

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



ПАТЕНТ

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2683102

СПОСОБ ПЕРЕРАБОТКИ НЕФЕЛИНОВОГО КОНЦЕНТРАТА

Патентообладатель: *федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Санкт-Петербургский горный университет" (RU)*

Авторы: *Кондрашева Наталья Константиновна (RU), Шайдулина Алина Азатовна (RU), Кондрашев Дмитрий Олегович (RU), Васильев Владимир Викторович (RU)*

Заявка № 2018120642

Приоритет изобретения 04 июня 2018 г.

Дата государственной регистрации в
Государственном реестре изобретений
Российской Федерации 26 марта 2019 г.

Срок действия исключительного права
на изобретение истекает 04 июня 2038 г.

Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности

 Г.П. Ивлиев





ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК
C01B 39/14 (2018.08); C01B 39/22 (2018.08)

(21)(22) Заявка: 2018120642, 04.06.2018

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
04.06.2018

Дата регистрации:
26.03.2019

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 04.06.2018

(45) Опубликовано: 26.03.2019 Бюл. № 9

Адрес для переписки:

199106, Санкт-Петербург, В.О., 21 линия, 2,
федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего
образования "Санкт-Петербургский горный
университет", отдел интеллектуальной
собственности и трансфера технологий (отдел
ИС и ТТ)

(72) Автор(ы):

Кондрашева Наталья Константиновна (RU),
Шайдулина Алина Азатовна (RU),
Кондрашев Дмитрий Олегович (RU),
Васильев Владимир Викторович (RU)

(73) Патентообладатель(и):

федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего
образования "Санкт-Петербургский горный
университет" (RU)

(56) Список документов, цитированных в отчете
о поиске: S. Ali Hosseini, Optimization of
Synthesis Conditions of Zeolite 4A from
Nepheline Syenite, International Journal of
Materials and Physics, v. 1, 2, 2015, p. 93-98.
А.А. Шайдулина и др. Синтез
порошкообразного цеолита типа LTA с
использованием кремнещелочного
алюминатного раствора переработки
нефелинового концентрата, Труды
Кольского НЦ, 1/2018 (см. прод.)

(54) СПОСОБ ПЕРЕРАБОТКИ НЕФЕЛИНОВОГО КОНЦЕНТРАТА

(57) Реферат:

Изобретение относится к получению цеолитов из нефелинового концентрата. Предложен способ переработки нефелинового концентрата, являющегося отходом обогатительной фабрики по переработке апатит-нефелиновых руд. Нефелиновый концентрат измельчают до размера частиц менее 250 мкм, проводят спекание концентрата с каустической содой при 300-340°C в течение 2,5-4,0 ч, добавляют раствор силиката натрия, щелочной раствор и дистиллированную воду с получением реакционной смеси для синтеза

цеолитов NaA или NaX. Проводят гидротермальный синтез в течение 12-36 ч, осадок отфильтровывают, промывают водой до pH=8, сушат и прокаливают, а щелочной раствор после фильтрации возвращают на стадию получения реакционной смеси. Техническим результатом изобретения является обеспечение возможности получения цеолитов типа A и X из отходов обогатительной фабрики по переработке апатит-нефелиновых руд. 1 табл., 5 пр.

(56) (продолжение):

(9), Химия и материаловедение, в. 2, с. 374-377. US 7416714 B2, 26.08.2008. RU 2078044 C1, 27.04.1997. SU 819058 A1, 07.04.1981. KR 20000073874 A, 05.12.2000.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.
C01B 39/14 (2006.01)
C01B 39/22 (2006.01)

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(52) CPC
C01B 39/14 (2018.08); *C01B 39/22* (2018.08)

(21)(22) Application: **2018120642, 04.06.2018**

(24) Effective date for property rights:
04.06.2018

Registration date:
26.03.2019

Priority:

(22) Date of filing: **04.06.2018**

(45) Date of publication: **26.03.2019** Bull. № 9

Mail address:

**199106, Sankt-Peterburg, V.O., 21 liniya, 2,
federalnoe gosudarstvennoe byudzhethoe
obrazovatelnoe uchrezhdenie vysshego
obrazovaniya "Sankt-Peterburgskij gornyj
universitet", otdel intellektualnoj sobstvennosti i
transfera tekhnologij (otdel IS i TT)**

(72) Inventor(s):

**Kondrasheva Natalya Konstantinovna (RU),
Shajdulina Alina Azatovna (RU),
Kondrashev Dmitrij Olegovich (RU),
Vasilev Vladimir Viktorovich (RU)**

(73) Proprietor(s):

**federalnoe gosudarstvennoe byudzhethoe
obrazovatelnoe uchrezhdenie vysshego
obrazovaniya "Sankt-Peterburgskij gornyj
universitet" (RU)**

(54) **METHOD OF PROCESSING NEPHELINE CONCENTRATE**

(57) Abstract:

FIELD: technological processes.

