

(19)



Евразийское
патентное
ведомство

(21) 202193037 (13) A1

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ

(43) Дата публикации заявки
2022.03.05(22) Дата подачи заявки
2020.05.08

(51) Int. Cl. C01B 39/00 (2006.01)
C01B 33/26 (2006.01)
B01J 20/16 (2006.01)
B01J 21/12 (2006.01)
B01J 21/16 (2006.01)
B01J 37/03 (2006.01)
B01J 29/06 (2006.01)
C22B 3/12 (2006.01)
C22B 3/22 (2006.01)
C22B 3/44 (2006.01)
C22B 7/00 (2006.01)

(54) СИНТЕЗ АДСОРБЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

(31) 2019901952

(32) 2019.06.05

(33) AU

(86) PCT/AU2020/050457

(87) WO 2020/243770 2020.12.10

(71) Заявитель:
ЗЕОТЕК ЛИМИТЕД (AU)

(72) Изобретатель:

Воган Джеймс, Пэн Хун (AU)

(74) Представитель:

Медведев В.Н. (RU)

(57) Способ производства цеолитов, включающий а) прокаливание глинистого материала с образованием аморфного материала из глинистых компонентов в глинистом материале, б) выщелачивание материала со стадии (а) в выщелачивающем растворе с получением раствора, содержащего растворенный алюминий, растворенный диоксид кремния и твердый остаток, с) отделение твердого остатка от раствора и d) кристаллизацию цеолитов из раствора со стадии (с).



A1

202193037

202193037

A1

ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

2420-571449ЕА/030

СИНТЕЗ АДСОРБЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

ОБЛАСТЬ ТЕХНИКИ

[0001] Настоящее изобретение относится к способу получения абсорбентов. Более конкретно, настоящее изобретение относится к способу получения цеолитов.

УРОВЕНЬ ТЕХНИКИ

[0002] Цеолиты представляют собой микропористые алюмосиликатные материалы. Они нашли широкое коммерческое использование в качестве адсорбентов и катализаторов. Цеолиты, которые используются в промышленных масштабах, синтезируются в промышленных процессах, чтобы гарантировать достижение желаемой чистоты цеолита для использования в промышленном процессе. В этом отношении, хотя цеолиты действительно встречаются в природе, природные цеолиты обычно содержат примесные элементы и минералы, что делает их менее полезными для коммерческого использования.

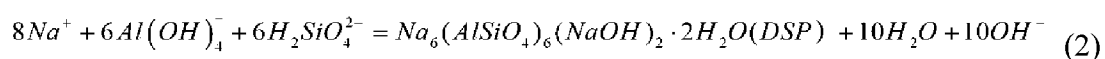
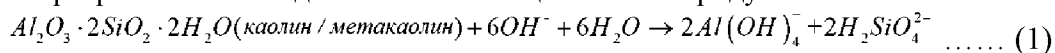
[0003] Промышленное производство цеолитов в настоящее время включает формирование растворов алюминия и силиката и смешивание этих растворов вместе в условиях, которые приводят к осаждению цеолитов. В качестве одного примера, раствор алюмината натрия смешивают с раствором силиката натрия при щелочном pH (возникающем из-за алюмината в растворе) при перемешивании и в присутствии затравочных частиц и/или шаблонных агентов при температуре около 90 °C. Это приводит к осаждению цеолитов.

[0004] Цеолиты представляют собой кристаллические микропористые алюмосиликаты, которые имеют трехмерный каркас из SiO_4 и AlO_4 . Цеолиты содержат каркасы молекулярных размеров, которые могут иметь большие центральные поры, образованные кольцами разного диаметра. Благодаря микропористым свойствам цеолитов они находят множество применений в различных областях, таких как моющие средства для стирки, ионный обмен и очистка воды. Существует также множество различных цеолитов, которые могут существовать в природе или могут быть синтезированы, синтетические цеолиты более дороги, но они имеют гораздо более широкий спектр применения, чем природные цеолиты. Одной из основных тем исследований является способность цеолитов адсорбировать катионы металлов для удаления их из потоков сточных вод из-за их отрицательного заряда, высокой пористости и потенциально низкой стоимости. Большинство отчетов, относящихся к этому вопросу, сосредоточены на цеолите LTA (также называемом цеолитом 4A из-за размера пор 4 Å, причем эти два термина будут использоваться как взаимозаменяемые в данной спецификации). Цеолит 4A был синтезирован из летучей золы угля (CFA), которая показала очень похожую максимальную адсорбционную способность с разницей в 3 мг/г для Cu^{2+} (50,45 и 53,45 мг/г для CFA и коммерческого продукта соответственно). Цеолит A (LTA), синтезированный из летучей золы угля, показал более высокую эффективность удаления по сравнению с цеолитом X, синтезированным из летучей золы угля, который достиг адсорбционной способности 47 и

83 мг/г для Cu^{2+} и Zn^{2+} . Наибольшая адсорбционная способность была достигнута при использовании 0,5 г ЛТА, что чрезвычайно мало по сравнению с емкостью других синтетических цеолитов или даже с некоторыми из природных цеолитных материалов.

[0005] В целом, как показано на фиг. 1, для синтеза цеолитов из минералов, содержащих каолинит, необходимы два основных этапа: (i) аморфизация, что означает преобразование каолинита в аморфное твердое вещество (метакаолин) путем термической активации ($> 500\text{ }^{\circ}\text{C}$), и (ii) цеолитизация - растворение аморфных твердых веществ с помощью щелочного раствора для синтеза цеолита. Для стадии аморфного перехода температура и время процесса термической активации являются ключевыми параметрами процесса. Различные группы исследовали аморфный переход каолинита с разных точек зрения. Чандрасекар исследовал влияние температуры метакаолинизации на образование цеолита 4А из каолинита. Результаты показали, что температура прокаливания $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ при времени нагревания один час является оптимальной для превращения этой глины в реактивный метакаолин. Позже исследования показали, что оптимальным диапазоном является температура $600\text{--}700\text{ }^{\circ}\text{C}$. Для стадии цеолитизации существует несколько подстадий для выполнения гидротермального синтеза, включая образование геля суспензии, нагревание геля суспензии с образованием кристаллов цеолита и прокаливание кристаллических цеолитов для удаления органических подложек, если органические подложки были добавлены в раствор для фазы, и контроль морфологии. Процесс цеолитизации является сложным и зависит от многих факторов, таких как соотношение силиката и алюмината, исходные материалы, органические подложки, условия выдержки, время и температура кристаллизации, а также щелочность, как показано в уравнениях 1 и 2.

[0006] Большинство месторождений каолиновых руд содержат значительное количество других минеральных примесей, особенно кварца, полевого шпата и мусковита. Эти примеси часто влияют на качество глины и ее конечные свойства цеолита для адсорбции. Чтобы свести к минимуму примеси, каолин необходимо очищать для синтеза цеолитов. На стадиях очистки в известных процессах можно использовать механическое разделение для отделения крупной фракции для удаления части примесей, что увеличит техническую сложность процесса, а оставшая часть примесей все еще останется в глине. Лишь в нескольких исследованиях рассматривалось удаление примесей, но, как правило, примесям разрешается попадать в конечные цеолитные продукты.



[0007] Благодаря достижениям, связанным с промышленным развитием с 20-го века, потребление первичного металла и угля значительно увеличилось за последние сто лет. Накопление хвостов горных работ привело к серьезному экологическому и финансовому бремени для промышленности и правительства из-за оккупации земель, а также загрязнения почвы и воды. Захоронение, утилизация или восстановление этих хвостохранилищ стало

неотложной проблемой. В последнее время было проведено множество исследований этих хвостохранилищ для их использования в качестве потенциальных материалов или сырья для извлечения ценных компонентов. Большинство хвостохранилищ содержат значительное количество глинистых материалов, например, минералов каолина, который является богатым источником Si и Al. Каолинит, $\text{Al}_2[\text{Si}_2\text{O}_5](\text{OH})_4$, является основной фазой каолиновой группы глинистых минералов. Он образуется, когда безводный алюмосиликат, содержащийся в породах, богатых полевым шпатом, изменяется в результате выветривания или гидротермальных процессов. Кристаллическая структура каолинита состоит из плоскости тетраэдров SiO_4 , связанных атомами кислорода, параллельной плоскости октаэдров $\text{AlO}_2(\text{OH})_4$.

[0008] Будет ясно понято, что, если в данном документе делается ссылка на публикацию предшествующего уровня техники, эта ссылка не является признанием того, что публикация является частью общеизвестных знаний в данной области техники в Австралии или в любой другой стране.

СУЩНОСТЬ ИЗОБРЕТЕНИЯ

[0009] Настоящее изобретение направлено на способ получения цеолитов, который может по меньшей мере частично преодолеть по меньшей мере один из вышеупомянутых недостатков или предоставить потребителю полезный или коммерческий выбор.

[0010] С учетом вышеизложенного, настоящее изобретение в одной форме в целом относится к способу получения цеолитов, включающему:

a) прокаливание глиносодержащего материала с образованием аморфного материала из компонентов глины в глинистом материале,

b) выщелачивание материала со стадии (a) в выщелачивающем растворе с получением раствора, содержащего растворенный алюминий, растворенный диоксид кремния и твердый остаток,

c) отделение твердого остатка от раствора, и

d) кристаллизацию цеолитов из раствора со стадии (c).

[0011] В способе настоящего изобретения используются глиносодержащие материалы в качестве сырья для производства цеолитов. Глинистые материалы широко распространены, доступны и недороги. Глинистые материалы также широко встречаются в хвостохранилищах и в вскрышных породах, удаленных при горных работах. Эти источники обещают обеспечить большие количества недорогого исходного материала для настоящего способа, а также повысить ценность материалов, которые в противном случае были бы проблемными отходами.

[0012] Большинство глинистых материалов содержат гидратированные силикаты алюминия с примесями, которые обычно могут включать кварцит, полевошпат, мусковит, оксиды металлов и органические вещества. В настоящем изобретении можно использовать большое разнообразие глинистых материалов. Особенно подходят каолиновые глины. Типы глин, которые можно использовать в настоящем изобретении, включают каолинит ($\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$), галлуазит ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$) и монтмориллонит ($\text{Al}_4(\text{Si}_4\text{O}_{10})_2(\text{OH})_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$).

Другие материалы, которые включают фазы каолинита, галлуазита или монтмориллонита и могут быть использованы в настоящем изобретении, включают хвостохранилища, хвостохранилища добычи каолина, каолин из пустой породы угля, хвосты добычи или флотации бентонитовых глин и бокситов, хвосты флотации угля и бокситов.

[0013] Стадия прокаливания используется для превращения глинистых компонентов глинистого материала в аморфный материал. В одном варианте осуществления стадия прокаливания включает определение фазового превращения глинистого материала с использованием высокотемпературной рентгенографии (дифракции рентгеновских лучей) по месту. В одном варианте осуществления один или большее количество образцов глинистого материала подвергались запрограммированной скорости и времени нагревания, и для получения рентгенограммы фазового превращения для глинистого материала использовали рентгенографию по месту. После получения полной рентгенограммы фазового превращения была определена оптимальная температура и время прокаливания для проведения крупномасштабного прокаливания глинистого материала с использованием обычного оборудования для прокаливания (такого как печь). Это позволяет избежать перегрева глинистого материала на стадии прокаливания и может благоприятно минимизировать затраты энергии, необходимые на стадии прокаливания.

