

## АЛЮМИНИЙ ОКСИДИ ПРЕКУРСОРИНИНГ АДСОРБЕНТ ТАРКИБИДАГИ АЛЮМИНАТ НАТРИЙ ҲОСИЛ БЎЛИШ ЖАРАЁНИГА ТАЪСИРИ

**Мустафаев Бахтиёр Джумабоевич,**  
илмий ходим;

**Турдиева Дилноза Пердеш қизи,**  
кичик илмий ходим;

**Курбанова Дилфуза Ганиевна,**  
кичик илмий ходим;

**Рахимжонов Бекмурод Бахтиёрович**  
докторант

Ўзбекистон кимё-фармацевтика илмий-тадқиқот институти

**Исаева Нурхон Фархатовна,**  
катта илмий ходим;

**Саттарова Шахло Гайбулло қизи,**  
кичик илмий ходим

ЎЗР Инновацион ривожланиш вазирлиги Илғор технологиялар маркази

**Аннотация.** Ишнинг мақсади NaOH миқдори бир хил тақсимланган шароитда ишлатилган алюмооксид адсорбенти ва импорт алюминий гидроксидидан фойдаланиб олинган нордон аралаш-маларни актив хемосорбцияловчи кукунли композиция таркибидаги алюминат натрий марказларнинг ҳосил бўлишини ўрганишдир. Адсорбент юқори ҳароратли намуналарининг адсорбцион хоссалари ва номақбул қўшимча олигомеризация реакциялардаги потенциал фаоллигининг пасайиши ғовақлар ҳажмида ҳосил бўладиган  $Na_7 Al_3 O_8$  фаза ҳамда  $NaOH \cdot H_2O$  ва  $Na_2CO_3$  миқдори билан аниқланади. Ишлатилган алюмооксид адсорбенти гранулаларига юқори ҳароратли ишлов бериш қўлланилмас ҳам HCl ни ютишда оптимал адсорбцион ҳажм ва юза хоссаларига эришиши аниқланди.

**Таянч тушунчалар:** адсорбентлар, кислота – асос марказлари, индикаторлар, алюминий оксиди, алюминий гидроксиди, солиштирма юза, фазовий таркиб.

## ВЛИЯНИЕ ПРЕКУРСОРА ОКСИДА АЛЮМИНИЯ НА ПРОЦЕСС ФОРМИРОВАНИЯ АЛЮМИНАТОВ НАТРИЯ В СОСТАВЕ АДСОРБЕНТА

**Мустафаев Бахтиёр Джумабоевич,**  
научный сотрудник;

**Турдиева Дилноза Пердеш қизи,**  
младший научный сотрудник;

**Курбанова Дильфуза Ганиевна,**  
младший научный сотрудник;

**Рахимжонов Бекмурод Бахтиёрович,**  
докторант

Узбекский научно-исследовательский химико-фармацевтический институт

**Исаева Нурхон Фархатовна,**  
старший научный сотрудник;  
**Саттарова Шахло Гайбулло кизи,**  
младший научный сотрудник

---

Центр передовых технологий при  
Министерстве инновационного развития Республики Узбекистан

**Аннотация.** Целью исследования являлось изучение формирования алюминатов натрия – центров активно хемосорбирующих кислые примеси в составе порошковых композиций, приготовленных на импортном гидроксиде алюминия и отработанном алюмооксидном адсорбенте, при варьировании условий их легирования одинаковым количеством гидроксида натрия. Выявлено, что в высокотемпературных образцах адсорбционные свойства и подавление потенциальной активности адсорбента в нежелательных побочных реакциях олигомеризации определяются количеством образующейся фазы  $Na_7Al_3O_8$ , а также  $NaOH \cdot H_2O$  и  $Na_2CO_3$  в объеме пор. Гранулы отработанного алюмооксидного адсорбента позволяют достигнуть оптимального сочетания адсорбционной емкости по  $HCl$  и поверхностных свойств без применения высокотемпературной обработки.

**Ключевые слова:** адсорбенты, кислотно-основные центры, индикаторы, оксид алюминия, гидроксид алюминия, удельная поверхность, фазовый состав.

### INFLUENCE OF THE ALUMINUM OXIDE PROCURSOR ON THE PROCESS OF FORMATION OF SODIUM ALUMINATES IN THE ADSORBENT COMPONENTS

**Mustafaev Bakhtiyor Djumaboevich,**  
Researcher;  
**Turdiyeva Dilnoza Perdesh qizi,**  
Junior Researcher;  
**Kurbanova Dilfuza Ganiyevna,**  
Junior Researcher;  
**Rakhimzhonov Bekmurod Bakhtiyarovich,**  
Doctoral Student

---

Uzbek Research Chemical Pharmaceutical Institute

**Isaeva Nurkhon Farkhatovna,**  
Senior Researcher;  
**Sattarova Shahlo Gaybullo kizi,**  
Junior Researcher

---

Center for Advanced Technologies under  
the Ministry of Innovative Development of the Republic of Uzbekistan

**Abstract.** The aim of the research is to study the formation of sodium aluminates - centers that are actively chemisorbed in acidic impurities consisting of powder components made from imported aluminum hydroxide and processed on alumina adsorbent, with variations of the conditions of their alloying with the same amount of the sodium hydroxide. It was found that in the high temperature samples, the absorption properties and the suppression potential activity in undesirable side oligomerization reactions are determined by the amount of the formed  $Na_7Al_3O_8$  phase, and  $NaOH \cdot H_2O$  and  $Na_2CO_3$  in the pore volume. The granules processed on alumina adsorbent allow achieving the optimal combination of  $HCl$  adsorption volume and surface adsorption features without high temperature processing.