SUBSTANCE: invention relates to the preparation of zeolites from nepheline concentrate. method for processing nepheline concentrate, which is a waste of a processing plant for processing apatite-nepheline ores, is proposed. Nepheline concentrate is ground to a particle size of less than 250 microns, sintering of the concentrate with caustic soda is carried out at 300–340 °C for 2.5–4.0 hours, add the sodium silicate solution, alkaline solution and distilled water to obtain a reaction mixture for the synthesis of zeolites NaA or

NaX. Hydrothermal synthesis is carried out for 12–36 h, the precipitate is filtered, washed with water until pH=8, dried and calcined, and the basic solution after filtration is returned to the stage of obtaining the reaction mixture.

EFFECT: technical result of the invention is to provide the possibility of obtaining type A and X zeolites from the waste of the beneficiation plant for processing apatite-nepheline ores.

1 cl, 1 tbl, 5 ex

Изобретение относится к способу получения цеолитов типа NaA и NaX и может быть использовано на производствах по получению цеолитсодержащих сорбентов для нефтеперерабатывающей, газоперерабатывающей и газодобывающей промышленности.

Известен способ получения цеолита X (патент РФ №2142412, опубл. 10.12.1999 г.), в котором каолин и белую глину смешивают до получения механической аморфной сыпучей алюмосиликатной смеси однородного состава. В исходном каолине содержание SiO_2 53-58 мас. % и Al_2O_3 -42-47 мас. %, а в белой саже - не менее 86 мас. % и не более 0,15 мас. % соответственно. Каолин и белая глина смешиваются в соотношении 1:1. Полученную сухую смесь прокаливают при температуре 860°C в течение 40 мин, просеивают и смешивают с алюмокремнегидрогелем, включающим смесь растворов силиката и алюмината натрия, до образования пластичной однородной алюмосиликатной массы. Далее проводят гранулирование алюмосиликатной массы, сушку гранул и гидротермальную кристаллизацию цеолита в щелочном алюминатном растворе (в кристаллизационном растворе).

Недостатком данного способа является необходимость трех длительных стадий по получению цеолита: температура 30°C на первой стадии при времени выдержки реакционной смеси 10-14 ч, на второй - 60°C и 10-14 ч, на третьей - 90°C и 20-28 ч соответственно. Также недостатком данного способа является использование алюминатного раствора, что усложняет технологию производства цеолита.

Известен способ изготовления цеолита A, пригодного в качестве модифицирующей добавки (патент РФ №2248939, опубл. 27.03.2005), который включает: разбавление щелочного раствора алюмината натрия, полученного в виде насыщенного щелочного раствора методом Байера и имеющего концентрацию оксида алюминия, по меньшей мере, 140 г/л; тщательное перемешивание щелочи, воды и силиката натрия для получения смеси с молярными отношениями $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$ в пределах 1,25-1,66; дозированное добавление горячего раствора алюмината натрия при температуре $50\text{-}60^\circ\text{C}$ к раствору силиката натрия при температуре окружающей среды и непрерывном перемешивании для получения смеси с молярными отношениями: $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ в пределах 1,6-2,0 и $\text{H}_2\text{O-Na}_2\text{O}$ в пределах 30-40, нагревание кристаллизационного раствора до 95°C в течение периода времени 45-75 минут при непрерывном перемешивании; извлечение цеолита фильтрацией и промывку с последующей сушкой и распылением.

Недостатком этого способа является получение цеолита, непригодного для использования в качестве сорбционного материала.