[0014] В другом варианте осуществления стадия прокаливания включает нагревание глинистого материала до предварительно заданной температуры в течение предварительно заданного периода времени. В некоторых вариантах осуществления настоящее изобретение включает любую стадию прокаливания, подходяще любую стадию прокаливания, которая превращает большую часть или весь глинистый материал в аморфный материал.

[0015] Температуры, используемые на стадии прокаливания, могут варьироваться от 600 °C до 900 °C. Время, в течение которого глинистый материал нагревают на стадии прокаливания, может варьироваться в зависимости от температуры, при этом более высокие температуры требуют меньшего времени для прокаливания. Следует отметить, что и температура, и время могут изменяться в зависимости от минералогии минералов и эффективности оборудования для прокаливания.

[0016] В одном варианте осуществления глинистый материал помещается в печь на стадии прокаливания, при этом печь нагревается до температуры от 600 °C до 900 °C, или от 625 °C до 800 °C, или от 650 °C до 750 °C.

[0017] В некоторых вариантах осуществления глинистый материал подвергается нагреванию на стадии прокаливания в течение периода времени от 1 минуты до 2 часов. Как упомянуто выше, чем выше температура, используемая на стадии прокаливания, тем меньше времени требуется для достижения превращения глинистого материала в аморфную фазу. В одном варианте осуществления время нагрева, используемое на стадии прокаливания, составляет от 5 минут до 1,5 часов или от 8 минут до 1,5 часов. Некоторые периоды времени и температуры, которые могут быть подходящими для прокаливания каолиновых материалов, включают:

650 °C в течение 1,5 часов,

700 °C в течение 0,5 часа,

750 °C в течение 8 минут.

[0018] На стадии прокаливания глинистые материалы подвергаются процессу дегидроксилирования и превращаются в аморфный материал. Если на стадии прокаливания используется материал каолиновой глины, то на стадии прокаливания каолинит превращается в метакаолин.

[0019] Было обнаружено, что примесные материалы в глинистом материале, подаваемом на стадию прокаливания, обычно не подвергаются воздействию стадии прокаливания. Например, примеси кварца, мусковита и полевого шпата остаются практически неизменными на стадии прокаливания. В некоторых вариантах осуществления этап прокаливания проводят при температуре ниже той, при которой кварц, полевой шпат или мусковит претерпевают фазовое превращение.

[0020] После стадии прокаливания аморфный материал удаляется из печи. В некоторых вариантах осуществления аморфному материалу позволяют остыть по меньшей мере до температуры, которая эквивалентна температуре, при которой проводится стадия выщелачивания. В других вариантах осуществления аморфный материал удаляется из печи и помещается на транспортировку и/или хранение, чтобы его можно было подвергнуть выщелачиванию в другом месте или на более поздней стадии.

[0021] На стадии выщелачивания аморфный материал, извлеченный из стадии прокаливания, выщелачивают в выщелачивающем растворе. Это растворяет алюминиевые компоненты и силикатные компоненты из аморфного материала. Однако примесные компоненты, которые присутствовали в аморфном материале, не растворяются и остаются в виде твердого остатка. Следует понимать, что нерастворенный твердый остаток на стадии выщелачивания находится в форме материала в виде частиц. Стадия выщелачивания обычно проводится при перемешивании, чтобы гарантировать адекватное перемешивание твердого материала и выщелачивающего раствора, что улучшает кинетику выщелачивания.

[0022] В одном варианте осуществления выщелачивающий раствор содержит щелочной раствор. Подходящий щелочной раствор включает раствор гидроксида натрия, хотя также могут использоваться другие растворы гидроксида, такие как КОН. Гидроксид натрия широко доступен и относительно недорог, поэтому его предпочтительно использовать на стадии выщелачивания.

[0023] В одном варианте осуществления щелочной раствор содержит раствор гидроксида, имеющий молярное содержание гидроксид-ионов, составляющее по меньшей мере 1М или от 1М до 6М, или от 1М до 5М, или от 1М до 4М, или от 2М до 6М. В экспериментальной работе, проведенной авторами настоящего изобретения, в качестве выщелачивающего раствора использовали раствор гидроксида натрия с концентрацией 4М.

[0024] Стадия выщелачивания может проводиться при температуре, при которой осаждение кристаллизации цеолитов или других продуктов обескремнивания (DSP) подавляется или сводится к минимуму. В этом отношении растворы, содержащие растворенный алюминий и растворенный диоксид кремния или растворенные силикаты,

являются метастабильными и будут иметь тенденцию к выпадению из них твердых частиц. Такие растворы становятся менее стабильными при более высоких температурах. На стадии выщелачивания нерастворенный твердый остаток, который содержит нерастворенные примесные частицы, смешивают с выщелачивающим раствором. Соответственно, если есть какое-либо осаждение цеолитов или DSP на стадии выщелачивания, это будет иметь тенденцию происходить на нерастворенных частицах примесей. Этот материал необходимо отделить от раствора, и его можно отбросить. Соответственно, осаждение цеолитов или DSP на стадии выщелачивания представляет собой потерю выхода, и его следует избегать. DSP, которые в противном случае могут выпадать в осадок, могут включать другие фазы цеолита, такие как аморфные цеолиты, содалит, цеолит LTN или канкринит.

[0025] В одном варианте осуществления температура, используемая на стадии выщелачивания, составляет менее 70 °C или от 50 °C до 70 °C. Было обнаружено, что при температурах от 50 °C до 70 °C выщелачивание происходит с достаточно высокой скоростью, чтобы быть полезным, и что осаждения цеолитов или DSP можно избежать, контролируя время, в течение которого проводится выщелачивание. Например, если выщелачивание проводится менее 1 часа, например, от 5 минут до 1 часа, или от 10 минут до 30 минут, или от 15 минут до 30 минут, большая часть алюминия и диоксида кремния в аморфном материале будет растворяться, в то время как осаждение цеолитов или DSP маловероятно. В этом отношении авторы настоящего изобретения обнаружили, что выщелачивание при температурах от 50 °C до 70 °C и в течение времени от 10 минут до 30 минут приводит к хорошему растворению компонентов алюминия и диоксида кремния и к небольшому или отсутствующему образованию осажденных цеолитов или DSP. В общих чертах, использование температуры выщелачивания в нижней части диапазона позволит использовать более длительные периоды времени выщелачивания, в то время как использование температуры выщелачивания в верхней части диапазона потребует использования более коротких периодов времени выщелачивания.

[0026] Авторы изобретения также обнаружили, что примеси, такие как кварц, мусковит и полевой шпат, не растворяются на стадии выщелачивания, а остаются в виде твердых частиц, смешанных с выщелачивающим раствором. Поскольку эти материалы будут представлять собой примеси, если они будут включены в цеолитный продукт, смесь продуктивного раствора выщелачивания и твердого остатка подвергают стадии разделения твердое/жидкое, чтобы отделить нерастворенный твердый остаток от продуктивного раствора выщелачивания. Можно использовать любую подходящую технику разделения твердой и жидкой фаз. Фильтрация является лишь одним примером. Другие возможные стадии разделения твердой и жидкой фаз, которые можно использовать, включают осаждение, декантирование, центрифугирование, циклонное разделение, гидроциклонное разделение и т. п. Квалифицированный специалист поймет, что существует множество различных процессов или методик разделения твердой и жидкой фаз, которые можно использовать на этой стадии.

[0027] Стадия разделения твердой и жидкой фаз приводит к получению очищенного

продуктивного раствора выщелачивания. Твердый остаток, который отделяется от продуктивного раствора выщелачивания, можно отбросить, или он может быть подвергнут второй стадии выщелачивания, чтобы извлечь из него дополнительные алюминиевые и силикатные компоненты, или подвергнуться дальнейшей обработке. Например, если глинистый материал содержит боксит, твердый остаток на стадии выщелачивания будет содержать боксит, имеющий более низкое содержание диоксида кремния, и его можно направить на завод с процессом Байера/по переработке глинозема для извлечения из него глинозема. В других вариантах осуществления твердый остаток можно использовать в качестве строительных продуктов, дорожной основы или в качестве корма для завода по производству удобрений.

[0028] Затем очищенный продуктивный раствор выщелачивания используют для образования цеолитов. Очищенный продуктивный раствор выщелачивания содержит растворенный алюминий и растворенные силикаты. Продуктивный раствор выщелачивания имеет щелочной pH, поэтому растворенный алюминий, вероятно, будет присутствовать в виде алюмината, а растворенные частицы диоксида кремния, вероятно, будут присутствовать в виде силиката. Этот раствор можно обработать обычными методами для образования цеолитов.

[0029] В некоторых вариантах осуществления к продуктивному раствору выщелачивания может быть добавлен дополнительный материал для изменения отношения Al к Si в продуктивном растворе выщелачивания. Например, силикагель может быть добавлен для увеличения количества Si в растворе. Регулировка отношения Al к Si в продуктивном растворе выщелачивания может обеспечить некоторый контроль над образующимся цеолитным продуктом, например цеолитом X, содалитом A и т. д. Изменение условий обработки на стадии кристаллизации может также обеспечить некоторый контроль над производимым продуктом. Следует отметить, что способы предшествующего уровня техники, описанные в этом описании, не позволяли добавлять силикагель (за исключением случая, когда добавлялся NaOH), потому что силикагель было трудно или невозможно диспергировать.

[0030] В одном варианте осуществления продуктивный раствор выщелачивания нагревают до температуры от 80 °C до 100 °C и перемешивают, чтобы вызвать осаждение цеолитов. В другом варианте осуществления продуктивный раствор выщелачивания нагревают до температуры примерно 90 °C и перемешивают, чтобы вызвать осаждение цеолитов. Перемешивание используется для удерживания частиц цеолита во взвешенном состоянии в растворе и предотвращения агломерации частиц в чрезмерно большие частицы.

[0031] На стадии кристаллизации можно использовать время пребывания от 30 минут до 10 часов, или от 1 часа до 5 часов, или от 1 часа до 4 часов.

[0032] Также может быть возможным добавление агентов для формирования подложки, таких как органические агенты для формирования подложки, затравочные частицы и/или другие добавки, которые обычно используются в обычном производстве цеолита на стадии кристаллизации цеолита по настоящему изобретению.

[0033] Как только частицы цеолита образованы, их обычно отделяют от раствора, промывают и сушат. Цеолиты также можно прокаливать, например, для удаления любых органических агентов для формирования подложки.

[0034] Раствор, который отделен от цеолита, может быть возвращен или рециркулирован на стадию выщелачивания, или его можно использовать для проведения второй стадии выщелачивания твердого остатка, удаленного с начальной стадии выщелачивания. В некоторых вариантах осуществления свежий выщелачивающий раствор добавляют к раствору, извлеченному на стадии кристаллизации. Также может быть необходимым стравить часть выщелачивающего раствора, чтобы предотвратить накопление примесей в рециркулируемом растворе.

[0035] Варианты осуществления способа согласно первому аспекту настоящего изобретения позволяют образовывать цеолиты из недорогого исходного материала и неочищенного исходного материала. Цеолиты могут иметь высокую чистоту благодаря удалению примесных компонентов после стадии выщелачивания, но перед стадией кристаллизации цеолита. Избегая осаждения цеолитов или DSP на стадии выщелачивания, потери выхода сводятся к минимуму. Раствор, извлеченный на стадии кристаллизации цеолита, можно рециркулировать на стадию выщелачивания или на вторую стадию выщелачивания, тем самым дополнительно улучшая экономические показатели процесса.

