



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,  
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

## (12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21), (22) Заявка: 2003122223/15, 19.12.2000

(24) Дата начала действия патента: 19.12.2000

(45) Опубликовано: 27.03.2005 Бюл. № 9

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: DE 2722535 A1, 23.11.1978. JP 54-081200 A, 28.06.1979. RU 2005692 C1, 15.01.1994. RU 2052381 C1, 20.01.1996. GB 2005653 A1, 25.04.1979.

(85) Дата перевода заявки РСТ на национальную фазу: 21.07.2003

(86) Заявка РСТ:  
IN 00/00130 (19.12.2000)

(87) Публикация РСТ:  
WO 02/49962 (27.06.2002)

Адрес для переписки:

129010, Москва, ул. Б.Спасская, 25, стр.3, ООО  
"Юридическая фирма Городисский и Партнеры",  
пат.пов. Н.Г.Лебедевой

(72) Автор(ы):

ГАНДЖИ М.Р. (IN),  
СЕТХ М.М. (IN)

(73) Патентообладатель(ли):

НЭШНЛ АЛЮМИНИУМ КОМПАНИ ЛИМИТЕД  
(IN),  
НЭШНЛ РИСЕРЧ ДИВЕЛОПМЕНТ  
КОРПОРЕЙШН (IN)

### (54) СПОСОБ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ЦЕОЛИТА-А, ПРИГОДНОГО В КАЧЕСТВЕ ДЕТЕРГЕНТНОЙ МОДИФИЦИРУЮЩЕЙ ДОБАВКИ

(57) Реферат:

Настоящее изобретение раскрывает способ производства цеолита-А, применимого в качестве детергентной модифицирующей добавки, который включает: i) разбавление щелочного раствора алюмината натрия, полученного в виде насыщенного щелочного раствора методом Байера и имеющего концентрацию оксида алюминия, по меньшей мере, 140 г/л и молярное отношение  $Al_2O_3-Na_2O$ , доведенное до  $0,5 \pm 0,01$ ; ii) тщательное перемешивание щелочи, воды и силиката натрия для получения смеси с молярными отношениями  $SiO_2-Na_2O$  в пределах 1,25-1,66 и  $H_2O-Na_2O$  в пределах 15-45; iii) дозированное добавление горячего раствора алюмината натрия

при температуре 50-60°C к раствору силиката натрия при температуре окружающей среды при непрерывным перемешивании для получения смеси для синтеза/кристаллизационного раствора с молярными отношениями:  $SiO_2-Al_2O_3$  в пределах 1,6-2,0  $H_2O-Na_2O$  в пределах 30-40, (iv) нагревание кристаллизационного раствора при температуре в пределах от температуры окружающей среды до 95 °C в течение периода времени 45-75 минут при непрерывном перемешивании; v) извлечение цеолита-А фильтрацией и промывку с последующей сушкой и распылением. Изобретение позволяет упростить и удешевить получение цеолита А. 5 з.п. ф-лы.

RUSSIAN FEDERATION



FEDERAL SERVICE  
FOR INTELLECTUAL PROPERTY,  
PATENTS AND TRADEMARKS

(19) **RU** <sup>(11)</sup> **2 248 939** <sup>(13)</sup> **C1**  
(51) Int. Cl.<sup>7</sup> **C 01 B 39/16, C 11 D 3/08**

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21), (22) Application: **2003122223/15, 19.12.2000**

(24) Effective date for property rights: **19.12.2000**

(45) Date of publication: **27.03.2005 Bull. 9**

(85) Commencement of national phase: **21.07.2003**

(86) PCT application:  
**IN 00/00130 (19.12.2000)**

(87) PCT publication:  
**WO 02/49962 (27.06.2002)**

Mail address:  
**129010, Moskva, ul. B.Spasskaja, 25, str.3, OOO  
"Juridicheskaja firma Gorodisskij i Partnery",  
pat.pov. N.G.Lebedevoj**

(72) Inventor(s):  
**GANDKhl M.R. (IN),  
SETKhl M.M. (IN)**

(73) Proprietor(s):  
**NEhShNL ALJuMINIUM KOMPANI LIMITED (IN),  
NEhShNL RISERCh DIVELOPMENT  
KORPOREJShN (IN)**

(54) **METHOD FOR PRODUCTION OF ZEOLITE-A, USEFUL AS DETERGENT MODIFYING ADDITIVE**

(57) Abstract:

FIELD: method for production of zeolite-A.