**Keywords:** adsorbents, acid-base centers, indicators, alumina, aluminum hydroxide, specific surface, phase components.

## Введение

Известно, что в составе отработанных катализаторов и адсорбентов много-тоннажных процессов основного органического синтеза нефтепереработки и нефтехимии (риформинг, гидроочистка, гидрокрекинг, полимеризация, изомеризация, алкилирование, гидрирование и др.) содержание активного оксида алюминия достигает до 99 % масс. Соответственно, существует проблема рационального использования отработанных адсорбентов и катализаторов как высококачественного техногенного минерального сырья с высоким материальным потенциалом для вторичного использования, включая экологический аспект размещения алюмосодержащих отходов [1]. Для Узбекистана это важно еще и потому, что собственное производство гидроксида и оксида алюминия отсутствует, а организация новых производств требует больших капиталовложений. Поэтому желательно, чтобы новые технологии переработки отслуживших свой век адсорбентов опирались на существующую материальную базу и, по возможности, использовали фрагменты действующих производств.

Настоящая работа направлена на оптимизацию технологии переработки алюмооксидного адсорбента, отработанного в процессе получения полиэтилена [2], в адсорбент для поглощения полярных примесей – HCl и H<sub>2</sub>O, взамен импортного.

Согласно [3, 4], основным компонентом состава адсорбента, применяемого в форме порошков, шариков или экструдатов, являются оксид алюминия, гидроксид алюминия или их смесь, а основным легирующим компонентом – соединения щелочных, щелочноземельных и редкоземельных элементов.

В связи с важностью процесса получения гиббсита достаточно подробно исследованы факторы, определяющие размер частиц Al(OH)<sub>3</sub> [5], их агрегацию в пересыщенных растворах солей алюминия [6], кристаллизацию активных гидроксидов алюминия [7, 8], кинетические закономерности формирования грубодис-

персного гиббсита [9], его морфологию [10] и другие вопросы осаждения различных модификаций гидроксида алюминия из натрий-алюминатных растворов [11]. При этом подчеркивается важная роль трансформации части оксида алюминия в соответствующие алюминаты не только для эффективного удаления галогенсодержащих соединений, но и значительного снижения образования хлорированных олигомеров, особенно при очистке водородсодержащего газа каталитического риформинга, осуществляемого при пониженном давлении. С этой целью было изучено формирование алюминатов натрия – центров активно хемосорбирующих HCl в составе порошковых композиций, приготовленных на импортном гидроксиде алюминия и отработанном алюмооксидном адсорбенте, при варьировании условий их легирования одинаковым количеством гидроксида натрия.

## Методика эксперимента

Дифрактограммы образцов получены на дифрактометре Empyrean. Электронные спектры адсорбированных индикаторов для идентификации кислотно-основных центров различной силы, характеризующейся значением  $pK_a$  (указано в скобках), следующие:

- антрахинон (-8.2),
- бензальацетофенон (-5.6),
- дицинтальацетон (-3,3),
- бензолазодифениламин (+1.5),
- бромфенолблау (+3.8),
- бромкрезолпурпур (+6.1),
- нейтральрот (+6.8),
- фенолфталеин (+9.3),
- тимолфталеин (+10.3).

Их регистрировали на спектрометре «Hitachi-330» в области 400-700 нм [1]. Содержание Na<sup>+</sup> и Al<sup>3+</sup> в растворах, полученных при выщелачивании водой и растворении проб в смеси соляной и азотной кислот, определяли на масс-спектрометре с индуктивно связанной плазмой ICP-Q. Адсорбционные характеристики синтезированных адсорбентов определяли в статических условиях по степени поглощения насыщенных паров HCl и H<sub>2</sub>O. Содержание карбонатного углерода в синтези-

рованных образцах и количество хемосорбируемого HCl оценивали нефелометрически по реакции с гидроксидом бария и нитратом серебра, соответственно.

При синтезе всех образцов исходные реагенты были взяты в таком количестве, чтобы мольное отношение  $\text{Na}_2\text{O} : \text{Al}_2\text{O}_3$  составляло 1 : 11 (3,88 г  $\text{Na}_2\text{O}$  и 96,12 г  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), с учетом потерь при прокаливании, то есть NaOH составлял 100 % от стехиометрического количества для образования алюмината натрия  $\text{NaAl}_{11}\text{O}_{17}$ . Для обеспечения достаточной глубины эпитаксиального взаимодействия порошков компонентов с раствором гидроксида натрия время их контакта в составе полужидкой пасты составило 5 суток. При этом все образцы серии «А» сразу после смешения помещали в герметичные контейнеры, а серии «Б» оставляли на воздухе.

### Результаты и их обсуждение

Для синтеза образцов 1А и 1Б использован порошок промышленного гидроксида алюминия с удельной поверхностью 80,3 м<sup>2</sup>/г, представляющий собой псевдобемит (размеры кристаллитов 3-6 нм), с примесью гиббсита и баерита с размерами кристаллитов 20-250 нм [4]. Поверхность непрокаленного гидроксида алюминия обладала набором умеренных и очень слабых кислотных центров с  $+ 3,8 \leq pK_a < + 6,8$ .

Синтез образцов 2А и 2Б осуществляли после прокаливании порошка гидроксида алюминия (образца 8Б экструдатов на его основе) в муфельной печи при 600 °С, когда в результате дегидратации формировались нестабильные модификации оксида алюминия, преимущественно  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (широкие линии с  $d = 2,3902; 1,9755; 1,39994 \text{ \AA}$ ), а также аморфный оксид алюминия. Удельная поверхность полученного оксида алюминия достигала 245 м<sup>2</sup>/г. На поверхности прокаленных образцов был идентифицирован набор сильных ( $pK_a \leq - 5,6$ ), умеренных ( $pK_a \leq - 3,3$ ) и слабых ( $pK_a \leq + 1,5$ ) кислотных центров с концентрацией (мг-экв/г), равной, соответственно, 0,07; 0,24 и 0,48.