[0036] Во втором аспекте настоящее изобретение обеспечивает способ управления стадией прокаливания, включающий стадии прокаливании материала при повышенной температуре и мониторинг фазы или фаз прокаливаемого материала во время прокаливании с использованием высокотемпературной рентгенографии по месту, определяя, когда желаемое фазовое превращение в материале было завершено, и либо уменьшение нагрева в печи, либо удаление материала из печи после того, как желаемое фазовое превращение в материале было завершено.

[0037] В одном варианте осуществления второго аспекта настоящего изобретения способ дополнительно включает управление температурой печи для повышения температуры печи, если фазовое превращение в материале не происходит или происходит со скоростью, которая определена как слишком медленная.

[0038] Способ второго аспекта настоящего изобретения может использоваться для управления прокаливанием глинистого материала как часть способа производства цеолитов в соответствии с первым аспектом настоящего изобретения. Способ второго аспекта настоящего изобретения может также использоваться для управления прокаливанием других материалов, в которых прокалывание используется для осуществления фазового превращения в материале.

[0039] Использование высокотемпературной рентгенографии по месту позволяет тщательно мониторить фазу или фазы материала, которые присутствуют на стадии прокаливании. Когда высокотемпературная рентгенография по месту показывает, что желаемое фазовое превращение полностью произошло, материал может быть удален из печи или нагревание может быть остановлено в печи, чтобы минимизировать затраты на

нагревание во время стадии прокаливания.

[0040] Способ второго аспекта настоящего изобретения обеспечивает значительно более точное определение как времени, так и температуры, необходимых для воздействия на желаемое фазовое превращение во время прокаливания. Следовательно, может быть достигнуто гораздо более эффективное управление стадией прокаливания, что может повысить экономичность процесса прокаливания.

[0041] Любые из описанных в данном документе признаков могут быть объединены в любой комбинации с любыми одним или большим количеством других признаков, описанных в данном документе, в пределах объема изобретения.

[0042] Ссылка на какой-либо предшествующий уровень техники в данном описании не является и не должна восприниматься как подтверждение или любая форма предположения, что предшествующий уровень техники является частью общеизвестных знаний.

КРАТКОЕ ОПИСАНИЕ ГРАФИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

[0043] Различные варианты осуществления изобретения будут описаны со ссылкой на следующие графические материалы, на которых:

[0044] фиг. 1 представляет собой технологическую схему известного процесса синтеза цеолитов из каолиновых минералов;

[0045] фиг. 2 представляет собой технологическую схему способа синтеза цеолитов из каолиновых минералов в соответствии с вариантом осуществления настоящего изобретения;

[0046] на фиг. 3 показаны рентгенограммы по месту термообработанного каолинита от 550 °C до 675 °C;

[0047] на фиг. 4 показаны СЭМ-изображения (а) образца каолина и (b) мета-каолина после термообработки при 650 °C;

[0048] на фиг. 5 показаны графики зависимости концентрации водного силиката от времени во время выщелачивания каолина (фиг. 5a) и выщелачивания метакаолина (фиг. 5b);

[0049] на фиг. 6 показаны рентгенограммы для аморфной фазы и цеолита LTA с использованием нагревания образца каолина при 650 °C;

[0050] на фиг. 7 показаны СЭМ-изображения (а) аморфного цеолита, (b) цеолита LTA, кубического, Pm3m и (c) содалита, частиц в форме шарика шерсти, P43n;

[0051] на фиг. 8 показаны рентгенограммы по месту термообработанного сырьевого материала в примере 2;

[0052] на фиг. 9 показаны рентгенограммы цеолитсодержащего продукта, полученного в примере 2, причем на фиг. 9 также показаны рентгенограммы для цеолитсодержащего продукта, полученного в соответствии со способами предшествующего уровня техники, как описано в данном описании;

[0053] на фиг. 10 показаны рентгенограммы цеолита LTA, образованного в примере 2;

[0054] на фиг. 11 показаны рентгенограммы сырьевого материала каолинита и прокаленного исходного материала в примере 3;

[0055] на фиг. 12 показаны рентгенограммы цеолитсодержащего продукта, полученного в примере 3;

[0056] на фиг. 13 показаны рентгенограммы сырьевого сырья боксита и прокаленного исходного материала в примере 4;

[0057] на фиг. 14 показаны рентгенограммы цеолитсодержащего продукта, полученного в примере 4;

[0058] на фиг. 15 показаны рентгенограммы сырьевых материалов хвостов флотации угля и прокаленного исходного материала в примере 5;

[0059] на фиг. 16 показаны рентгенограммы цеолитсодержащего продукта, полученного в примере 5; и

[0060] на фиг. 17-20 показаны СЭМ-фотографии, сделанные на сканирующем электронном микроскопе, цеолитных продуктов, полученных в примерах 2, 3, 4 и 5, соответственно.

ОПИСАНИЕ ВАРИАНТОВ ОСУЩЕСТВЛЕНИЯ ИЗОБРЕТЕНИЯ

[0061] Следует принять во внимание, что следующие примеры были предоставлены для иллюстрации предпочтительных вариантов осуществления настоящего изобретения. Следовательно, квалифицированный специалист поймет, что настоящее изобретение не следует рассматривать как ограниченное только функциями, описанными в примерах.

[0062] На фиг. 2 показана технологическая схема способа синтеза цеолитов из глинистых минералов в соответствии с одним вариантом осуществления настоящего изобретения. В технологической схеме на фиг. 2 каолиновые минералы 10 подают на стадию 12 обжига, которая проводится в печи. Печь работает при температуре от 600 °C до 750 °C, и каолиновые минералы выдерживаются в печи в течение периода времени от 30 минут до 1 часа. Это превращает каолинит в мета-каолин. Мета-каолин подается на стадию 14 выщелачивания, где смешивается с 4М раствором 16 гидроксида натрия. На стадии 14 выщелачивания компоненты алюминия и кремния в метакаолине растворяются в растворе с образованием раствора алюмосиликата (который, вероятно, состоит из алюминатов и силикатов в растворе). Примеси, такие как кварц, мусковит и полевой шпат, не растворяются на стадии 14 выщелачивания. Стадия 15 разделения твердой и жидкой фаз, такая как фильтрация, используется для отделения продуктивного щелока 18 от выщелачивания от твердых примесей 20.

[0063] Затем продуктивный щелок 20 от выщелачивания обрабатывают на стадии 22 кристаллизации с образованием цеолитов. Стадию 22 кристаллизации проводят при температуре от 80 °C до 100 °C и в течение времени от 1 часа до 4 часов при перемешивании, чтобы вызвать осаждение цеолитов. Другие компоненты, которые могут быть использованы при кристаллизации цеолита, такие как агенты для формирования подложки, затравочные частицы и т. п., также могут быть добавлены на стадии 22 кристаллизации. Дополнительный материал 23 может быть добавлен для изменения отношения Al к Si.

Например, может быть добавлен силикагель. Затем частицы цеолита отделяются от жидкой фазы, и частицы цеолита извлекаются на стадии 24. Частицы цеолита могут быть промыты и высушены, если необходимо, и прокалены для удаления органических агентов для формирования подложки, если необходимо. Обескремненный раствор 26 возвращается на стадию 14 выщелачивания. В другом варианте твердые примеси 20 могут быть смешаны с обескремненным раствором 26 для выщелачивания дополнительных компонентов алюминия и кремния из твердых примесей. Если имеет место рециркуляция щелока от выщелачивания, может потребоваться добавление свежего раствора для выщелачивания и отвод потока от рециркулирующего раствора для выщелачивания для предотвращения нежелательного накопления примесей.

Пример 1

[0064] В этом примере цеолиты были синтезированы в соответствии с одним вариантом осуществления настоящего изобретения. Каолинит (состав показан в таблице 1), гидроксид натрия (2,2% Na_2CO_3 по массе) и гидроксид алюминия (99,4%) были получены от Sigma-Aldrich. Нитрат свинца (99%) и нитрат меди (II) (98%) от ThermoFisher Scientific и гексагидрат хлорида кобальта (II) (98%) от Sigma-Aldrich.

Таблица 1 Данные рентгенофлуоресцентного анализа (РФА) каолинита (мас. %)

Образцы	Al_2O_3	SiO_2	Fe_2O_3	TiO_2	MgO	Na_2O	LOI
Каолин	38,5	44,9	0,74	1,36	0,04	0,08	13,8

Синтез цеолита

[0065] Каолин (~20 граммов) помещали в предварительно нагретую до заданных температур (650 °C) муфельную печь на 0,5 ч для получения прокаленного продукта (аморфный мета-каолин). Затем 2,5 г прокаленных продуктов добавляли в стеклянный стакан объемом 250 мл (с магнитной мешалкой) с 200 мл 4М раствора NaOH, предварительно нагретого до 60 °C. Суспензию выщелачивали в течение 15 минут или 30 минут, затем фильтровали при той же температуре. Отобрали 0,2 мл отфильтрованного жидкого раствора с 10-кратным разведением для анализа ICP. Отфильтрованный жидкий раствор переносили в пластиковую бутылку (250 мл) с двумя стальными шариками для перемешивания. Затем контейнер помещали в водяную баню, предварительно нагретую до заданной температуры (90 °C), со скоростью перемешивания 500 об/мин в течение 4 часов, что является достаточным временем для полной кристаллизации и образования цеолита LTA. В зависимости от химического состава жидкого раствора может потребоваться дополнительное количество гиббсита ($\text{Al}(\text{OH})_3$) для доведения мольного отношения Al/Si до 1. После кристаллизации взвесь фильтровали. Твердый образец промывали и сушили в печи в течение ночи для будущего испытания адсорбции. Жидкий раствор фильтрата рециркулировали, чтобы использовать следующий цикл выщелачивания каолина. Отбирали 0,2 мл жидкого раствора фильтрата с 10-кратным разведением для анализа ICP. В зависимости от химического состава жидкого раствора может потребоваться дополнительное количество NaOH для приготовления раствора щелочи до 4М. Для сравнения мы также использовали образцы каолина или метакаолина для синтеза образцов

содалита (SOD) и образцов аморфного цеолита.

Характеристика образца

[0066] Для проведения высокотемпературного рентгенографического анализа по месту был использован Rigaku Smartlab для определения фазового превращения каолина. Измельченный твердый порошок был добавлен в небольшой контейнер из корунда. Загруженный контейнер помещали на верхнюю часть держателя пробоотборника и закрывали куполом. Скорость нагрева была установлена на 50 °C/мин. Время выдержки для каждого сканирования при каждой температуре составляло 10 минут до времени рентгеновского сканирования, которое составляло приблизительно 15 минут для покрытия диапазона углов 2θ , составляющих 5-40° с использованием облучения Cu K α ($\lambda=1,5406 \text{ \AA}$) при 40 кВ со скоростью сканирования 0,05° в секунду.

[0067] Другие кристаллические твердые фазы были идентифицированы с помощью дифракции рентгеновских лучей (рентгенографии) с помощью рентгенографа Bruker D8 Advance с детектором LynxEye и облучения Cu K α ($\lambda=1,5406 \text{ \AA}$) при 40 кВ со скоростью сканирования 0,05° в секунду для покрытия диапазона углов 2θ , составляющих 5-40°. Для идентификации отражений использовалась база данных 2014 PDF от BRUKER. Морфологию твердых частиц наблюдали с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ, HITACHI SU3500) с ускоряющим напряжением 5 кВ и размером пятна 30.