SUBSTANCE: claimed method includes: 1) dilution of sodium aluminate alkali solution obtained as saturated alkali solution by Bayer method and having aluminum oxide concentration at least 140 g/l and ratio of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Na<sub>2</sub>O adjusted up to 0.5±0.01; 2) thorough agitation of alkali, water and sodium silicate to produce mixture with SiO<sub>2</sub>-Na<sub>2</sub>O ratio of 1.25-1.66 and H<sub>2</sub>O-Na<sub>2</sub>O ratio of 15-45; 3) dosed addition of hot sodium aluminate solution with temperature of 50-60°C into sodium silicate solution

with ambient temperature under continuous agitation to produce synthesis mixture, namely crystallization solution with molar SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ratio of 1.6-2.0 and H<sub>2</sub>O-Na<sub>2</sub>O ratio of 30-40; 4) crystallization solution heating from room temperature to 95°C for 45-75 min under continuous agitation; 5) filtering recovery of zeolite-A and washing followed by drying and spraying.

EFFECT: simplified and economy method for production of zeolite-A.

6 cl, 3 ex

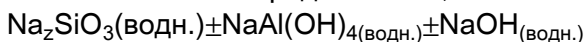
RU 2 2 4 8 9 3 9 C 1

RU 2 2 4 8 9 3 9 C 1

Данное изобретение относится к способу изготовления цеолита-А, пригодного в качестве  
детергентной модифицирующей добавки. В частности, изобретение относится к способу  
изготовления порошка цеолита-А, пригодного в качестве детергентной модифицирующей  
добавки и имеющего распределение частиц по размеру, при котором 90% составляют  
5 частицы менее 4 мкм.

#### ПРЕДПОСЫЛКА ИЗОБРЕТЕНИЯ

Синтез цеолитов зависит от исходных материалов, таких как химически активные  
алюмосиликатные гели, изготовленные смешиванием растворов силиката натрия и  
алюмината натрия, или аморфные твердые вещества, такие как метакаолин, кремнистая  
10 земля, угольная зола и т.д., от pH, концентрации щелочи, гидротермальных условий  
кристаллизации при самосоздающемся давлением и степени перенасыщения  
алюмосиликатного геля, приводящего к зародышеобразованию кристаллов цеолита. В  
случае использования системы  $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$  образование геля и впоследствии  
цеолита может быть представлено, как показано ниже:



[ $\text{Na}_a(\text{AlO}_2)_b(\text{SiO}_2)_c \cdot \text{NaOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ] гель

$\text{Na}_x[(\text{AlO}_2)_x(\text{SiO}_2)_y]\text{NH}_2\text{O} \pm$  раствор

#### ПРЕДШЕСТВУЮЩИЙ УРОВЕНЬ ТЕХНИКИ

В патенте Германии Ger. Offen 2517218 описан способ получения цеолита-А,  
20 подходящего в качестве заменителя фосфата в композициях детергентов, обработкой  
раствора NaOH одновременно раствором жидкого стекла и раствором алюмината натрия,  
желатинированием в течение 0,5 час, добавлением к раствору алюмината натрия при  
80 ° С и затем кристаллизацией в течение 3,5 час при 93° С. Полученный цеолит содержал  
93 мас.% частиц размером <10 мкм и 50 мас.% <6,5 мкм.

В патенте Франции №2384716 водный раствор алюмината натрия охлаждали ниже  
температуры окружающей среды и с ним смешивали водный силикат натрия, поддерживая  
температуру полученного в результате раствора ниже температуры окружающей среды.  
Такую смесь нагревали до 60-100° С, чтобы получить гель, и выдерживали при указанной  
25 температуре в течение времени от 12 мин до 3 час. Как заявлено, способ позволил  
осуществить строгий контроль распределения частиц продукта по размерам.

В соответствии с патентом Германии, Ger. Offen 2951192 цеолит-А, имеющий средний  
размер зерна 0,9 мкм, способность связывать кальций 300 мг  $\text{CaCO}_3/\text{г}$  и 134 мг  $\text{MgCO}_3/\text{г}$ ,  
получали выдерживанием раствора, содержащего  $\text{H}_2\text{O}$  94,14,  $\text{Na}_2\text{O}$  3,77,  $\text{SiO}_2$  1,77 и  
30  $\text{Al}_2\text{O}_3$  0,52 моль, при 60° С в течение 8 час.