Известен способ синтеза цеолита из нефелинового сиенита (Hosseini S. A. Optimization of Synthesis Conditions of Zeolite 4A from Nepheline Syenite // International Journal of Materials Chemistry and Physics. - 2015. V. 1, N. 2. P 93-98) гидротермальным методом. Перед синтезом цеолита нефелиновый сиенит прокаливали при температуре 900°C , подвергали магнитной сепарации и кислотному выщелачиванию 0,1 М HCl. Нефелиновый сиенит растворяли в растворе NaOH, смешивали с алюминатным и силикатным раствором, выдерживали в течение 15 часов при температуре 90°C .

Недостатком данного способа является отсутствие сырьевой базы нефелинового сиенита для получения цеолита в промышленных масштабах. Полученные цеолиты имеют низкую степень кристалличности.

Известен способ получения цеолита X из низкокачественного боксита (Wang C. et al. Synthesis of zeolite X from low-grade bauxite // Journal of Chemical Technology and Biotechnology. 2013. T. 88. №. 7. С. 1350-1357), принятый за прототип, по которому синтез проводился в две стадии: активация боксита щелочью и гидротермальным синтезом.

Боксит спекали с каустической содой при температуре 350°C в течении 2 часов, к полученной смеси добавляли раствор силиката натрия и дистиллированную воду для достижения соотношения компонентов в реакционной смеси: $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=2,4-4,8$; $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2=1,4-2,4$; $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}=30-50$. Полученную смесь подвергали гидротермальному синтезу при температуре 100°C в течении 24 часов.

Недостатком данного способа является невозможность получения чистого цеолита типа X без примесей цеолита типа NaP.

Техническим результатом является возможность получения цеолитов типа NaA и NaX с использованием отходов обогатительных фабрик переработки апатит-нефелиновых руд - нефелинового концентрата.

Технический результат достигается тем, что в качестве исходного сырья используется нефелиновый концентрат, спекание проводят при температуре от 300 до 340°C в течении от 2,5 до 4,0 часов, гидротермальный синтез реакционной смеси проводится в течении от 12 до 36 часов, а щелочной раствор, после фильтрации, возвращается в технологический процесс.

Способ осуществляется следующим образом. Нефелиновый концентрат измельчают до крупности частиц не более 250 мкм, спекают с каустической содой при температуре от 300 до 340°C в течении от 2,5 до 4,0 часов, добавляют раствор силиката натрия, оборотный щелочной раствор и дистиллированную воду для достижения соотношения компонентов в реакционной смеси: $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=2,4-4,8$; $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2=2,0-2,4$; $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}=30-50$ и подвергают гидротермальному синтезу в течении от 12 до 36 часов, осадок отфильтровывается от раствора и промывается водой до $\text{pH}=8$, высушивается и прокаливается. Осадок представляет собой цеолит, пригодный для использования в качестве адсорбента в нефтеперерабатывающей, газоперерабатывающей и газодобывающей промышленности. Щелочной раствор, после фильтрации, возвращается в процесс на стадию приготовления реакционной смеси.

Из представленных данных (таблица 1) видно, что предлагаемый способ получения цеолита из нефелинового концентрата позволяет получить цеолит типа NaA и NaX при времени синтеза 12-36 ч.

Способ поясняется следующими примерами.

Пример 1. Нефелиновый концентрат измельчают до крупности частиц не более 250 мкм, спекают с каустической содой при температуре 340°C в течении 2,5 часов, добавляют раствор силиката натрия, оборотный щелочной раствор и дистиллированную воду для достижения соотношения компонентов в реакционной смеси: $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=4,8$; $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2=2,4$; $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}=40$ и подвергают гидротермальному синтезу в течении 24 часов, осадок отфильтровывается от раствора и промывается водой до $\text{pH}=8$, высушивается и прокаливается. Щелочной раствор, оставшийся после отделения осадка, возвращается в процесс на стадию приготовления реакционной смеси.

Данные параметры синтеза позволяют получить цеолит типа NaX (таблица 1).

Пример 2. Нефелиновый концентрат измельчают до крупности частиц не более 250 мкм, спекают с каустической содой при температуре 300°C в течении 4,0 часов, добавляют раствор силиката натрия, оборотный щелочной раствор и дистиллированную воду для достижения соотношения компонентов в реакционной смеси: $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=4,8$; $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2=2,4$; $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}=50$ и подвергают гидротермальному синтезу в течении 12 часов, осадок отфильтровывается от раствора и промывается водой до $\text{pH}=8$, высушивается и прокаливается.

Данные параметры синтеза позволяют получить цеолит типа NaX (таблица 1).