[0068] Характеристики образцов растворов проводили с использованием атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (ICP-AES).

Результаты

Термическая активация каолина

[0069] Точное определение температуры перехода каолина в аморфное состояние особенно полезно в процессе синтеза с точки зрения затрат энергии. Большинство предыдущих исследователей использовали термогравиметрический анализ (ТГА) для определения температуры и времени фазового перехода. Ранее в большинстве исследований применялся термогравиметрический (ТГ) метод оценки потери массы образцов каолина. Исходя из химической формулы, представленной в уравнении 3, потеря массы составляет около 14%, если чистый каолин полностью дегидроксилирован. Однако большинство образцов каолина содержат примеси, и методика оценки потери массы не очень точна. Это приводит к тому, что термическая активация, как обычно сообщается, происходит в широком диапазоне температур от 550 °C до 1000 °C, что обычно превышает время прокаливания от 1 часа до 12 часов. В данном случае мы реализовали методологию высокотемпературной рентгенографии по месту для мониторинга фазового превращения каолина с запрограммированной скоростью нагрева (5~200 °C в минуту) и коротким временем сканирования (5~16 минут). Вместо измерения потери массы регистрировали изменение интенсивности ключевых фазовых пиков на плоскостях (001) и (002) каолина при различных температурах и периодах времени нагрева. Образец каолина не претерпевает значительных изменений при температуре ниже 500 °C. Как показано на фиг.

3, образец при 550 °C все еще имеет характерные пики каолинита и примесного анатаза ($2\theta=25,33^\circ$). Интенсивность пиков кристаллической плоскости каолинита уменьшается с повышением температуры. При 625 °C пики в диапазоне $20\sim 22^\circ$ и $35\sim 40^\circ$ для каолиновой фазы не обнаруживаются, в то время как пики кристаллической плоскости в (001) и (002) все еще обнаруживаются. При 650 °C на рентгенограммах видны только пики анатаза. Это указывает на то, что каолинит полностью дегидроксилирован до рентгеноаморфной фазы. Дегидроксилирование до аморфной фазы, которое происходит в диапазоне температур 600-675 °C, показано в уравнении 3.



[0070] СЭМ-изображения показывают, что мета-каолин начал терять краевую пластинчатую структуру каолина, как показано на фиг. 4, но по-прежнему имеет слоистую структуру кристаллов, которая указывает на отсутствие кристаллической структуры с большими расстояниями.

Гидротермальный синтез цеолитов

[0071] В процессе синтеза, используемом в этом примере, каолинит или метакаолин растворяются в сильно щелочном растворе, а затем повторно осаждаются в виде нерастворимых силикатов алюмината натрия, известных как цеолиты, согласно уравнениям 1 и 2.

[0072] На фиг. 5а показано выщелачивание/растворение каолинового сырьевого материала с помощью 4М раствора NaOH. Как видно из фиг. 5, каолин довольно медленно растворяется в выщелачивающем растворе. Концентрация силиката в растворе увеличивается по мере растворения каолина. Однако продукты обескремнивания (DSP) начинают выпадать в осадок примерно через 50 минут, и это приводит к снижению концентрации силиката в растворе из-за осаждения DSP. Напротив, когда метакаолин отправляется на испытание выщелачиванием, метакаолин растворяется очень быстро, и почти полное растворение достигается через 10-15 минут. DSP начинает выпадать в осадок примерно через 25-30 минут, при этом максимальная концентрация диоксида кремния в растворе достигается между 10 минутами и 30 минутами. Следовательно, выщелачивая метакаолин при 70 °C в течение периода времени от 10 минут до 30 минут, можно избежать потери силикатов из-за DSP на стадии выщелачивания. Следует понимать, что любой DSP, который выпадает в осадок на стадии выщелачивания, будет выпадать в осадок на твердых примесях, которые не растворяются в выщелачивающем растворе. Поскольку необходимо отделить нерастворенные твердые примеси от выщелачивающего раствора до кристаллизации цеолита, чтобы получить чистый цеолит, DSP, который выпадает в осадок на стадии выщелачивания, будет осаждаться на твердых примесных частицах, что приведет к потере выхода. На фиг. 5 мониторируется концентрация силиката в растворе (выраженная в г/л SiO_2), а каолин и DSP рассчитываются на основе баланса массы.

[0073] Для цеолитов, полученных из сырьевого материала, твердые образцы которого нагревали при 650 °C, как показано на фиг. 6, цеолит LTA является единственной

фазой. СЭМ-изображение показывает кубическую структуру цеолита в форме LTA, как показано на фиг. 7.

Пример 2

[0074] В этом примере в качестве сырьевого материала использовали материал, имеющий состав, указанный в таблице 2.

[0075] Таблица 2: Данные XRF основного химического состава и потери при прокаливании образцов сырья (%)

Al ₂ O ₃	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	SiO ₂	LOI
32,9	1,0	1,3	0,9	51,1	13,0

[0076] Сырьевой материал подвергали следующей обработке:

Стадия термической активации:

[0077] 25-граммовые образцы помещали в керамические контейнеры и переносили в муфельную печь с последующим предварительным нагревом их до целевой температуры 750 °C в течение 1,5 часов. На фиг. 8 показаны рентгенограммы сырьевого материала и прокаленного сырьевого материала.

Стадия выщелачивания и выдержки:

[0078] Синтетический раствор каустика (50 мл) с концентрацией каустика 4М перемешивали на магнитной мешалке при 300~500 об/мин в колбе Эрленмейера на 150 мл и герметизировали парафилом для предотвращения чрезмерной потери жидкости из-за испарения. Раствор нагревали плиткой с регулятором обратной связи. Когда была достигнута заданная температура 60 °C, активированные твердые образцы (1,5 г) добавляли к нагретому раствору. После того как реакция выщелачивания завершилась в течение 1 часа, твердые вещества и жидкости отделили с помощью вакуумной фильтрации. Раствор фильтрата будет использоваться для осаждения продукта цеолита 4A.

Стадия кристаллизации:

[0079] Полученный раствор в результате испытания на выщелачивание переносили в тефлоновую бутылку на 100 или 200 мл или стальной контейнер. Для синтеза различных типов цеолитов в раствор будет добавлен дополнительный источник диоксида кремния или алюминия, чтобы сбалансировать молярное соотношение SiO₂/Al₂O₃. Затем бутылку помещали в водяную баню с температурой 90 °C на 2~4 часа. Твердое вещество фильтровали и промывали деионизированной водой до значения pH <9. Твердый продукт сушили в печи при 105 °C в течение 2~4 часов.

[0080] На фиг. 9 показаны рентгенограммы цеолитсодержащего продукта, полученного в примере 2. На фиг. 9 также показаны рентгенограммы для цеолитсодержащего продукта, полученного в соответствии со способами предшествующего уровня техники, как описано в данном описании. Как видно из фиг. 9, цеолитсодержащий продукт, полученный в соответствии с вариантом осуществления настоящего изобретения, имеет гораздо более низкие уровни других компонентов, чем цеолитсодержащий продукт, полученный в соответствии со способами предшествующего

уровня техники. На фиг. 10 показаны рентгенограммы цеолита LTA, образованного в примере 2.

Пример 3

[0081] В этом примере в качестве сырьевого материала использовали материал, имеющий состав, указанный в таблице 2.

[0082] Таблица 2: Данные XRF основного химического состава и потери при прокаливании образцов сырья (%)

Al ₂ O ₃	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	SiO ₂	LOI
37,0	1,3	1,8	0,9	45,3	13,6

[0083] Сырьевой материал подвергали следующей обработке:

Стадия термической активации:

[0084] 5-граммовые образцы помещали в керамические контейнеры и переносили в муфельную печь с последующим предварительным нагревом их до целевой температуры 650 °C в течение 1 часа.

Стадия выщелачивания и выдержки:

[0085] Синтетический раствор каустика (50 мл) с концентрацией каустика 4М перемешивали на магнитной мешалке при 300~500 об/мин в колбе Эрленмейера на 150 мл и герметизировали парафильмом для предотвращения чрезмерной потери жидкости из-за испарения. Раствор нагревали плиткой с регулятором обратной связи. Когда была достигнута заданная температура 70 °C, активированные твердые образцы (1 г) добавляли к нагретому раствору. После того как реакция выщелачивания завершилась в течение 0,5 часа, твердые вещества и жидкости отделили с помощью вакуумной фильтрации. Раствор фильтрата будет использоваться для осаждения продукта цеолита 4A.

Стадия кристаллизации:

[0086] Полученный раствор в результате испытания на выщелачивание переносили в тefлоновую бутылку на 100 или 200 мл или стальной контейнер. Для синтеза различных типов цеолитов в раствор будет добавлен дополнительный источник диоксида кремния или алюминия, чтобы сбалансировать молярное соотношение SiO₂/Al₂O₃. Затем бутылку помещали в водяную баню с температурой 90 °C на 2 часа. Твердое вещество фильтровали и промывали деионизированной водой до значения pH <9. Твердый продукт сушили в печи при 105 °C в течение 2~4 часов.

[0087] На фиг. 11 показаны рентгенограммы сырьевого материала каолинита и прокаленного каолинита. На фиг. 12 показаны рентгенограммы цеолита, образованного в этом примере. Цеолит представляет собой преимущественно цеолит LTA.

Пример 4:

[0088] В этом примере в качестве сырьевого материала используется боксит с высоким содержанием кремнезема. Бокситы с высоким содержанием кремнезема имели состав, показанный в Таблице 4:

[0089] Таблица 4: Состав бокситового материала с высоким содержанием кремнезема, используемого в качестве сырья в примере 4:

Al ₂ O ₃	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	SiO ₂	LOI
39,3	1,9	24,7	0,1	14,2	19,8

[0090] Сырьевой боксит с высоким содержанием кремнезема включает гиббсит, бемит, гематит, каолинит, кварц, анатаз и органические вещества. Сырьевой материал подвергали следующей обработке:

Стадия термической активации:

[0091] 10-граммовые образцы помещали в керамические контейнеры и переносили в муфельную печь с последующим предварительным нагревом их до целевой температуры 650 °С в течение 1 часа. На фиг. 13 показаны рентгенограммы сырьевого материала боксита и сырьевого материала прокаленного боксита.

Стадия выщелачивания и выдержки:

[0092] Синтетический раствор каустика (50 мл) с концентрацией каустика 4М перемешивали на магнитной мешалке при 300~500 об/мин в колбе Эрленмейера на 150 мл и герметизировали парафином для предотвращения чрезмерной потери жидкости из-за испарения. Раствор нагревали плиткой с регулятором обратной связи. Когда была достигнута заданная температура 60 °С, активированные твердые образцы (2,5 г) добавляли к нагретому раствору. После того как реакция выщелачивания завершилась в течение 0,5 часа, твердые вещества и жидкости отделили с помощью вакуумной фильтрации. Раствор фильтрата будет использоваться для осаждения продукта 4А.