$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  для синтеза образцов 3А и 3Б с удельной поверхностью 140 м<sup>2</sup>/г получен прокаливанием порошка гидроксида алюминия при 820 °С. Концентрация сильных кислотных центров, идентифицированных на его поверхности, снижалась до 0,02, умеренных – до 0,15, а слабых – до 0,28 мг-экв/г.

Отработанный алюмооксидный адсорбент имел следующий фазовый состав:  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  и бемит с размерами кристаллов от 10 до 100 нм. Удельная поверхность усредненной после измельчения пробы для синтеза образцов 4А и 4Б составляла 170-180 м<sup>2</sup>/г. Содержание примесей колебалось в пределах:  $\text{Na}_2\text{O}$  (1,17 ÷ 1,71 %), Cl (0,8 ÷ 1,4 %), CaO (0,01 ÷ 0,09 %), а также  $\text{TiO}_2$  (0,3 ÷ 0,5 %) и  $\text{V}_2\text{O}_5$  (0,2 ÷ 0,4 %) в составе дезактивированных металлоорганических катализаторов полимеризации [1]. На поверхности отработанного алюмооксидного адсорбента были обнаружены кислотно-основные центры с различными значениями  $pK_a$  (концентрация в мг-экв/г указана в скобках): 3,3 (0,001), + 1,5 (0,04), + 3,8 (0,28), + 6,1 (0,12), + 9,3 (0,01).

Дифрактограммы отработанного алюмооксидного адсорбента, прокаленного при 600 °С (для синтеза образцов 5А и 5Б) и 820 °С (для синтеза 6А и 6Б), также свидетельствовали о присутствии  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  и аморфного оксида алюминия. Однако удельная поверхность была меньше, 210 м<sup>2</sup>/г – при прокаливании 600 °С и 100 м<sup>2</sup>/г – при прокаливании 820 °С.

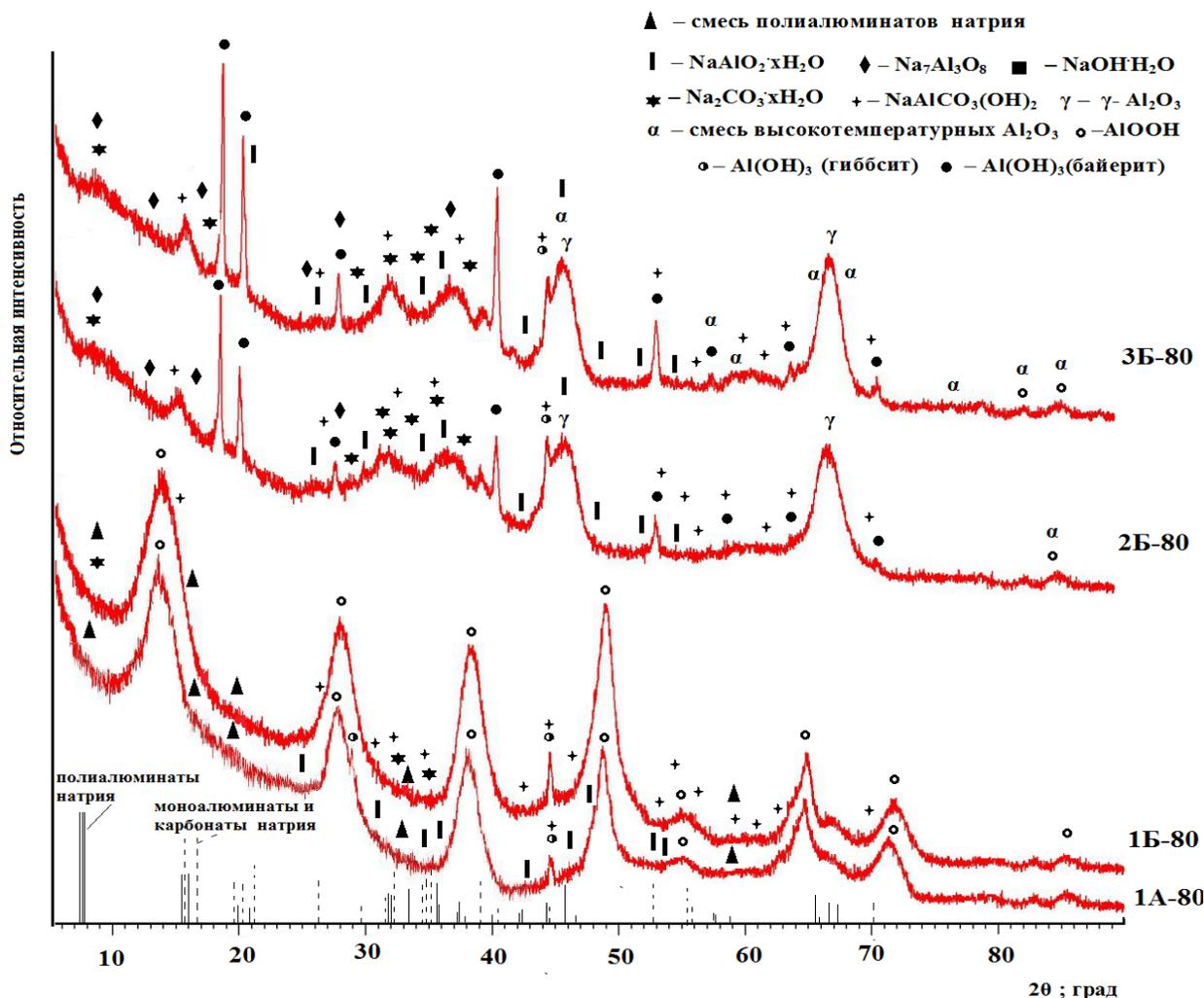
В процессе дегидратации при 600 °С наблюдалось возрастание концентрации умеренных кислотных центров: – 3,3 (0,022), + 1,5 (0,15), а концентрация слабых кислотных и основных центров почти не изменялась.