Пример 3. Нефелиновый концентрат измельчают до крупности частиц не более 250 мкм, спекают с каустической содой при температуре 320°C в течении 3,0 часов, добавляют раствор силиката натрия, обратный щелочной раствор и дистиллированную воду для достижения соотношения компонентов в реакционной смеси: $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=4,2$;
5 $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2=2,4$; $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}=50$ и подвергают гидротермальному синтезу в течении 36 часов, осадок отфильтровывается от раствора и промывается водой до $\text{pH}=8$, высушивается и прокаливается.

Данные параметры синтеза позволяют получить цеолит типа NaX (таблица 1).

Пример 4. Нефелиновый концентрат измельчают до крупности частиц не более 250 мкм, спекают с каустической содой при температуре 340°C в течении 2,0 часов, добавляют раствор силиката натрия, обратный щелочной раствор и дистиллированную воду для достижения соотношения компонентов в реакционной смеси: $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=2,4$;
10 $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2=2,0$; $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}=30$ и подвергают гидротермальному синтезу в течении 14 часов, осадок отфильтровывается от раствора и промывается водой до $\text{pH}=8$, высушивается и прокаливается.

Данные параметры синтеза позволяют получить цеолит типа NaA (таблица 1).

Пример 5. Нефелиновый концентрат измельчают до крупности частиц не более 250 мкм, спекают с каустической содой при температуре 300°C в течении 2,5 часов, добавляют раствор силиката натрия, обратный щелочной раствор и дистиллированную воду для достижения соотношения компонентов в реакционной смеси: $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=2,4$;
20 $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2=2,0$; $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}=30$ и подвергают гидротермальному синтезу в течении 12 часов, осадок отфильтровывается от раствора и промывается водой до $\text{pH}=8$, высушивается и прокаливается.

Данные параметры синтеза позволяют получить цеолит типа NaA (таблица 1).

Предлагаемая технология получения цеолитов типа NaA и NaX с использованием нефелинового концентрата позволит утилизировать отходы обогатительных фабрик и решить вопрос вовлечения нового вида сырья в синтез цеолитов, основными
30 потребителями которых являются нефтеперерабатывающие, газоперерабатывающие и газодобывающие отрасли.

35

40

45

Таблица 1 - параметры синтеза цеолита по предложенному изобретению, прототипу и аналогам

Пример	Соотношение компонентов в реакционной смеси			Температура прокаливания исходной смеси, °С	Время прокаливания, мин	Температура синтеза, °С	Время синтеза, ч	Тип цеолита
	SiO ₂ /Al ₂ O ₃	Na ₂ O/SiO ₂	H ₂ O/Na ₂ O					
По предлагаемому способу								
1	4,8	2,4	40	340	150	95	24	NaX
2	4,8	2,4	50	300	240	95	24	NaX
3	4,2	2,4	50	320	180	95	36	NaX
4	2,4	2,0	30	340	120	95	14	NaA
5	2,4	2,0	30	320	150	95	12	NaA
По прототипу								
7	4,8	2,4	50	350	120	100	24	NaX
По аналогам								
8	6,0	0,4	-	860	40	90	56	NaX
9	2,0	2,5	15	900	120	90	15	NaA
10	2,0	-	40	-	-	95	2	NaA

(57) Формула изобретения

Способ переработки нефелинового концентрата, являющегося отходом обогатительной фабрики по переработке апатит-нефелиновых руд, заключающийся в том, что нефелиновый концентрат измельчают до размера частиц менее 250 мкм, проводят спекание концентрата с каустической содой при 300-340°С в течение 2,5-4,0 ч, добавляют раствор силиката натрия, щелочной раствор и дистиллированную воду с получением реакционной смеси для синтеза цеолитов NaA или NaX, осуществляют гидротермальный синтез в течение 12-36 ч, осадок отфильтровывают, промывают водой до pH=8, сушат и прокалывают, а щелочной раствор после фильтрации возвращают на стадию получения реакционной смеси, при этом реакционная смесь для синтеза цеолита NaA имеет молярное соотношение компонентов: SiO₂/Al₂O₃=2,4, Na₂O/SiO₂=2,0, H₂O/Na₂O=30, а реакционная смесь для синтеза цеолита NaX имеет молярное соотношение компонентов: SiO₂/Al₂O₃=4,8, Na₂O/SiO₂=2,4, H₂O/Na₂O=40-50.