[0093] В этом сырьевом материале твердые примеси 20, образующиеся на стадии 14 выщелачивания, показанной на фиг. 2, содержат обескремненный боксит, который может подаваться на завод с процессом Байера/по переработке глинозема. Поскольку из боксита был удален диоксид кремния, могут быть уменьшены некоторые технологические трудности, возникающие на заводе с процессом Байера/по переработке глинозема из-за избытка диоксида кремния в бокситовом сырье, такие как чрезмерное потребление гидроксида натрия и осаждение продуктов обескремнивания на поверхностях теплообмена, вызывающих загрязнение.

Стадия кристаллизации:

[0094] Полученный раствор в результате испытания на выщелачивание будет перенесен в тefлоновую бутылку на 100 или 200 мл или стальной контейнер. Для синтеза различных типов цеолитов в раствор будет добавлен дополнительный источник диоксида кремния или алюминия, чтобы сбалансировать молярное соотношение SiO₂/Al₂O₃. Затем бутылку помещали в водяную баню с температурой 90 °С на 2 часа. Твердое вещество фильтровали и промывали деионизированной водой до значения pH <9. Твердый продукт сушили в печи при 105 °С в течение 2~4 часов.

[0095] На фиг. 14 показаны рентгенограммы цеолита, образованного в этом примере. Цеолит представляет собой преимущественно цеолит LTA.

Пример 5

[0096] В этом примере в качестве сырьевого материала использовались хвосты угольной флотации. Полный анализ этого сырьевого материала не был выполнен, но

ождается, что он будет содержать около 20% Al_2O_3 . Хвосты угольной флотации обрабатывались на следующих стадиях:

Стадия термической активации:

[0097] 15-граммовые образцы помещали в керамические контейнеры и переносили в муфельную печь с последующим предварительным нагревом их до целевой температуры 650 °С в течение 1 часа. На фиг. 15 показаны рентгенограммы сырьевого продукта угольных хвостов и угольных хвостов после прокаливания.

Стадия выщелачивания и выдержки:

[0098] Синтетический раствор каустика (50 мл) с концентрацией каустика 4М перемешивали на магнитной мешалке при 300~500 об/мин в колбе Эрленмейера на 150 мл и герметизировали парафильмом для предотвращения чрезмерной потери жидкости из-за испарения. Раствор нагревали плиткой с регулятором обратной связи. Когда была достигнута заданная температура 70 °С, активированные твердые образцы (1,5 г) добавляли к нагретому раствору. После того как реакция выщелачивания завершилась в течение 0,5 часа, твердые вещества и жидкости отделили с помощью вакуумной фильтрации. Раствор фильтрата будет использоваться для осаждения продукта.

Стадия кристаллизации:

[0099] Полученный раствор в результате испытания на выщелачивание будет перенесен в тefлоновую бутылку на 100 или 200 мл или стальной контейнер. Для синтеза различных типов цеолитов в раствор будет добавлен дополнительный источник диоксида кремния или алюминия, чтобы сбалансировать молярное соотношение $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$. Затем бутылку помещали в водяную баню с температурой 90 °С на 2 часа. Твердое вещество фильтровали и промывали деионизированной водой до значения pH <9. Твердый продукт сушили в печи при 105 °С в течение 2~4 часов. На фиг. 16 показаны рентгенограммы цеолита, образованного в этом примере. Цеолит представляет собой преимущественно цеолит LTA.

[00100] На фиг. 17-20 показаны СЭМ-фотографии, сделанные на сканирующем электронном микроскопе, цеолитных продуктов, полученных в примерах 2, 3, 4 и 5, соответственно.

[00101] Цеолиты, полученные в соответствии с настоящим изобретением, можно использовать для удаления тяжелых металлов из раствора. Действительно, авторы настоящего изобретения провели экспериментальное испытание, которое показывает, что ионы тяжелых металлов, таких как Cu , Pb и Co , могут быть удалены из раствора с использованием цеолитов, полученных в соответствии с настоящим изобретением.

[00102] Цеолиты, полученные в соответствии с настоящим изобретением, также могут быть использованы в любых других применениях, в которых цеолиты, как известно, могут быть полезными. Примеры включают разделение газов, детергенты, сушку этанола, абсорбцию воды и абсорбцию тяжелых металлов, а также катализ. Специалист поймет, что конечное использование цеолитов, полученных в соответствии с настоящим изобретением, не ограничивается каким-либо из вышеупомянутых применений, но может

распространяться на любое возможное использование цеолитов.

[00103] В настоящем описании и формуле изобретения (если таковые имеются) слово «содержащий» и его производные, включая «содержит» и «содержать», включают каждое из указанных целых чисел, но не исключают включение одного или большего количества дополнительных целых чисел.

[00104] Во всем настоящем описании ссылка на «один вариант осуществления», «вариант осуществления» или аналогичное выражение означает, что конкретный признак, структура или характеристика, описанные в связи с вариантом осуществления, включены по меньшей мере в один вариант осуществления настоящего изобретения. Таким образом, появление фраз «в одном варианте осуществления» или «в варианте осуществления» в различных местах в этом описании не обязательно относится к одному и тому же варианту осуществления. Кроме того, отдельные признаки, структуры или характеристики могут быть объединены любым подходящим образом в одном или большем количестве комбинаций.

[00105] В соответствии с законом, изобретение было описано более или менее конкретным языком в отношении структурных или методических особенностей. Следует понимать, что изобретение не ограничивается конкретными показанными или описанными признаками, поскольку описанные в данном документе средства включают предпочтительные формы реализации изобретения. Следовательно, изобретение заявлено в любой из его форм или модификаций в пределах надлежащего объема прилагаемой формулы изобретения (если таковая имеется), надлежащим образом интерпретируемой специалистами в данной области.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ производства цеолитов, включающий:
прокаливание глинистого материала с образованием аморфного материала из глинистых компонентов в глинистом материале,
выщелачивание материала со стадии (а) в выщелачивающем растворе с получением раствора, содержащего растворенный алюминий, растворенный диоксид кремния и твердый остаток,
отделение твердого остатка от раствора, и
кристаллизацию цеолитов из раствора со стадии (с).
2. Способ по п. 1, отличающийся тем, что глинистый материал содержит каолиновые глины, каолинит ($\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$), галлуазит ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$) и монтмориллонит ($\text{Al}_4(\text{Si}_4\text{O}_{10})_2(\text{OH})_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$), хвостохранилища, хвостохранилища добычи каолина, каолин из пустой породы угля, хвосты добычи или флотации бентонитовых глин и бокситов, хвосты флотации угля и бокситов.
3. Способ по п. 1 или 2, отличающийся тем, что стадия прокаливания включает определение характеристик фазового превращения глинистого материала с использованием высокотемпературной рентгенографии (дифракции рентгеновских лучей) по месту, путем подвергания одного или большего количества образцов глинистого материала запрограммированной скорости и времени нагревания и использование рентгенографии по месту для получения рентгенограммы фазового превращения глинистого материала и определения оптимальной температуры прокаливания и времени прокаливания.
4. Способ по п. 1 или п. 2, отличающийся тем, что стадия прокаливания включает нагревание глинистого материала до предварительно заданной температуры в течение предварительно заданного периода времени.
5. Способ по любому из предшествующих пунктов, отличающийся тем, что температуры, используемые на стадии прокаливания, составляют от 600°C до 900°C или от 625°C до 800°C , или от 650°C до 750°C .
6. Способ по любому из предшествующих пунктов, отличающийся тем, что глинистый материал подвергают нагреванию на стадии прокаливания в течение периода времени от 1 минуты до 2 часов, или от 5 минут до 1,5 часов, или от 8 минут до 1,5 часов.
7. Способ по любому из предшествующих пунктов, отличающийся тем, что на стадии прокаливания используют материал каолиновой глины, и на стадии прокаливания каолинит превращают в метакаолин.
8. Способ по любому из предшествующих пунктов, отличающийся тем, что на стадии прокаливания примеси кварца, мусковита и полевого шпата оставляют по существу неизменными.
9. Способ по любому из предшествующих пунктов, отличающийся тем, что на стадии выщелачивания аморфный материал, извлеченный из стадии прокаливания, выщелачивают в выщелачивающем растворе для растворения алюминиевых компонентов и силикатных компонентов из аморфного материала, при этом примесные компоненты,

которые присутствовали в материале со стадии (а), не растворяют и оставляют в виде твердого остатка.

10. Способ по любому из предшествующих пунктов, отличающийся тем, что выщелачивающий раствор содержит щелочной раствор.

11. Способ по п. 10, отличающийся тем, что щелочной раствор представляет собой раствор гидроксида натрия или раствор гидроксида калия.

12. Способ по любому из предшествующих пунктов, отличающийся тем, что щелочной раствор содержит раствор гидроксида, имеющий молярное содержание гидроксид-ионов, составляющее по меньшей мере 1М или от 1М до 6М, или от 1М до 5М, или от 1М до 4М, или от 2М до 6М.

13. Способ по любому из предшествующих пунктов, отличающийся тем, что стадию выщелачивания проводят при температуре, при которой осаждение кристаллизации цеолитов или других продуктов обескремнивания (DSP) подавляется или сводится к минимуму.

14. Способ по любому из предшествующих пунктов, отличающийся тем, что температура, используемая на стадии выщелачивания, составляет менее 70°C или от 50°C до 70 °C.

15. Способ по любому из предшествующих пунктов, отличающийся тем, что примеси, включая кварц, мусковит и полевой шпат, не растворяют на стадии выщелачивания, а оставляют в виде твердых частиц, смешанных с выщелачивающим раствором, и смесь продуктивного раствора выщелачивания и твердого остатка подвергают стадии разделения твердой и жидкой фаз для отделения нерастворенного твердого остатка от продуктивного раствора выщелачивания.

16. Способ по любому из предшествующих пунктов, отличающийся тем, что стадия разделения твердой и жидкой фазы приводит к получению очищенного продуктивного раствора выщелачивания, а твердый остаток, который отделяют от продуктивного раствора выщелачивания, отбрасывают или подвергают второй стадии выщелачивания для извлечения из него дополнительных алюминиевых и силикатных компонентов или подвергают дальнейшей обработке.

17. Способ по любому из предшествующих пунктов, отличающийся тем, что раствор со стадии (с) содержит очищенный продуктивный раствор выщелачивания, который содержит растворенный алюминий и растворенные силикаты.

18. Способ по п. 17, отличающийся тем, что к продуктивному раствору выщелачивания добавляют дополнительный материал для изменения отношения Al к Si в продуктивном растворе выщелачивания.

19. Способ по п. 18, отличающийся тем, что силикагель добавляют для увеличения количества Si в продуктивном растворе выщелачивания.

20. Способ по любому из пп. 17-19, отличающийся тем, что продуктивный раствор выщелачивания нагревают до температуры от 80°C до 100°C, или около 90°C, и перемешивают, чтобы вызвать осаждение цеолитов.

21. Способ по п. 20, отличающийся тем, что перемешивание используют для удерживания частиц цеолита во взвешенном состоянии в растворе и предотвращения агломерации частиц в чрезмерно большие частицы.

22. Способ по любому из предшествующих пунктов, отличающийся тем, что на стадии (d) используют время пребывания от 30 минут до 10 часов или от 1 часа до 5 часов, или от 1 часа до 4 часов.

23. Способ по любому из предшествующих пунктов, отличающийся тем, что частицы цеолита, образованные на стадии (d), отделяют от раствора, промывают, сушат и необязательно прокаливают.