С целью определения изменений фазового состава, поверхностных свойств и величины адсорбции полярных веществ в процессе термообработки сформированные образцы сушили при 80 °С, когда еще не начиналась дегидратация гидроксидов алюминия и гидратированных соединений натрия. Заключительное прокаливание осуществляли при температурах

600°C и 820 °C в интервале формирования наиболее активных метастабильных форм оксида алюминия ( $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\eta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\chi$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), различающихся структурным устройством, дисперсностью и состоянием поверхности [5].

В образце 1А-80, синтезированном при ограниченном доступе атмосферного

углекислого газа, однозначно идентифицирован моногидроксид алюминия в виде слабо окристаллизованного бемита с характерным набором широких линий с  $d = 6,3256$ - $6,13332$ ;  $3,167$ ;  $2,3374$ ;  $1,98$ - $1,8537$ ;  $1,6647$ ;  $1,4547$ ;  $1,3979$ ;  $1,3078$  и  $1,1292 \text{ \AA}$  (рис. 1).



**Рис. 1. Дифрактограммы адсорбентов, полученных на основе промышленного гидроксида алюминия**

Положение и форма линии с  $d = 6.3256 \text{ \AA}$  обусловлены внедрением дополнительных молекул воды в межслоевое пространство пакетов, состоящих из катионов  $\text{Al}^{3+}$  в окружении  $\text{OH}^-$  и  $\text{O}^{2-}$ , образующих кристаллы бемита, по сравнению со структурной формулой  $\text{AlOOH}$ . Межслоевая вода оказывала разрыхляющее действие на структуру бемита, сопровождающееся уменьшением размера первичных частиц моногидроксида алюми-

ния. Более узкие линии умеренной интенсивности с  $d = 3,03$ ;  $2,02206$  и  $1,4307 \text{ \AA}$ , проявляющиеся на их фоне, могут свидетельствовать о наложении отдельных линий тригидроксида алюминия – гиббсита и нордстрандита гидратированного гидроксида натрия –  $\text{NaOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ , а также гидратированного моноалюмината натрия –  $2\text{NaAlO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ .

Об образовании смеси поверхностных полиалюминатов натрия в резуль-

## ТЕХНИКА ФАНЛАРИ

тате частичного растворения амфотерного  $Al(OH)_3$  в щелочном растворе можно судить только по наличию очень слабо выраженного гало в области малых углов  $2\theta = 7,6-7,82$  градусов ( $d = 11,6-11,3 \text{ \AA}$ ), где проявляются линии 100-% интенсивности фаз  $NaAl_{11}O_{17}$ ,  $NaAl_7O_{11}$ ,  $NaAl_5O_8$  и  $NaAl_3O_6$ .

Слабые гало в диапазоне  $2\theta$ , равном 15,5-16,6; 19,6-26,8; 31,0-35,8; 40,5-45,9; 57,9-63,0 и 66,0-68,8 градусов ( $d = 5,69-5,30$ ; 4,5-3,3; 2,88-2,5; 1,588-1,47 и 1,41-1,36  $\text{\AA}$ ), расположенные между интенсивными линиями бемита, могут быть отнесены к проявлению не только поли-

алюминатов натрия, но также  $\beta-NaAlO_2$  и  $2NaAlO_2 \cdot 3H_2O$ . По электронным спектрам диффузного отражения адсорбированного фенолфталеина установлено, что на поверхности высушенного образца 1А-80 отсутствовали центры с  $pK_a \geq + 8,3$  (табл. 1), что характерно для полиалюминатов натрия с низким массовым соотношением  $Na : Al$  (от 1 : 12,9 до 1 : 3,52). Действительно, в составе водной вытяжки при промывании 10 г пробы горячей дистиллированной водой, когда 97,5 % от введенного в состав образца 1А-80 натрия перешло в раствор, соотношение  $Na : Al$  было 1 : 9,57 (табл. 1).

