

# РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



## ПАТЕНТ

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2765952

### СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ АМОРФНОГО ДИОКСИДА КРЕМНИЯ ИЗ ОТХОДОВ ПЕРЕРАБОТКИ КРЕМНЕФТОРИСТОВОДОРОДНОЙ КИСЛОТЫ И ПРОИЗВОДСТВА ФТОРИДА АЛЮМИНИЯ

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

Авторы: *Пягай Игорь Николаевич (RU), Шайдулина Алина Азатовна (RU), Артюшевский Дмитрий Игоревич (RU)*

Заявка № 2021113558

Приоритет изобретения 13 мая 2021 г.

Дата государственной регистрации

в Государственном реестре изобретений

Российской Федерации 07 февраля 2022 г.

Срок действия исключительного права

на изобретение истекает 13 мая 2041 г.

Руководитель Федеральной службы  
по интеллектуальной собственности

Г. П. Ильин





ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

## (12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК  
C01B 33/12 (2022.01)

(21)(22) Заявка: 2021113558, 13.05.2021

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:  
13.05.2021

Дата регистрации:  
07.02.2022

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 13.05.2021

(45) Опубликовано: 07.02.2022 Бюл. № 4

Адрес для переписки:

190106, Санкт-Петербург, 21 линия, В.О., 2,  
ФГБОУ ВО "Санкт-Петербургский горный  
университет", Патентно-лицензионный отдел

(72) Автор(ы):

Пягай Игорь Николаевич (RU),  
Шайдулина Алина Азатовна (RU),  
Артюшевский Дмитрий Игоревич (RU)

(73) Патентообладатель(и):

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

(56) Список документов, цитированных в отчете  
о поиске: SU 1130526 A1, 23.12.1984. RU  
2474535 C1, 10.02.2013. WO 2013032365 A1,  
07.03.2013. Бочкарев В.В. "Оптимизация  
технологических процессов органического  
синтеза: учебное пособие", 2010, Издательство  
Томского политехнического университета, с.  
1-185. RU 2203131 C2, 27.04.2003.

## (54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ АМОРФНОГО ДИОКСИДА КРЕМНИЯ ИЗ ОТХОДОВ ПЕРЕРАБОТКИ КРЕМНЕФТОРИСТОВОДОРОДНОЙ КИСЛОТЫ И ПРОИЗВОДСТВА ФТОРИДА АЛЮМИНИЯ

(57) Реферат:

Изобретение относится к способу получения аморфного диоксида кремния из отходов переработки кремнефтористоводородной кислоты и производства фторида алюминия, включающему обработку кремнегеля раствором минеральных кислот, отделение, промывку и сушку, причем кремнегель сушат при температуре от 100 до 120°C в течение от 2 до 4 часов, затем проводят предварительную обработку кремнегеля раствором серной кислоты с концентрацией от 0,1 % мас. до 0,5 % мас. в массовом соотношении

ж:т от 5:1 до 20:1, затем нагревают до температуры от 25 до 100°C при непрерывном перемешивании в течение от 0,1 до 2 часов, с получением твердой фазы – аморфного диоксида кремния, который сушат на воздухе в течение не менее 48 часов при температуре от 20 до 25°C, затем разделяют на две фракции с размером частиц от 2 до 50 мкм и от 50 до 150 мкм и жидкой фазы, которую отправляют на утилизацию. 2 з.п. ф-лы, 4 табл., 4 ил., 4 пр.



FEDERAL SERVICE  
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(52) CPC  
*C01B 33/12 (2022.01)*

(21)(22) Application: **2021113558, 13.05.2021**

(24) Effective date for property rights:  
**13.05.2021**

Registration date:  
**07.02.2022**

Priority:

(22) Date of filing: **13.05.2021**

(45) Date of publication: **07.02.2022** Bull. № 4

Mail address:

**190106, Sankt-Peterburg, 21 liniya, V.O., 2, FGBOU  
VO "Sankt-Peterburgskij gornyj universitet",  
Patentno-litsenziyonnyj otdel**

(72) Inventor(s):

**Piagai Igor Nikolaevich (RU),  
Shaidulina Alina Azatovna (RU),  
Artiushevskii Dmitrii Igorevich (RU)**

(73) Proprietor(s):

**federalnoe gosudarstvennoe biudzhethnoe  
obrazovatelnoe uchrezhdenie vysshego  
obrazovaniia «Sankt-Peterburgskii gornyi  
universitet» (RU)**

(54) **METHOD OF PRODUCING AMORPHOUS SILICON DIOXIDE FROM PROCESSING WASTES OF HYDROFLUOROSILICIC ACID AND PRODUCTION OF ALUMINUM FLUORIDE**

(57) Abstract:

FIELD: technological processes.

SUBSTANCE: invention relates to a method of producing amorphous silicon dioxide from processing wastes of hydrofluorosilicic acid and production of aluminum fluoride, involving treatment of silica gel with a solution of mineral acids, separation, washing and drying, wherein the silica gel is dried at temperature of 100 to 120 °C for 2 to 4 hours, followed by pretreatment of the silica gel with a solution of sulfuric acid with concentration of 0.1 wt.% up to 0.5 wt.% in weight ratio of 1:s from 5:1 to 20:1, then heated to

temperature of 25 to 100 °C with continuous stirring for 0.1 to 2 hours, to obtain a solid phase — amorphous silicon dioxide, which is dried in air for at least 48 hours at temperature from 20 to 25 °C, then separated into two fractions with particle size from 2 to 50 μm and from 50 to 150 μm and liquid phase, which is sent for recycling.