24. Способ по п. 23, отличающийся тем, что раствор, который отделен от цеолита, возвращают или рециркулируют на стадию выщелачивания, или используют для проведения второй стадии выщелачивания твердого остатка, удаленного с начальной стадии выщелачивания.

25. Способ по п. 24, отличающийся тем, что свежий выщелачивающий раствор добавляют к раствору, извлеченному на стадии кристаллизации, и/или часть выщелачивающего раствора сливают, чтобы предотвратить накопление примесей в рециркулируемом растворе.

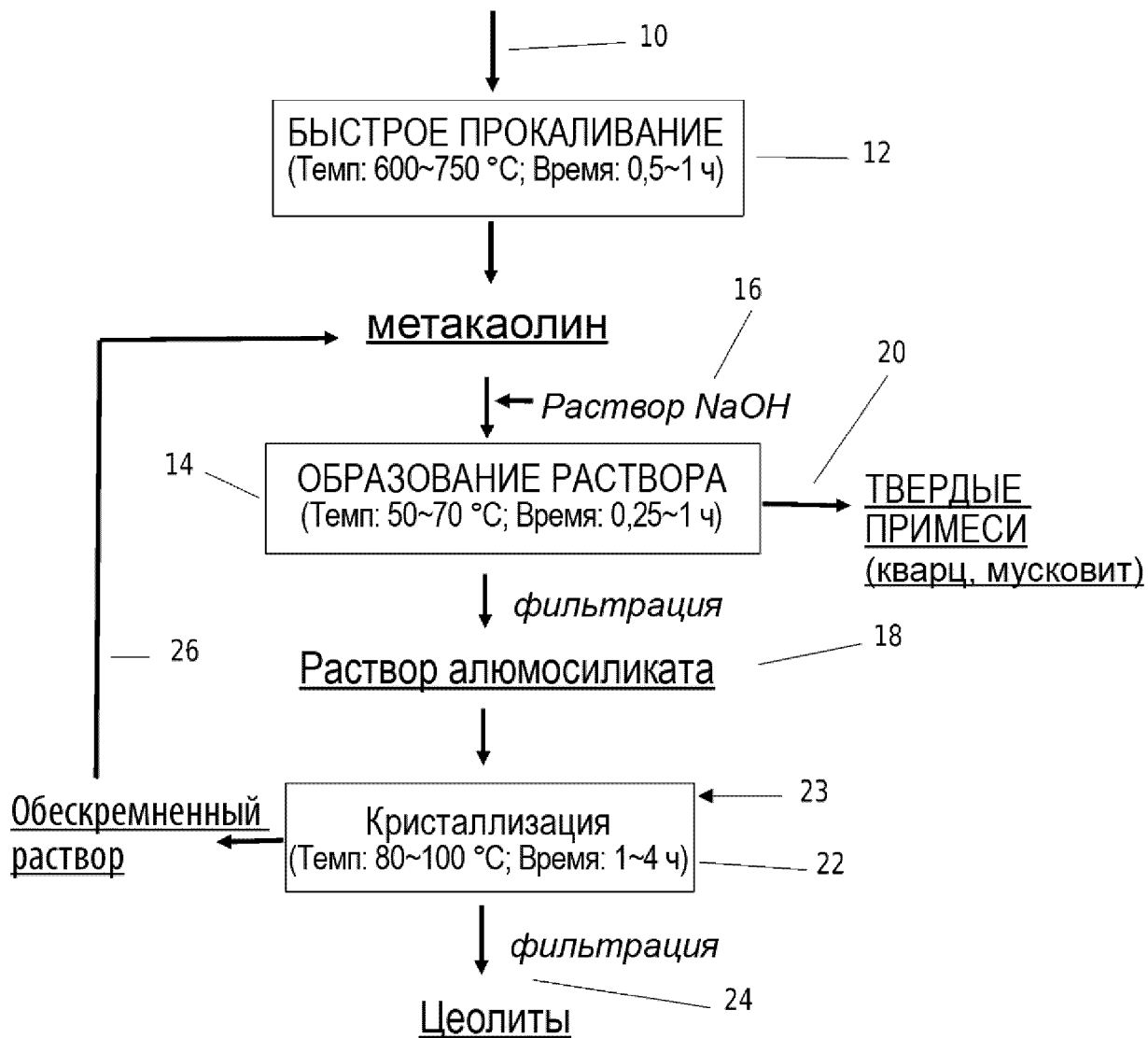
По доверенности

1/10

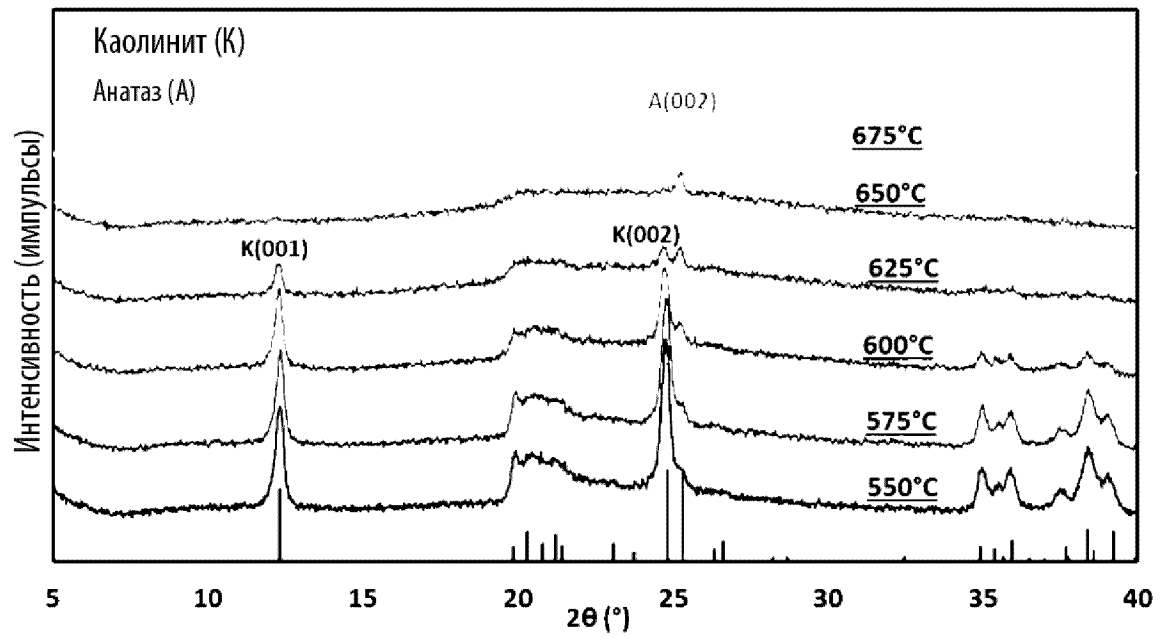


Фиг. 1

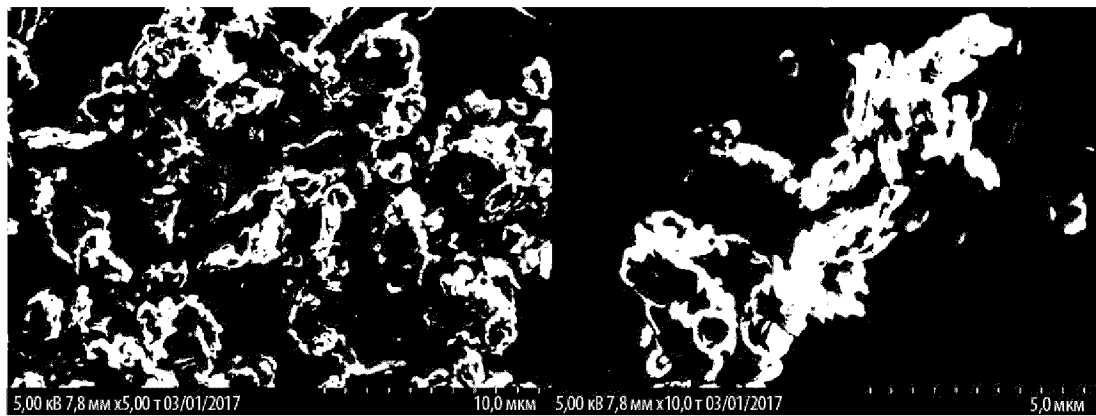
КАОЛИНОВЫЕ МИНЕРАЛЫ



Фиг. 2

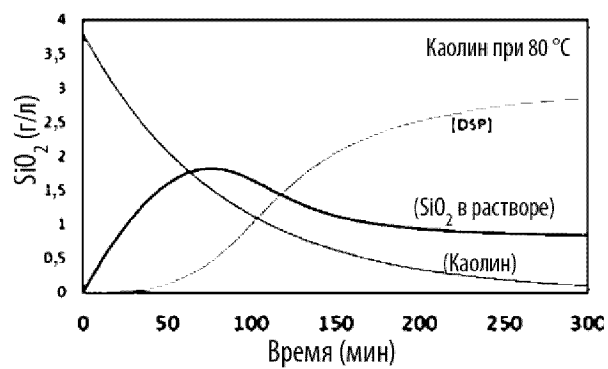


Фиг. 3

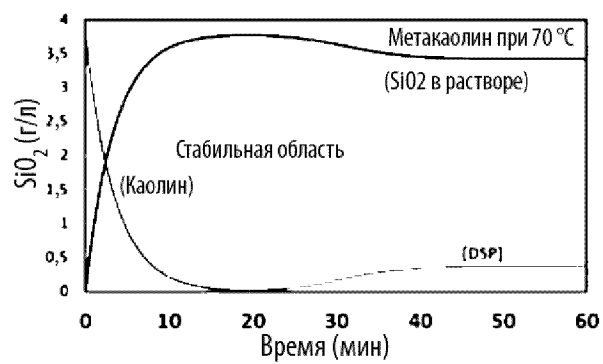


Фиг. 4а

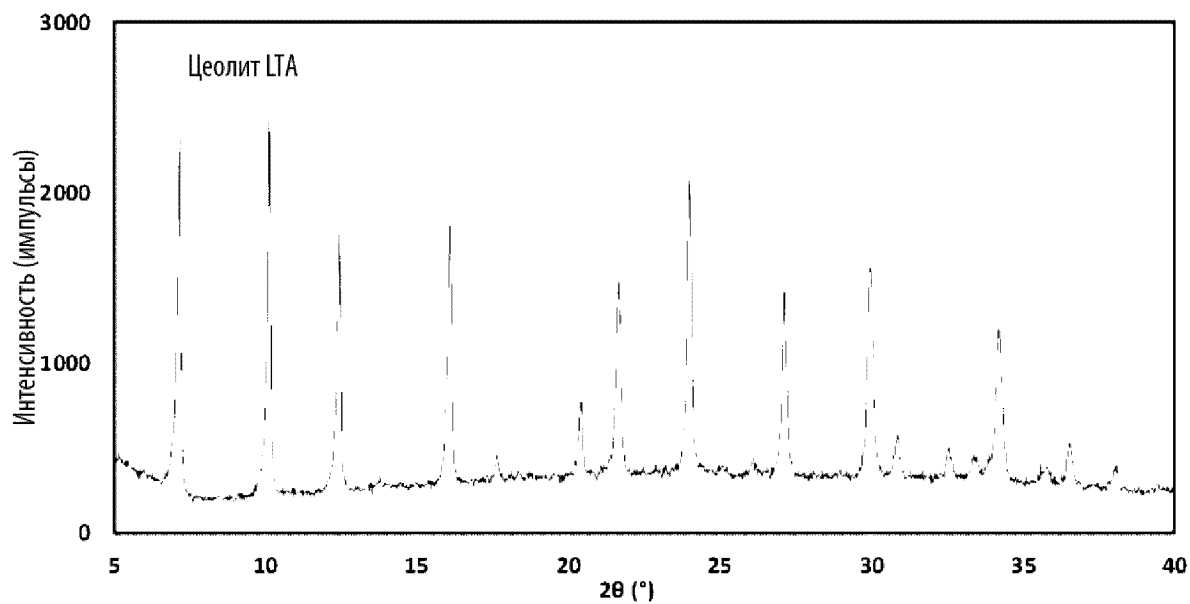
Фиг. 4б



Фиг. 5а



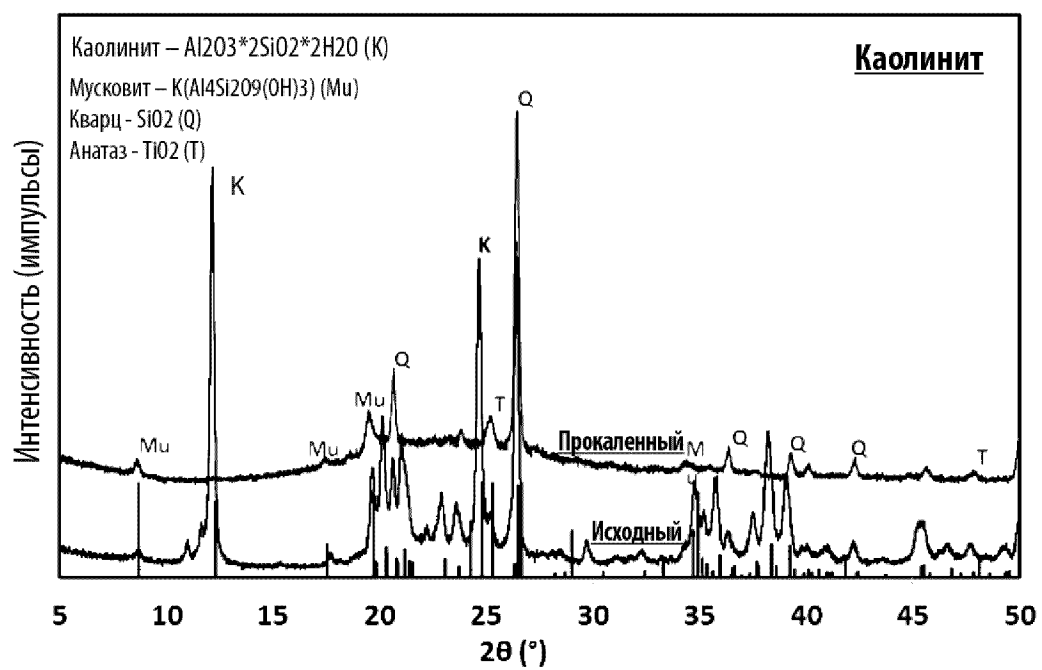
Фиг. 5b



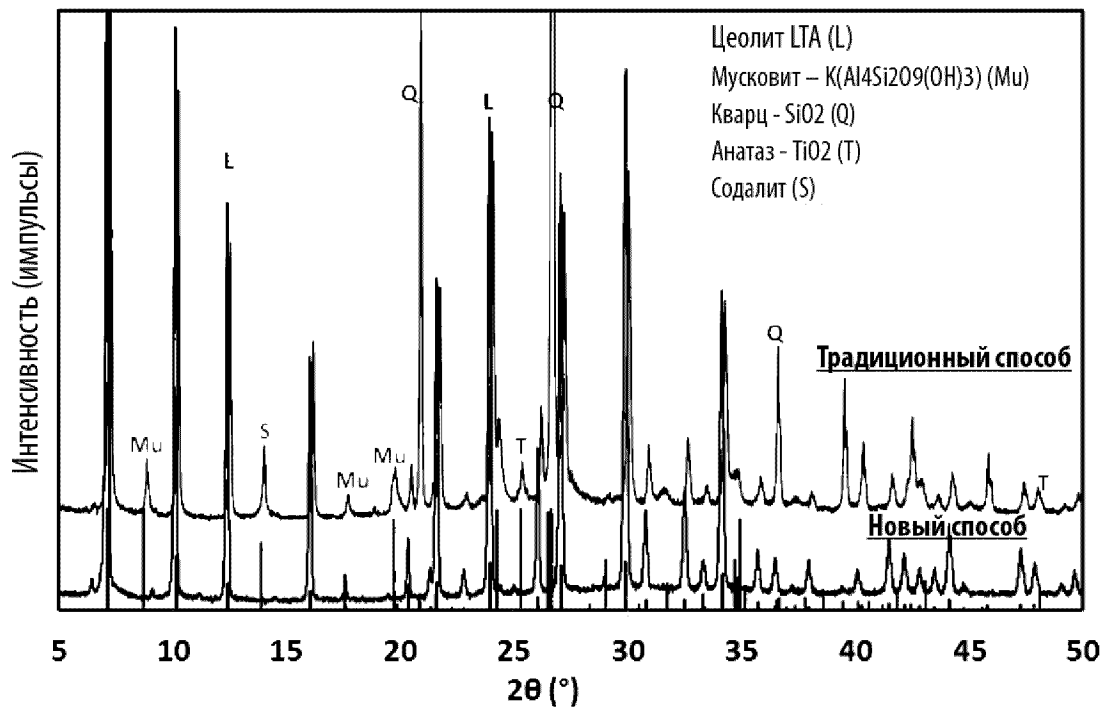
Фиг. 6



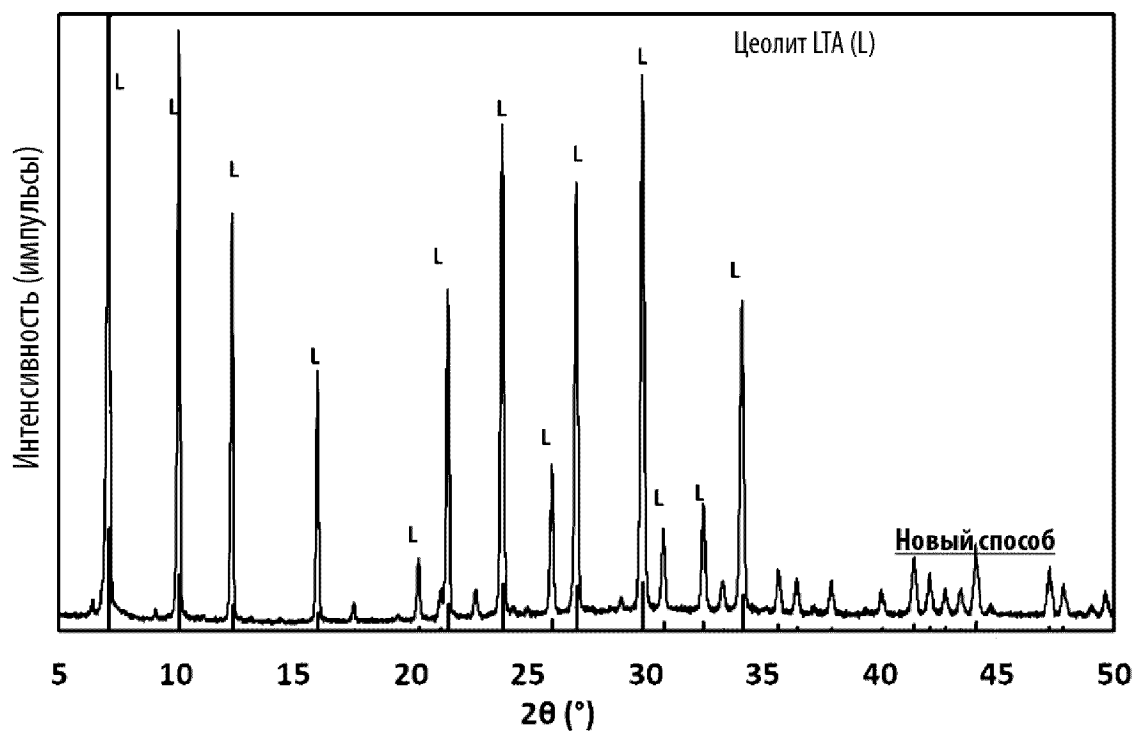