Таблица 1

Результаты анализа образцов, высушенных при 80 °С

Шифр образцов	Содержание; % масс.					$S_{уд}$ ; м <sup>2</sup> /г	Концентрация основных центров с различными $pK_a$ ; мг-экв/г			Величина адсорбции; г адсорбата на 100 г адсорбента
	Растворимых в воде				$NaAlCO_3(OH)_2$		7.2-8.3	8.3-10	≥10	
	Массовое отношение $Na:Al:CO_3$	$Na^+$		$Na_7Al_3O_8$ , $NaOH^*$ , $NaOH^*NaOH$						
		$Na_xAl_yO_z$	$Na_2CO_3 \cdot H_2O$							
1А	1:9,57:0	3,80	0	-	0,09	68,3	0,38	-	-	14,9/7,2
1Б	1:4,63:0,75	0,65	0,85	-	14,9	60,2	0,24	-	-	12,2/6,6
2А	1:0,91:0,20	2,93	0,45	1,21	3,1	107,4	0,08	0,22	0,07	10,6/7,3
2Б	1:0,74:0,40	2,10	0,98	0,69	5,0	103,2	0,07	0,09	0,03	5,8/8,3
3А	1:0,64:0,30	2,43	0,75	2,81	0,3	68,8	0,05	0,45	0,21	13,4/5,9
3Б	1:0,43:0,60	1,93	1,65	2,59	1,9	59,3	0,02	0,40	0,15	12,8/5,7
4А	1:4,06:0,56	0,80	0,60	-	0,30	57,4	0,15	-	-	9,8/5,7
4Б	1:1,55:0,96	0,34	0,93	-	8,90	54,0	0,09	-	-	9,0/6,0
5А	1:0,6:0,33	2,40	0,8	3,2	2,1	94,0	0,02	0,48	0,27	13,7/6,3
5Б	1:0,55:0,45	2,10	1,2	2,3	6,7	81,4	0,03	0,35	0,11	12,3/6,9
6А	1:0,48:0,48	2,20	1,3	3,21	1,8	72,5	0,02	0,48	0,29	13,9/5,9
6Б	1:0,31:0,70	1,60	2,0	2,75	3,5	70,6	0,01	0,43	0,20	13,0/6,0
7Б	1:0,21:0,16	1,32	0,40	3,02, 1,5*	4,19	72,0	0,04	0,56	0,33	14,3/7,0
8Б	1:0,85:0,25	2,43	0,60	1,1, 0,1*	5,19	120,3	0,07	0,20	0,11	10,5/7,4

По расчету раствор, содержащий 0,380 г Na и 3,637 г Al, может образоваться, если растворить в воде смесь алюминатов натрия: 15 г  $NaAl_{11}O_{17}$ , 6,75 г  $NaAl_7O_{11}$ , 9,92 г  $NaAl_5O_8$ , 11,87 г  $NaAl_3O_6$  и 3,56 г  $NaAlO_2$  или 39,8 г  $NaAl_{11}O_{17}$  и 0,38 г  $Na_7Al_3O_8$ . В отдельных экспериментах

нами было установлено, что на поверхности специально синтезированных полиалюминатов натрия из свежееосажденного гидроксида алюминия присутствуют только кислотно-основные центры в интервале  $pK_a = + 6,1 \div 7,5$ .

Эти центры, по силе близкие к ней-

тральным, не способны ионизировать молекулу фенолфталеина ( $pK_a = +9,3$ ) с переходом окраски бесцветного индикатора в малиновую. Специфичная полоса поглощения при 560 нм от ионизированной формы индикатора отчетливо проявлялась только в электронных спектрах диффузного отражения фенолфталеина, адсорбированного на поверхности высушенного алюмината  $Na_7Al_3O_8$ . В случае  $NaAlO_2$  малиновая окраска от основной формы фенолфталеина была едва заметна. Исходя из этого, в образце 1А-80 более вероятно формирование 1-го варианта смеси полиалюминатов натрия, не содержащей  $Na_7Al_3O_8$  и  $NaOH \cdot H_2O$ . Нерастворимый остаток после выщелачивания растворимых полиалюминатов в процессе обработки дистиллированной водой содержал около 0,6 % масс. натрия в расчете на исходный образец 1А-80, который и обуславливал стабилизацию структуры гиббсита, входящего в состав исходного гидроксида алюминия.

Дифрактограмма образца того же состава 1Б-80, но хранившегося во влажном состоянии до сушки при 80 °С на воздухе в течение нескольких суток, отличалась от дифрактограммы 1А-80 появлением плеча 3,22-3,0 Å у линии бемита 3,16 Å, гало в области 2,89-2,54 Å, отчетливой линии 2,02 Å (рис. 1). Подобный вид дифрактограммы может быть обусловлен образованием как карбоалюмината натрия –  $NaAlCO_3(OH)_2$ , так и карбонатов натрия с различным содержанием кристаллизационной воды, основные линии которых перекрываются широкими интенсивными линиями от бемита, гиббсита и возможно других тригидроксилов алюминия. Наличие продуктов взаимодействия исходных реагентов с атмосферным углекислым газом было доказано характерной реакцией на карбонаты – бурным выделением  $CO_2$  при смешении пробы с соляной кислотой.

Пользуясь известным фактом, что карбоалюминат натрия [6] относится к категории соединений натрия, не удаляемых при промывании осадков гидроксида алюминия водой, нами было уста-

новлено преимущественное формирование в образце 1Б-80 именно фазы  $NaAlCO_3(OH)_2$ , а не карбонатов натрия (табл. 1). По данным химического анализа в фильтрате, содержащем 38,6 % масс. Na от его содержания в исходном образце 1Б-80, массовое соотношение элементов Na : Al : C было равным 1,0 : 4,63 : 0,15. По расчету это соответствовало образованию около 1,96 % масс.  $Na_2CO_3$  и 14,07 % масс. полиалюминатов натрия, в том числе 10,3 %  $NaAl_{11}O_{17}$ , 2,53 %  $NaAl_7O_{11}$  и 1,24 %  $NaAl_5O_8$ . Нерастворившийся в воде остаток содержал 2,37 % натрия и 6,21 %  $CO_3$ , то есть 14,9 %  $NaAlCO_3(OH)_2$ .

