/sectornews/rusal_28_07_2016/

ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ГИДРОФИЛЬНОЙ АЛЮМИНИЕВОЙ ПУДРЫ МАРОК RA И ГРАНУЛ НА ЕЕ ОСНОВЕ

М.А. Шалабаева

Научный руководитель доцент С.А. Антипина

Национальный исследовательский Томский политехнический университет, г. Томск, Россия

Алюминиевая пудра выпускается в тоннажном масштабе. Основными поставщиками пудры являются РУСАЛ, НСК-ТЕК, Benda-Lutz, Schlenk, Eckart. Незначительная доля поставок принадлежит румынским и китайским производителям.

Спрос на гидрофильную алюминиевую пудру увеличивается с расширением масштабов производства ячеистого бетона. Газообразователю уделяется особое внимание, так как от качества алюминиевой пудры зависит общая пористость ячеистых бетонов (от 20 до 98 %). От количественных и качественных показателей пористой структуры ячеистого бетона зависят его теплофизические и прочностные характеристики [2].

Основным потребителем алюминиевой пудры является строительная промышленность, где она используется в качестве газообразователя для производства ячеистого бетона [4]. Более того применение алюминиевой пудры в качестве газообразователя не имеет конкурентов в данной области.

Ячеистый бетон является эффективным строительным материалом, спрос на его продукцию растет с каждым годом. Это способствует повышению требований, как к свойствам готового продукта, так и к сырьевым материалам. Для стабилизации свойств алюминиевой пудры поверхность ее чешуек покрывается стеариновой оболочкой, которая образуется в процессе помола алюминиевого порошка (пудры) в шаровых мельницах. Стеариновая оболочка препятствует окислению частиц алюминиевой пудры и придает ей гидрофобные свойства, поэтому пудра не смачивается водой. При добавлении к пудре воды, большая часть ее не смачивается и остается на поверхности, что приводит к неравномерному распределению алюминиевых частиц в ячеисто-бетонном массиве и как следствие способствует неравномерному подъему изделий.

Для придания алюминиевой пудре гидрофильных свойств, перед приготовлением алюминиевой суспензии в воду добавляют поверхностно-активные вещества (ПАВ) такие как стиральный порошок, сульфанола [5]. При адсорбции молекул ПАВ на гидрофобной поверхности частиц пудры полярная часть молекул ПАВ ориентируется к воде, вследствие чего частички пудры гидрофилизуются, что способствует равномерному распределению их в воде и затем в ячеисто-бетонном массиве.

От количества и вида ПАВ зависит дальнейший процесс газообразования, поэтому важным является выпуск специализированных газообразователей. Необходимо отметить, что при производстве ячеистого бетона на стадии приготовления алюминиевой суспензии возникает проблема пыления алюминиевой пудры. Алюминиевая пудра образует в воздухе взвесь, опасную для организма человека, а при концентрации выше нижнего концентрационного предела пожаро- и взрывоопасна согласно ГОСТ 5494-95 «Алюминиевая пудра. Технические условия».

Для расширений возможности использования алюминиевой пудры на предприятии ООО «СУАЛ-ПИМ» разрабатываются и выпускаются гидрофильные алюминиевые пудры марки RA и гранулы на ее основе. Гидрофильные алюминиевые пудры содержат в своем составе ПАВ, который добавляют в процессе производства алюминиевой пудры, что исключает необходимость приготовления водной суспензии с добавлением ПАВ при производстве ячеистого бетона. Выпуск гранул на основе алюминиевой пудры решает проблемы, связанные с пылением как при производстве алюминиевой пудры, так и дальнейшего ее использования при производстве ячеистого бетона.

Целью данной работы является изучение физико-химических характеристик гидрофильной алюминиевой пудры марок RA20-RA60 и гранул на ее основе.

Исследование содержания активного алюминия в пудрах и гранулах на ее основе проводилось согласно ГОСТ 5494-95 [1]. Массовая доля активного алюминия определялась косвенным способом, основанном на измерении объема водорода, образовавшегося в результате реакции с гидроксидом натрия. Размер частиц алюминиевых пудр определялся лазерным дифракционным микроанализатором «Analysette 22». Удельная поверхность определялась адсорбционным методом по БЭТ. Характеристики алюминиевой пудры марок RA20-RA60 и гранул на ее основе приведены в табл. 1.