Как описано в патенте Японии JP №8905905, цеолит, имеющий малый размер зерна,  
получали из смеси, содержащей алюминат и силикат натрия, с помощью гидротермальной  
реакции при следующих условиях:

концентрация цеолита в реакционном растворе 26-60 мас.%,

40 концентрация щелочи (в виде  $\text{Na}_2\text{O}$ ) в маточном растворе 14-30 мас.%,

40° С при смешивании растворов реагирующих веществ и 30-110°С для кристаллизации.

В патенте Японии JP 04342416 описан способ производства цеолита-А, позволявший  
избежать образование гидроксисодалита, и где водный раствор, содержащий 0,1-0,3 моль  
на литр алюминатных ионов и 0,05-3 моль/л ионов натрия, смешивают с водным  
45 раствором, содержащим 0,02-0,1 моль/л силикатных ионов и 0,05-4 моль/л ионов натрия,  
при <60° С без формирования геля, и смесь нагревают при 60-100 ° С, чтобы осадить  
цеолит-А.

Производство цеолита типа А, пригодного в качестве компонента детергентной  
модифицирующей добавки, является эффективным, без образования других типов  
50 цеолитов (HS), как описано в патенте Японии JP 6308211. В указанном патенте водный  
раствор силиката натрия и водный раствор алюмината натрия смешивают при <60° С,  
получая суспензию, имеющую концентрацию щелочи (по  $\text{Na}_2\text{O}$ ) >12%, когда степень  
кристаллизации цеолита становится >60% по определению методом дифракции электронов

(I) и <80% по данным метода ХКО(ДРЛ) (II), концентрацию щелочи понижают до 1-8% и полученную в результате суспензию подвергают старению при 70-110° С, чтобы завершить процесс кристаллизации, получая цеолит типа А, имеющий размер частиц 0,3 мкм и ионообменную емкость по Са 160 мг СаО/г.

5 В другом патенте Японии JP 63265808 описан способ производства цеолита типа А (а) добавлением водного раствора щелочного  $Al(OH)_3$  [20-25 мас.%  $Al(OH)_3$ ] при 70-90° С и водного раствора щелочного силиката (20-29 мас.%  $SiO_2$ ) при <40° С к воде с температурой <40° С и нагреванием смеси, содержащей полученный в результате гель. Таким образом, водный раствор, содержащий 45,1 кг 49% NaOH и 17,7 кг  $Al(OH)_3$  при 80° С и 38,3

10 кг водного раствора силиката натрия ( $SiO_2$  28-30 мас.%) при 30° С, добавляли к 59,9 кг воды при 30° С, перемешивали 30 мин при 150 об/мин, нагревали до 100° С в течение 2 час, охлаждали до 40° С, фильтровали, промывали и сушили при 100-110° С в течение 3 час, получая цеолит-А.

15 В патентной заявке Великобритании №2005653 описан способ производства цеолита, пригодного для Са-обмена, не содержащего аморфных или кристаллических примесей, с помощью гидротермальной кристаллизации полностью диспергированного алюмосиликатного геля путем комбинирования растворов диоксида кремния, оксида алюминия и щелочи. В примере вышеуказанной патентной заявки раствор алюмината натрия, содержащий 59,3% твердых веществ ( $Na_2O-Al_2O_3$  с молярным отношением 1/2),

20 изготовленный растворением гидрата  $Al_2O_3$  в горячем NaOH, и раствор силиката натрия, содержащий 47% твердых веществ ( $SiO_2:Na_2O$  2,4:1), нагревали до 72° С, разбавляли и перемешивали в течение 7 минут в гомогенизаторе, получая диспергированный гель, не содержащий видимых частиц и имеющий вязкость 110 сП при 60° С. Добавляли затравочный материал цеолита-А и гель нагревали в течение 80 минут при 100° С.

25 Кристаллический цеолит-А отделяли, промывали, сушили в течение 5 час при 105° С, получая не содержащий примесей материал с Са-обменной емкостью 289 мг  $CaCO_3$ /г.

Недостатки, связанные с рассмотренными выше известными способами:

30 i) В способ изготовления включены сложные отдельные операции, такие как одновременное добавление реакционных растворов, поддержание температуры реагентов и/или реакционной смеси выше или ниже температуры окружающей среды.

ii) Образование геля при 60-110° С или ниже температуры окружающей среды делает способ приготовления энергозатратным, что увеличивает стоимость производства.