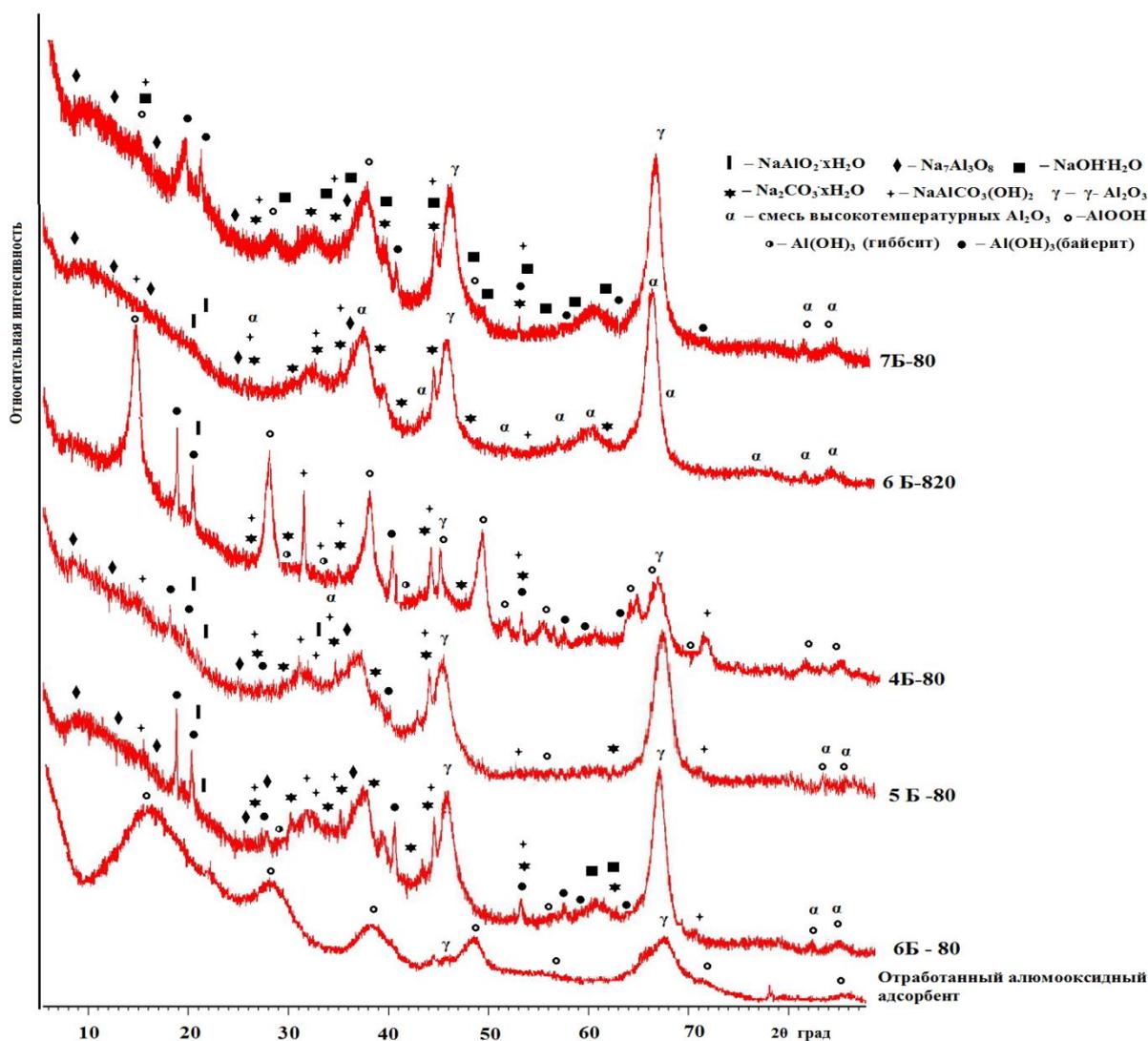
Соответственно концентрация очень слабых основных центров на поверхности образца 1Б-80 была ниже, чем на 1А-80.

При замене гидроксида алюминия на порошок отработанного алюмооксидного адсорбента 4А-80 и 4Б-80 во время выдержки пасты наблюдалось снижение растворения бемита в его составе из-за присутствия фрагментов металлорганических отложений. Сначала, при высоком значении pH, из образовавшегося между твердыми частицами раствора алюмината натрия формировалось незначительное количество гиббсита ( $d = 3,00; 2,68; 2,57; 2,46; 2,36; 2,19; 1,95; 1,73; 1,66; 1,61; 1,5; 1,35$  и  $1,31$  Å). По мере снижения pH жидкости в составе пасты с 12 до 10, вследствие продолжающегося растворения бемита, наблюдалась кристаллизация байерита, а затем и укрупнение кристаллов бемита. Количество полиалюминатов натрия было меньше, чем при использовании гидроксида алюминия, и для образцов 4А-80 и 4Б-80 составляло в % масс.: 4,11 и 2,06  $NaAl_{11}O_{17}$ , 3,30 и 0,84  $NaAl_7O_{11}$ , 2,6 и 0,50  $NaAl_5O_8$ , 2,8 и 0,24, а также 0,71 %  $NaAlO_2$  в составе 4Б-80.

При пропитке целых гранул сильно отработанного алюмооксидного адсорбента (образец 7 Б-80), сплошная пленка металлорганических отложений обуславливала гидрофобность поверхности гранул и сильно ограничивала ионообмен внерешеточных катионов алюминия  $Al^{3+}$ , связанных с одним или двумя анионами

кислорода, на катионы натрия [7]. Гидроксильные группы амфотерного и кислотного типа, принадлежащие решетке оксида алюминия, связанные с двумя или тремя катионами  $Al^{3+VI}$  решетки, водород которых способен замещаться на натрий, также были частично блокированы. Поэтому растворение бемита и тем более  $\gamma-Al_2O_3$ , в составе отработанного алюмооксидного адсорбента было сильно затруднено. Малое количество катионов алюминия в жидкой фазе приводило к формированию некоторого количества байерита

и 3,02 % масс.  $Na_7Al_3O_8$ , которому соответствовали линии с  $d = 9,7; 6,89; 6,63; 5,29; 5,02; 4,94; 3,49; 3,45; 3,17; 2,47; 2,44 \text{ \AA}$  в дифрактограммах (рис.2). Часть гидроксида натрия превращалась в  $Na_2CO_3$  (0,92 %) и  $NaAlCO_3(OH)_2$  (4,2 %), а основное количество гидроксида натрия (1,5 % масс. Na) кристаллизовалась в поверхностных порах адсорбента в виде 3,72 % масс.  $NaOH \cdot H_2O$ . Как следствие, на поверхности гранул наблюдалась самая высокая концентрация основных центров с  $pK_a \geq + 10$  (табл. 1).