Фиг. 7



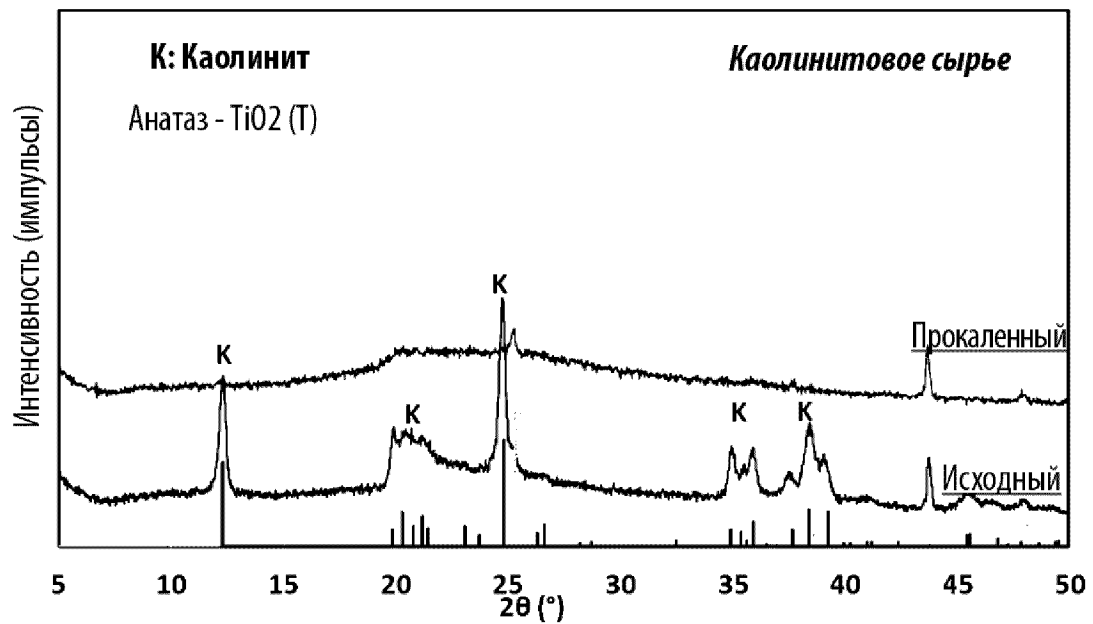
Фиг. 8



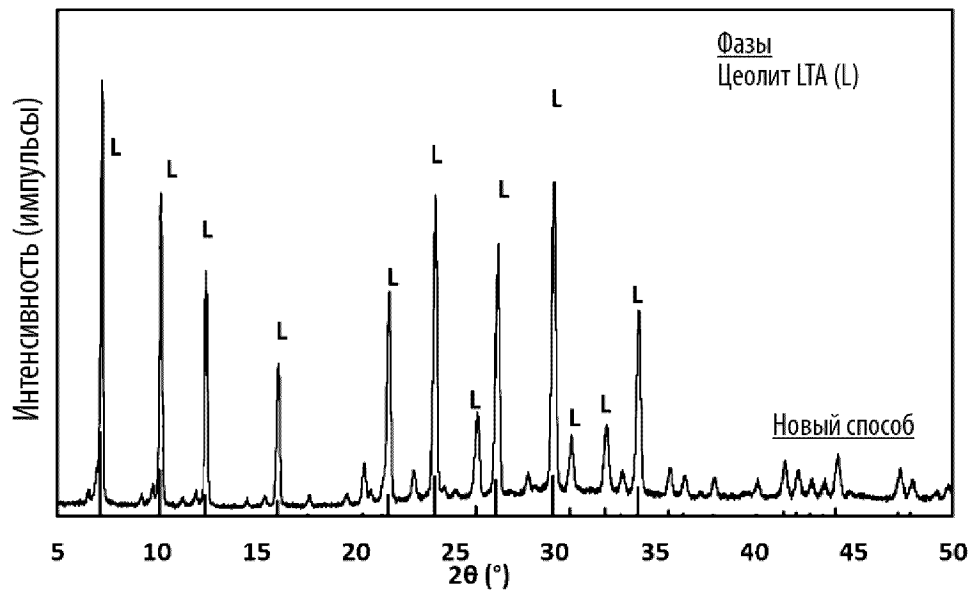
Фиг. 9



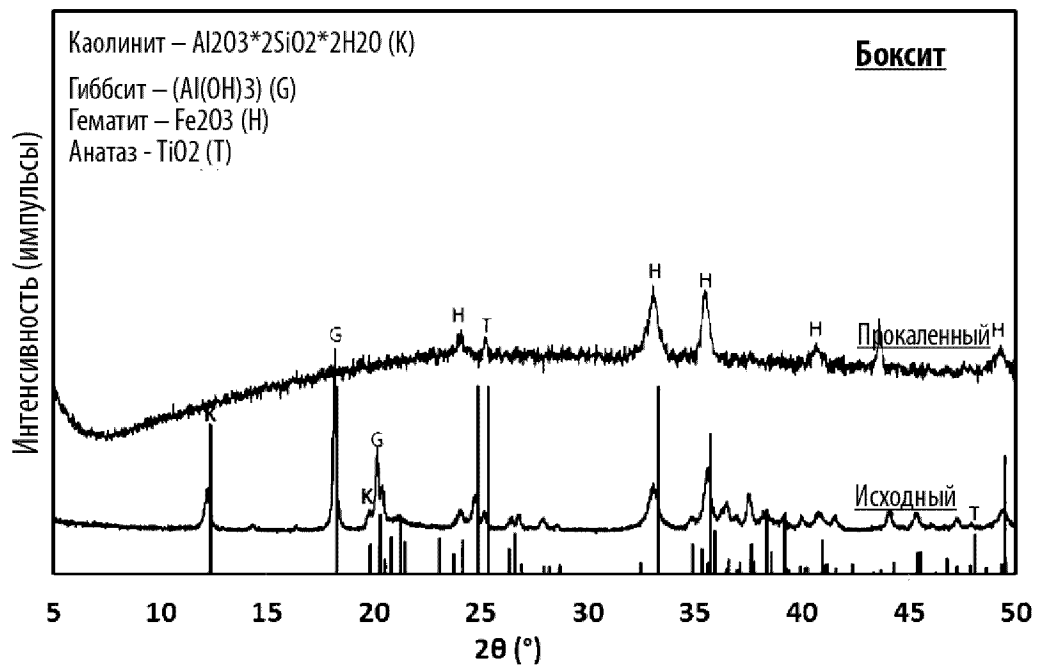
Фиг. 10



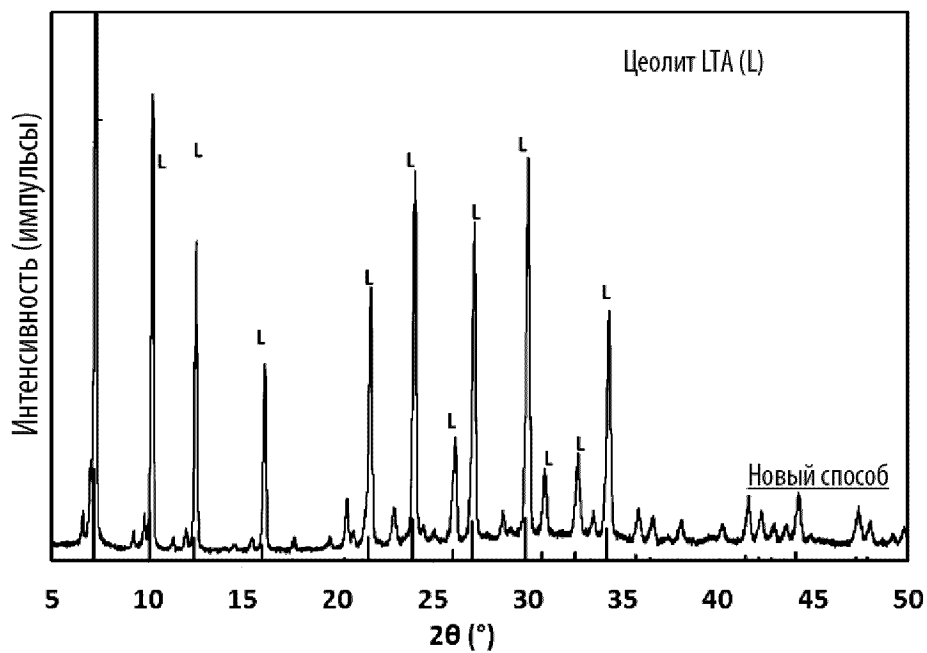
Фиг. 11



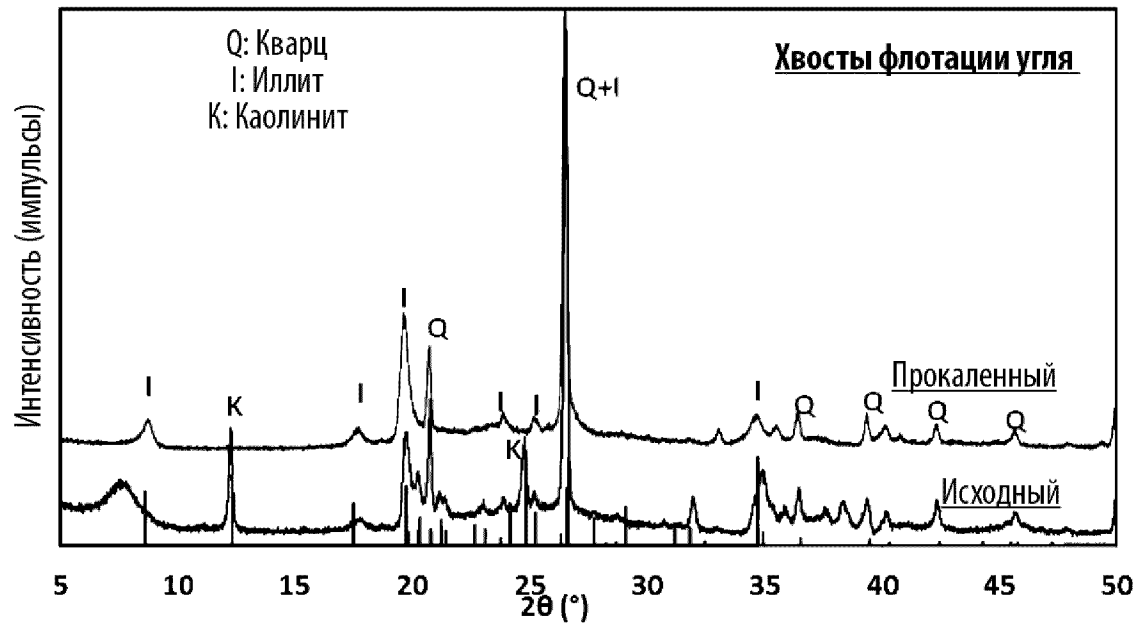
Фиг. 12



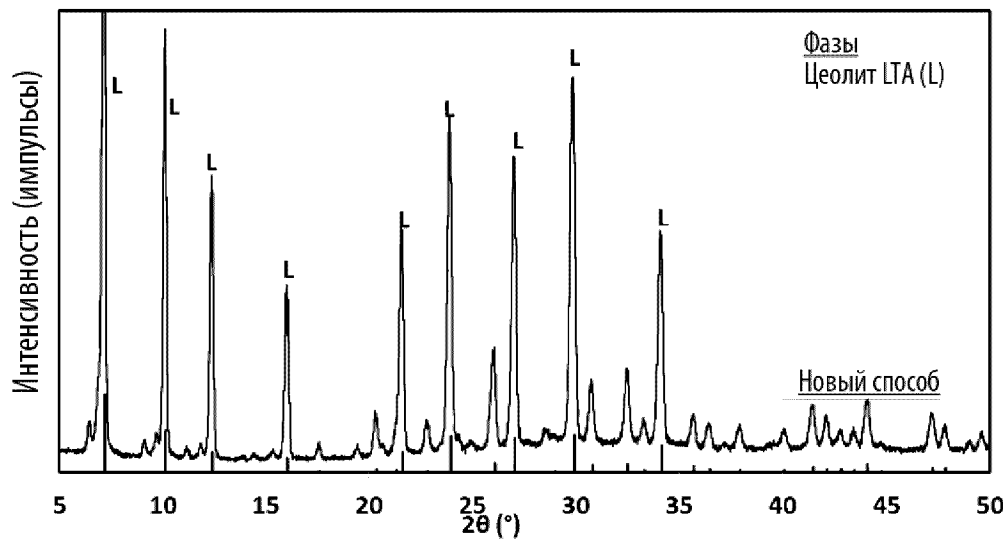
Фиг. 13



Фиг. 14



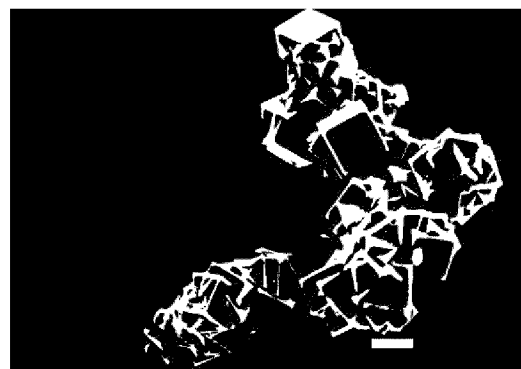
Фиг. 15



Фиг. 16



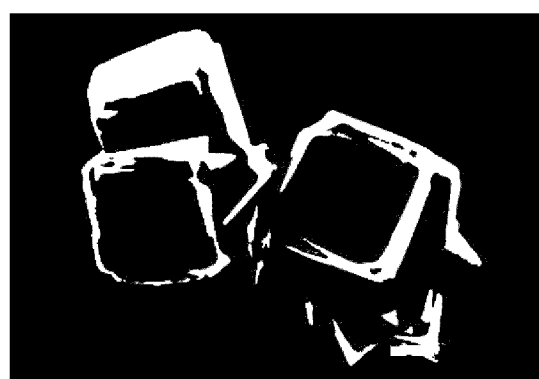
Фиг. 17



Фиг. 18



Фиг. 19



Фиг. 20