35 iii) Старение геля, диспергирование геля с использованием гомогенизатора, длительное время кристаллизации, гидротермальные условия кристаллизации и т.д. также вносят вклад, делая способ неэкономичным.

iv) Требуется точный контроль pH для получения цеолита в виде одинаковых зерен небольшого размера.

40 v) Используют разбавленные растворы, которые не удобны для производства цеолита-А в крупных масштабах.

vi) Понижение концентрации щелочи в ходе процесса и контроль с помощью сложных приборов (например, дифракция электронов и XRD) является трудоемкой работой. Даже это требует гораздо большего времени для получения продукта.

45 vii) Получение раствора алюмината натрия растворением гидрата  $Al_2O_3$  в горячем растворе NaOH повышает стоимость производства.

viii) Изготовление алюмосиликатного геля влечет за собой высокоэнергетические затраты, так как в случае порошка алюмината натрия, применяемого в качестве исходного сырья, использовано больше энергии по сравнению с жидким алюминатом натрия, из которого его получали. Гель, имеющий температуру окружающей среды, также требует

50 больше энергии для достижения температур кристаллизации выше 90° С.

В патенте Франции № СА 1142501 описан полунепрерывный способ получения цеолита-А. Хотя в указанном патенте признают, что для применения в качестве модифицирующей добавки в детергентах цеолит должен иметь распределение частиц со

средним размером от 2 до 3 микрон, содержащиеся в нем примеры свидетельствуют, что 98% частиц, полученных способом согласно вышеуказанному патенту, имеют распределение со средним размером частиц от 7 до 15 мкм. Кроме того, в примерах в вышеуказанном патенте показано, что в качестве исходного материала используют раствор после разложения или щелочной раствор Байера, имеющий низкое содержание оксида алюминия. Таким образом, в указанном патенте используют обедненный щелочной раствор после удаления из него тригидроксида алюминия, а именно щелочной раствор, который не насыщен по отношению к  $Al_2O_3$ . Недостаток применения обедненного щелочного раствора состоит в том, что это усложняет способ. Для того чтобы устранить указанный недостаток, в патенте раскрывается дополнительная стадия добавления  $Al_2O_3$ , который затем нагревают при температуре  $100^\circ C$ . Кроме того, в вышеуказанном патенте используют щелочной раствор, содержащий избыток диоксида кремния.

#### ЦЕЛИ ИЗОБРЕТЕНИЯ

Цель настоящего изобретения - предложить улучшенный способ производства цеолита-А, пригодного в качестве детергентной модифицирующей добавки.

Другая цель настоящего изобретения - предложить улучшенный способ изготовления цеолита-А, имеющего распределение частиц со средним размером, не превышающим 4 мкм.

#### ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

Согласно данному изобретению предлагается способ изготовления цеолита-А, пригодного в качестве детергентной модифицирующей добавки, включающей:

(i) разбавление щелочного раствора алюмината натрия, полученного в виде насыщенного щелочного раствора по способу Байера и имеющего концентрацию оксида алюминия, по меньшей мере, 140 г/л и молярное отношение  $Al_2O_3-Na_2O$ , доведенное до  $0,5 \pm 0,01$ ;

(ii) тщательное перемешивание щелочи, воды и силиката натрия для получения смеси с молярными отношениями  $SiO_2-Na_2O$  в пределах 1/25-1,66 и  $H_2O-Na_2O$  в пределах 35-45;

(iii) добавление горячего раствора алюмината натрия при температуре в пределах  $50-60^\circ C$  к раствору силиката натрия при температуре окружающей среды с непрерывным перемешиванием, чтобы получить смесь для синтеза/кристаллизационный раствор, имеющий молярные отношения:  $SiO_2-Al_2O_3$  в пределах 1,6-2,0,  $Na_2O-SiO_2$  в пределах 1,6-2,0,  $H_2O-Na_2O$  в пределах 30-40;

(iv) нагревание кристаллизационного раствора при температуре в пределах от температуры окружающей среды до  $95^\circ C$  за период времени от 45 до 75 минут при непрерывном перемешивании;

v) извлечение цеолита-А фильтрацией и промывка с последующей сушкой и распылением.