**Рис. 2. Дифрактограммы адсорбентов, полученных на основе отработанного алюмооксидного адсорбента**

При синтезе образцов на основе порошков прокаленного исходного сырья, а также экструдата гидроксида алюминия аморфная фаза, так называемый р-оксид

алюминия, превращалась в байерит. Интенсивность линий байерита с  $d = 4,7873; 4,34934; 3,2226; 2,2283; 1,7228; 1,5987; 1,4588; 1,3303 \text{ \AA}$  возрастала с увеличением

## ТЕХНИКА ФАНЛАРИ

температуры предварительного прокаливания от 600 до 820 °С. При этом выраженность гало, соответствующих рентгенографическому проявлению смеси соединений натрия (алюминатов, карбонатов и карбоалюмината), несколько возросла, по сравнению с образцами на основе непрокаленного гидроксида алюминия. Следует отметить, что гало с максимумом в области углов  $2\theta = 8,98-10,2$  градусов может также указывать на присутствие аморфизированного туканита –  $Al_2(OH)_6H_2O$ . Характер изменения массо-

вого отношения Na : Al : C в продуктах выщелачивания водой свидетельствовал, во-первых, о более интенсивном взаимодействии гидроксида натрия с атмосферным углекислым газом даже во время краткосрочной стадии смешения с прокаленными оксидами алюминия (табл. 2), во-вторых, о практически полном сохранении количества карбоната и карбоалюмината натрия во время операций термообработки синтезированных образцов при температурах 80 °С (табл. 1), 600 °С и 820 °С (табл. 2).

Таблица 2

Результаты анализа образцов, прокаленных при 820 °С

Шифр образцов	Содержание; % масс.					$S_{уд}, м^2/г$	Концентрация основных центров с различными рК <sub>а</sub> ; мг-экв/г			Величина адсорбции; г адсорбата на 100 г адсорбента
	Растворимых в воде				$NaAlCO_3(OH)_2$		7.2-8.3	8.3-10	≥10	
	Массовое отношение Na:Al:CO <sub>3</sub>	Na <sup>+</sup>		$Na_7Al_3O_8$						
		$Na_xAl_yO_z$	$Na_2CO_3 \cdot H_2O$							
1А	1:0,82:0,02	3,74	0,06	4,46	-	76,2	0,11	0,35	0,03	12,8/8,8
1Б	1:0,54:0,51	2,31	1,50	2,32	0,4	58,0	0,07	0,21	0,02	10,5/8,7
2А	1:0,90:0,20	2,96	0,46	1,40	3,2	87,7	0,10	0,21	0,04	10,6/10,1
2Б	1:0,74:0,45	2,25	1,02	1,10	5,2	80,3	0,15	0,15	0,06	7,9/15,3
3А	1:0,61:0,29	2,73	0,77	3,86	0,3	66,6	0,12	0,48	0,31	14,0/6,0
3Б	1:0,35:0,60	1,95	1,69	3,56	1,5	64,2	0,08	0,41	0,27	13,1/6,2
4А	1:3,80:0,58	0,93	0,75	0,92	0,42	78,4	0,13	0,10	0,05	7,7/8,8
4Б	1:1,56:0,94	0,37	0,96	0,47	9,27	62,3	0,07	0,06	0,02	7,5/8,9
5А	1:0,56:0,35	2,44	0,88	3,56	3,6	73,5	0,04	0,39	0,30	13,0/8,9
5Б	1:0,55:0,51	2,15	1,39	2,07	2,1	72,8	0,06	0,32	0,30	12,5/9,0
6А	1:0,47:0,48	2,32	1,34	3,63	1,4	52,4	0,03	0,46	0,26	13,7/5,8
6Б	1:0,29:0,75	1,69	2,11	3,19	0,6	51,3	0,02	0,40	0,23	13,0/5,6
7Б	1:0,72:0,16	2,90	0,40	3,68	4,25	67,7	0,05	0,52	0,37	14,2/8,4
8Б	1:0,63:0,24	2,72	0,62	3,79	3,43	88,5	0,09	0,45	0,36	13,7/9,6

В-третьих, это свидетельствует о резком уменьшении доли полиалюминатов натрия в составе как высушенных, так и прокаленных образцов, на фоне относительного роста количества

$Na_7Al_3O_8$ , по сравнению с  $NaAlO_2$ .

По результатам тестирования основных центров порошкообразных образцов установлено, что максимальное количество фазы  $Na_7Al_3O_8$  (4,46 % масс.), способной

ионизировать молекулу тимолфталейна ( $pK_a \geq 10$ ), сформировалось на образце 1А-820, где при высокой температуре наиболее глубоко протекали твердофазные реакции.