В настоящем изобретении используют щелочной раствор алюмината натрия (бокситовые сточные воды), который получают с завода по выщелачиванию бокситов, для реакции с раствором силиката натрия, чтобы образовать алюмосиликатный гель, который подвергают кристаллизации для получения порошка цеолита-А (детергентная модифицирующая добавка) с составом  $1,0 \pm 0,2 Na_2O:Al_2O_3: 1,8 \pm 0,2 SiO_2: Y H_2O$  ( $Y =$  вплоть до 5) и 100 мас.% частиц, размером менее 20 мкм, 90 мас.% частиц в пределах 1-5 мкм. Максимум среднего размера частиц  $d_{50}$  (седиграф) составляет 4 мкм и минимальная способность связывать кальций 160 мг  $CaO/g$  абсолютно сухого цеолита.

Характеристики щелочного раствора алюмината натрия (бокситовых сточных вод) - промежуточного потока на заводе по очистке оксида алюминия, использованного в данном изобретении, приведены ниже в таблице 1:

50

Таблица 1	
$Na_2O$ , (всего) г/л	165-175
$Na_2O$ , (каустик) т/г.	146-152
$Al_2O_3$ г/л	142-160

Карбонат [% от Na <sub>2</sub> O (всего)]	12-16
SiO <sub>2</sub> , ppm (ч/млн)	800-1000
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (всего) ppm	8-12
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (растворимый), ppm	3-6
Содержание твердого вещества, ppm	20-40
Органический углерод (% от Na <sub>2</sub> O - всего)	2-2,5
Хлорид (% от Na <sub>2</sub> O - всего)	0,40-0,65

5

В частности, щелочной раствор алюмината натрия, применяемый в способе согласно данному изобретению, является насыщенным раствором, полученным по методу Байера и имеющим концентрацию оксида алюминия, по меньшей мере, 140 г/л. Предпочтительно, когда такой щелочной раствор имеет концентрацию оксида алюминия от 150 до 160 г/л.

10

Несколько отчетливых преимуществ получают при использовании насыщенного раствора в отличие от раствора после разложения щелочного раствора Байера. Одним из таких преимуществ является уменьшение времени реакции, исключение старения геля, а также тепловой энергии во время получения геля и кристаллизации порошков цеолита-А в сверхщелочном кристаллизационном растворе, состоящем из алюмосиликатного геля. Данный способ позволяет избежать использования замкнутых гидротермальных систем и гомогенизатора для диспергирования геля. Маточный щелочной раствор/фильтрат продукта содержит в основном щелочь, которая может быть рециркулирована для выщелачивания боксита или для получения реакционных растворов.

15

20

Щелочной раствор алюмината натрия можно разбавить до мольного отношения Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Na<sub>2</sub>O равного 0,5±0,01%, добавлением воды и щелочного гидроксида, такого как каустическая сода, каустический щелочной раствор. Обнаружено, что отклонение от такого отношения оказывает отрицательное влияние на свойства цеолита А. Целью настоящего способа является получение кристаллического цеолита без каких-либо крупных частиц. Таким образом, если такое отношение равно 0,3, то Na<sub>2</sub>O присутствует в избытке и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в геле меньше. В таком случае присутствует свободный диоксид кремния, который может вызвать осаждение силикатного алюмината. Таким образом, другим важным фактором является отношение Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>. Если отношение Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Na<sub>2</sub>O выше 0,5, существует избыток оксида алюминия и меньше Na<sub>2</sub>O, и это приводит к образованию крупных частиц.

25

30

Раствор силиката натрия можно приготовить смешиванием воды, щелочи, такой как каустическая сода или каустический щелочной раствор, и силиката натрия.

Раствор силиката натрия имеет отношение SiO<sub>2</sub>-Na<sub>2</sub>O 1,25-1,6. Если отношение выше, то выше содержание диоксида кремния.

35

Время дозированного добавления может быть в пределах от 60 до 120 минут.

Цеолит-А (детергентная модифицирующая добавка) можно кристаллизовать путем поддержания температуры кристаллизационного раствора от температуры выше 90° С до примерно 95° С.

40

Промывку можно производить до значения pH фильтрата около 11.

Сушку можно проводить, по меньшей мере, в течение 6 час при 110° С в воздушной сушилке.

Способ данного изобретения далее иллюстрируется следующими примерами, которые не могут быть истолкованы как ограничение объема настоящего изобретения.

45

#### ПРИМЕР 1

а) 300,7 л щелочного раствора алюмината натрия (Na<sub>2</sub>O=168,18 г/л, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=169,6 г/л), 14,74 кг хлопьевидного NaOH и 199,3 л воды смешивают в резервуаре с мешалкой, снабженной паровой рубашкой/нагревательной спиралью. Полученный таким образом раствор нагревают до 50-60° С, чтобы воспроизвести температурные условия раствора алюмината натрия, полученного с использованием щелочного раствора алюмината натрия (бокситовых сточных вод), имеющегося на заводе по очистке оксида алюминия.

50

б) 155,25 кг силиката натрия (34,79% SiO<sub>2</sub>, 14,24% Na<sub>2</sub>O, мольное отношение SiO<sub>2</sub>/Na<sub>2</sub>O 2,4), 19,48 кг хлопьевидного NaOH и 355 л воды смешивают в резервуаре, снабженном

мешалкой, и перемешивают в течение 15 минут.

с) Раствор, полученный на стадии (а), добавляют к раствору (b) в течение 1,5 час при температуре окружающей среды при постоянном перемешивании, чтобы получить алюмосиликатный гель, имеющий мольные отношения  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$   $1,8\pm 0,2$ ,  $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$  1,6-2,0,  $\text{H}_2\text{O-Na}_2\text{O}$  30-40.

d) Полученный таким образом алюмосиликатный гель нагревают от температуры окружающей среды до  $93\pm 2^\circ\text{C}$  в той же самой емкости, как указано в пункте (с), и такую же температуру поддерживают в течение 1 час при непрерывном перемешивании.

е) Порошок цеолита-А, полученный на стадии (d), фильтруют, используя фильтр-пресс пластинчатого и каркасного типа.

f) 560 л фильтрата, полученного на стадии (е), содержат 8242 г/л  $\text{Na}_2\text{O}$  и менее 2 г/л  $\text{SiO}_2$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Указанный фильтрат может быть повторно использован при очистке оксида алюминия в способе выщелачивания боксита или может быть частично использован для приготовления растворов реагентов.

g) Осадок на фильтре промывают водой до тех пор, пока pH промывной воды станет равным примерно 11.

h) Продукт сушат в сушильном шкафу лоткового типа при  $110^\circ\text{C}$  примерно в течение 6 час. Высушенный порошок измельчают и пропускают через сито 300 меш BSS.

Полученный порошкообразный продукт цеолит-А (детергентная модифицирующая добавка) не содержал крупных частиц и обладал следующими характеристиками:

1. Способность связывать кальций 171 мг  $\text{CaO/g}$
2. Потеря при прокаливании ( $800^\circ\text{C}$ , 1 час) 21,69%
3. Анализ размера частиц: % частиц мельче 4,5 мкм 90%  
Средний размер частиц,  $d_{50}$  (седиграф) 2,9 мкм
4. Кристалличность (XRD в сравнении с порошком 4A BDH) 100%
5. Индекс белизны 97,3%
6. Химический состав:  
 $\text{SiO}_2$  33,10%  
 $\text{Al}_2\text{O}_3$  29,62%  
 $\text{Na}_2\text{O}$  15,59%  
 $\text{H}_2\text{O}$  21,69%
7. мольный состав  $0,87 \text{ Na}_2\text{O}:\text{Al}_2\text{O}_3: 1,90; \text{SiO}_2:4,2 \text{ H}_2\text{O}$
8. pH (5% водн. суспензии) 11,0

#### ПРИМЕР 2

а) 5,8 л щелочного раствора алюмината натрия ( $\text{Na}_2\text{O}=182,0$  г/л,  $\text{Al}_2\text{O}_3=176$  г/л), 0,240 кг хлопьевидного  $\text{NaOH}$  и 4,1 л воды смешивают в емкости с мешалкой, получая 10 л раствора алюмината натрия, имеющего мольное отношение  $\text{Na}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3$  2,0. Нагревают до  $60^\circ\text{C}$  перед добавлением раствора алюмината натрия.

б) 3,075 кг силиката натрия ( $\text{SiO}_2$  35,12%  $\text{Na}_2\text{O}=14,69\%$  и  $\text{H}_2\text{O}=50,19\%$ ), 0,367 кг хлопьевидного  $\text{NaOH}$ , и 7,1 л воды смешивают в емкости в течение 15 мин.