Сравнение способности синтезированных образцов к поглощению вредных примесей из газовой фазы показало, что полная адсорбционная емкость по парам воды хорошо коррелировала с их удельной поверхностью. Максимальное количество хемосорбированного HCl было зафиксировано на образце 1А-80 на основе промышленного гидроксида алюминия с наибольшим содержанием полиалюминатов натрия и уменьшалось в ряду 1А-80 > 1Б-80 > 4А-80 > 4Б-80, по мере снижения их концентрации и роста количества натрия в составе карбонатов и карбоалюмината натрия. Однако при адсорбции HCl на их поверхности достаточно быстро возникали сильные кислотные центры с  $pK_a \leq -3$ . Адсорбция HCl образцами, полученными с применением высокотемпературной обработки и 7Б-80, сопровождалась медленным снижением концентрации основных центров с одновременным появлением слабых кислотных центров с  $pK_a \approx +3,8$ . Лишь в заключительной фазе адсорбции на поверх-

ности гранул возникали сильные кислотные центры, обусловленные накоплением фазы безводного  $AlCl_3$ , которая является фактором, ускоряющим образование хлорированных олигомеров.

### Выводы

Выявлено, что для улучшения адсорбционных характеристик низкотемпературных адсорбентов, содержащих 3,88 % масс. натрия, необходимо ограничивать контакт реакционной массы с атмосферным углекислым газом. Адсорбционная емкость по HCl с увеличением доли полиалюминатов натрия возрастает в большей степени, чем в присутствии карбонатов и карбоалюмината натрия.

В высокотемпературных образцах адсорбционные свойства и подавление потенциальной активности адсорбента в нежелательных побочных реакциях олигомеризации определяются количеством образующейся фазы  $Na_7Al_3O_8$ , а также  $NaOH \cdot H_2O$  и  $Na_2CO_3$  в объеме пор.

Применение гранул отработанного алюмооксидного адсорбента позволяет достигнуть оптимального сочетания адсорбционной емкости по HCl и поверхностных свойств без применения высокотемпературной обработки.

**Авторы выражают благодарность Молодоженюк Т.Б., к.х.н., старшему научному сотруднику за помощь при подготовке статьи.**

**Работа выполняется при поддержке Министерства инновационного развития Республики Узбекистан по гранту № И-БВ-КФ-2019-2.**

### Источники и литература

1. Карпова Н.Ю., Шаманов В.А., Батракова Г.М. Оценка использования алюмосодержащих отходов в производстве строительных материалов // Вестник ПНИПУ. Прикладная экология. Урбанистика. – 2016. – №3. – С. 49-60. DOI: 10.15593/2409-5125/2016.03.04/.
2. Yunusov M.P. Synthesis and research of Co-Ni-Mo catalysts of oil fractions hydroprocessing / M.P. Yunusov, Sh.M. Saidaxmedov, Sh.B. Djalalova, Kh.A. Nasullaev, Sh.T. Gulyamov, N.F. Isaeva, E.I. Mirzaeva // Catalysis for sustainable energy. – Poland, 2015. – No 2. – Pp. 43-56.
3. RU 2217208 C2 B01D 15/00, 53/02, 53/68 30.03.1999.
4. RU 2219995 C2 B01J 20/08, B01J 53/68, 27.12.2003.
5. Factors controlling precipitation of finer size alumina trihydrate / I.N. Bhattacharya, J.K. Pradham, P.K. Gochhayat et al. // J. Miner. Process. – 2002. – Vol. 65. – Pp. 109-124.
6. Chen Q., Yin J., Yin Z. Effect of mechanically activated seeds on the agglomeration process of supersaturated sodium aluminate liquors // Light Metals. – 2007. – Pp. 157-161.
7. Watling H. Gibbsite crystallization inhibition 2. Comparative effects of selected alditols and hydroxycarboxylic acids // Hydrometallurgy. – 2000. – Vol. 55. – Pp. 289-309.
8. Loginova I.V., Shoppert A.A. Preparation of Active Aluminum Hydroxide and Its Use for Production of Finely Dispersed Alumina // Russian Journal of Non-Ferrous Metals. – 2014. – Vol. 55. – Pp. 234-237.

9. Шопперт А.А. Изучение кинетических закономерностей осаждения гидроксида алюминия из щелочно-алюминатного раствора при использовании солей алюминия в качестве затравки / Шопперт А.А., Логинова И.В., Ситшаева А.С., Чайкин Л.И. // Вестник ИргТУ. – 2016. – № 5 (112). – С. 159-167. DOI: 10.21285/1814-3520-2016-5-159-167/.

10. Morphology, evolution and other characteristics of gibbsite crystals grown from pure and impure aqueous sodium aluminate solutions / C. Sweegers, H.C. De Conincka, H. Meekesa et al. // J. Cryst. Growth. – 2001. – Vol. 233. – Pp. 567-582.

11. Zeng J., Yin Z., Chen Q. Intensification of precipitation of gibbsite from seeded caustic sodium aluminate liquor by seed activation and addition of crown ether // Hydrometallurgy. – 2007. – Vol. 89. – Pp. 107-116.

12. Исаева Н.Ф., Джалалова Ш.Б. Технология приготовления носителей на основе гидроксида алюминия различного срока хранения //Узбекский журнал нефти и газа. – Т, 2012. – С. 27-31.

13. RU 2626004 C1 B01 J 37/08, 21/04, B82B 3/00, C01F 7/02 , 2016.08.03; Волкова Г.И., Иванов В.Г., Кухаренко О.А. Влияние условий синтеза на структуру и свойства ультрадисперсных оксигидроксидов алюминия // Химия в интересах устойчивого развития. – 2005. – № 13. – С. 427-432.

14. RU 2219995 C1 C01F 7/14. 09.12.2015.

15. Чукин Г.Д. Строение оксида алюминия и катализаторов гидрообессеривания. Механизмы реакций. – М., 2010. – 288 с.

### **Рецензент:**

Маматкулов Ш.И., кандидат физико-математических наук, заведующий лабораторией Института материаловедения НПО «Физика-Солнце» им. академика С.А. Азимова Академии наук Республики Узбекистан.