с) Раствор алюмината натрия, полученный на стадии (а), добавляют к раствору силиката натрия, полученному на стадии (b), в течение 1,5 час при температуре окружающей среды при постоянном перемешивании для образования алюмосиликатного геля, имеющего мольные отношения  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$   $1,8\pm 0,2$ ,  $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$  1,6-2,0,  $\text{H}_2\text{O-Na}_2\text{O}$  30-40.

d) Полученный таким образом гель нагревают до  $93\pm 2^\circ\text{C}$  в той же самой емкости, как указано в пункте (с), и температуру поддерживают в течение 1 час при непрерывном перемешивании.

е) Порошкообразный продукт цеолита-А получают, как описано в примере 1.

f) 12 л полученного фильтрата содержат 85,63 г/л  $\text{Na}_2\text{O}$  и менее 2 г/л  $\text{SiO}_2$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Продукт, полученный согласно примеру 2, обладал следующими характеристиками:

1. Способность связывать кальций 175 мг  $\text{CaO/g}$
2. Потеря при прокаливании ( $800^\circ\text{C}$ , 1 час) 22,03%

3. Анализ размера частиц: % частиц мельче 4,5 мкм 88%  
 Средний размер частиц,  $d_{50}$  (седиграф) 3,1 мкм  
 4. Кристалличность (XRD в сравнении с порошком 4A BDH) 100%  
 5. Индекс белизны не определен  
 6. Химический состав  
 $\text{SiO}_2$  32,50%  
 $\text{Al}_2\text{O}_3$  30,16%  
 $\text{Na}_2\text{O}$  15,31%  
 $\text{H}_2\text{O}$  22,03%  
 7. Мольный состав  $0,84 \text{ Na}_2\text{O}:\text{Al}_2\text{O}_3: 1,83 \text{ SiO}_2:4,14 \text{ H}_2\text{O}$   
 8. pH (5% водн. суспензии) 11,0

## ПРИМЕР 3

а) 124,5 л щелочного раствора алюмината натрия ( $\text{Na}_2\text{O}=187,4$  г/л и  $\text{Al}_2\text{O}_3=174,15$  г/л), 3,9 кг хлопьевидного NaOH, 85,0 л воды смешивают, получая 212,5 л раствора алюмината натрия, имеющего 124 г/л  $\text{Na}_2\text{O}$  и 102  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Раствор нагревают до 60° С перед смешиванием с раствором силиката натрия.

б) 66,5 кг силиката натрия (34,53%  $\text{SiO}_2$ , 14,85%  $\text{Na}_2\text{O}$  и 50,62%  $\text{H}_2\text{O}$ ), 7,664 кг хлопьевидного NaOH, 150,2 л воды смешивают, получая раствор силиката натрия.

в) Раствор, полученный на стадии (а), добавляют к раствору, полученному на стадии (б), в течение 90 мин при температуре окружающей среды с тем, чтобы получить гель, пригодный для производства цеолита-А (детергентная модифицирующая добавка).

г) Гель нагревают до  $93 \pm 2^\circ \text{C}$  и выдерживают при такой же температуре в течение 1 час при непрерывном перемешивании.

е) Следующие затем процедуры подобны процедурам, описанным в предыдущих примерах. Порошок цеолита-А, полученный согласно данному примеру, обладал следующими свойствами:

1. Способность связывать кальций 173 мг CaO/г
2. Потеря при прокаливании (800° С, 1 час) 21,70%
3. Анализ размера частиц: % частиц мельче 4,5 мкм 87%  
 Средний размер частиц,  $d_{50}$  (седиграф) 3,2 мкм
4. Кристалличность (XRD в сравнении с порошком 4A BDH) 100%
5. Индекс белизны 96,8%
6. Химический состав  
 $\text{SiO}_2$  33,39%  
 $\text{Al}_2\text{O}_3$  28,75%  
 $\text{Na}_2\text{O}$  16,16%  
 $\text{H}_2\text{O}$  21,70%
7. Мольный состав  $0,92 \text{ Na}_2\text{O}:\text{Al}_2\text{O}_3: 1,97 \text{ SiO}_2:4,3 \text{ H}_2\text{O}$
8. pH (5% водн. суспензии) 11,1

Характеристики цеолита-А (детергентной модифицирующей добавки), полученного способом согласно данному изобретению, приведены в таблице 2:

## ТАБЛИЦА 2

1. Способность связывать кальций min 160 мг CaO/г
2. Потеря при прокаливании (800° С, 1 час) min 20%
3. Анализ размера частиц: % частиц мельче 4,5 мкм  $90 \pm 10\%$   
 Средний размер частиц,  $d_{50}$  (седиграф) <4 мкм
4. Кристалличность (XRD в сравнении с порошком 4A BDH) min 95%
5. Индекс белизны min 95%
6. Химический состав  
 $\text{SiO}_2$  32-34%  
 $\text{Al}_2\text{O}_3$  28-30%  
 $\text{Na}_2\text{O}$  14-16%



H<sub>2</sub>O 20-22%

7. Мольный состав:  $1,0 \pm 0,2 \text{ Na}_2\text{O}:\text{Al}_2\text{O}_3: 1,8 \pm 0,2 \text{ SiO}_2:\text{YH}_2\text{O}$ ; Y=до 5

8. pH (5% водн. суспензии) 10-12

Порошок цеолита А, полученный согласно данному изобретению, не содержит крупных частиц (т.е. частиц >45 мкм) и имеет узкое распределение частиц по размерам (90% частиц находятся в пределах 1-5 мкм), средний размер частиц  $d_{50}$  (седиграф) <4,0 мкм и обладает особыми свойствами, необходимыми для его возможного применения в качестве детергентной модифицирующей добавки, заменителя фосфата в композициях детергента. Данное изобретение имеет следующие преимущества.

1. Промежуточный поток, получаемый на заводе по очистке оксида алюминия при выщелачивании боксита, содержащий много примесей (смотри таблицу 2), использовали в качестве источника оксида алюминия и щелочи. Это удешевляет конечный продукт, поскольку не требуется дополнительная обработка для получения раствора алюмината натрия.

2. Отдельные операции, включенные в способ, настолько просты, что это снижает стоимость заводского машинного оборудования и обеспечивает возможность непрерывного производства.

3. Побочный продукт, получаемый в данном способе, т.е. фильтрат, в основном содержит щелочь, которую можно повторно использовать при выщелачивании боксита или для изготовления реакционных растворов. Это делает способ экологически благоприятным.

4. Даже промывные воды, которые являются слегка щелочными, можно повторно использовать для получения растворов реагентов.

5. Способ не требует какого-либо тщательного контроля pH или мониторинга кристаллизации с использованием сложного оборудования. Единственным требуемым точным контролем является контроль температуры во время кристаллизации.

#### Формула изобретения

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

i) разбавление щелочного раствора алюмината натрия, полученного в виде насыщенного щелочного раствора методом Байера и имеющего концентрацию оксида алюминия, по меньшей мере, 140 г/л и молярное отношение  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--Na}_2\text{O}$ , доведенное до  $0,5 \pm 0,01$ ;

ii) 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 и  $\text{H}_2\text{O--Na}_2\text{O}$  в пределах 35-45;

iii) добавление горячего раствора алюмината натрия при температуре 50-60 °С к раствору силиката натрия при температуре окружающей среды при непрерывном перемешивании для получения смеси для синтеза/кристаллизационного раствора с молярными отношениями:  $\text{SiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3$  в пределах 1,6-2,0,  $\text{H}_2\text{O--Na}_2\text{O}$  в пределах 30-40;

(iv) нагревание кристаллизационного раствора при температуре в пределах от температуры окружающей среды до 95°С в течение времени 45-75 мин при непрерывном перемешивании;

v) извлечение цеолита-А фильтрацией и промывку с последующей сушкой и распылением.

2. Способ по п.1, в котором указанный используемый щелочной раствор алюмината натрия является промежуточным потоком при выщелачивании боксита на заводе по очистке оксида алюминия.

3. Способ по пп.1-2, в котором время дозированного добавления находится в пределах 60-120 мин.

4. Способ по пп.1-3, в котором цеолит А (детергентная модифицирующая добавка) кристаллизуют, поддерживая температуру кристаллизационного раствора от температуры выше 90°С до примерно 95°С.

5. Способ по пп.1-4, в котором промывку проводят до тех пор, пока значение pH

фильтрата достигает примерно 11.

6. Способ по пп.1-5, в котором сушку проводят, по меньшей мере, в течение 6 ч при 110 °С в воздушной сушилке.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50