EFFECT: described is a method of producing amorphous silicon dioxide.

3 cl, 4 tbl, 4 dwg, 4 ex

Изобретение относится к способу очистки кремнесодержащего отхода (кремнегеля) производства фтористого алюминия или процесса переработки кремнефтористоводородной кислоты с получением чистого мелкодисперсного диоксида кремния размером частиц от 10 до 150 мкм, который может быть востребован химической, нефтеперерабатывающей, нефтехимической и катализаторной промышленностью.

Известен способ получения жидкого стекла из кремнегеля, отхода процесса переработки кремнефтористоводородной кислоты (Патент РФ № 2022925, опубл. 04.03.1991). В приготовленную пульпу кремнегеля вводят кальцийсодержащее соединение (известняк, мел или строительная известь) в количестве 5-15 % от массы взятого кремнегеля и смешивают с водой до соотношения т:ж = 1:(1-2,5). После введения кальцийсодержащего соединения суспензию при постоянном перемешивании нагревают до температуры кипения и вводят гидроксид натрия, затем вновь нагревают до температуры кипения и выдерживают при этой температуре в течение 15...20 мин. Полученное жидкое стекло охлаждают до температуры 25°C и отделяют от нерастворившейся твердой фазы.

Недостатком этого способа является повышенное содержание примесей кальция в жидком стекле и образование побочного продукта в виде фторида кальция, требующего утилизации.

Известен способ получения жидкого стекла (патент РФ № 2660040, опубл. 04.07.2018) из кремнегеля, представляющего собой отход производства фторида алюминия. Кремнегель предварительно обрабатывают раствором щелочи с концентрацией 25 масс. % при температуре 20°C в течение 10 мин. Затем полученный раствор фильтруют. Подготовленный таким образом кремнегель вводят дробно двумя равными порциями в воду. Воду берут в количестве половины от стехиометрической и нагревают до температуры 90...95°C. Образующийся шлам от производства жидкого стекла возвращают в цикл для более полного растворения диоксида кремния. Изобретение призвано обеспечить существенное упрощение процесса получения жидкого стекла за счет сокращения определенных стадий и времени синтеза с сохранением качества готового продукта.

Недостатком данного способа является строгое ограничение примесных компонентов в сырье, в связи с их влиянием на степень растворения кремнегеля в щелочном растворе и чистоту конечного продукта, что требует введения дополнительных операций по отмывке и термохимической обработке сырья, увеличения температуры процесса растворения, что в итоге ведет к усложнению технологической схемы.

Известен способ получения кремнеземсодержащего наполнителя бумаги путем обработки кремнегеля - отхода производства фторида алюминия - известью (патент Беларуси № 15342, опубл. 28.02.2012), в котором готовят смесь суспензий кремнегеля и негашеной извести в воде при соотношении кремнегеля, воды и негашеной извести 1:(0,5-0,6):(0,05-0,09), затем суспензию выдерживают при постоянном перемешивании при температуре 20-70°C в течение 1-3 часов, после чего смесь фильтруют на барабанном и ленточном вакуум-фильтре с получением рассыпчатого продукта.

Недостатком данного способа является ограничение сферы использования полученного очищенного продукта, а именно кремнеземсодержащего наполнителя бумаги.

Известен способ применения кремнегеля в качестве сорбента отработанных автомобильных масел (Свиридов А.В., Кусманов С.А., Акаев О.П. Утилизация кремнегеля в качестве сорбента отработанных нефтепродуктов // Вестник КГУ. 2013.

№ 5). Сорбцию нефтепродуктов проводят с использованием сорбентов на основе кремнегеля с различными химическими добавками (оксид и гидроксид кальция, стеариновая кислота, пальмитиновая кислота и олеиновая кислота). Процесс сорбции нефтепродуктов кремнегелем, обусловлен действием межмолекулярных (Ван-дер-Ваальсовых) сил, обеспечивающих физическую адсорбцию молекул углеводородов силанольной поверхностью кремнегеля (Si-OH). Увеличение значения маслосемкости сорбента при совместном присутствии кремнегеля и оксида кальция происходит благодаря процессам взаимодействия оксида кальция с водой, находящихся в кремнегеле и нефтепродукте.

Недостатком данного способа является получение сорбента с низкой сорбционной способностью.

Известен способ получения белой сажи (Патент SU № 1130526A1, 23.12.1984) принятый за прототип, включающий обработку кремнегеля смесью растворов фторида аммония ( $\text{NH}_4\text{F}$ ) с концентрацией 15-45 % масс. и минеральной кислоты ( $\text{H}_2\text{SiF}_6$ ) с концентрацией 10-18 % масс. при температуре 100-110°C с образованием реакционной смеси и возможностью разделения смеси на осадок и раствор. Полученный раствор гексафторсиликата аммония подвергают взаимодействию с аммиачной водой при температуре 40-50°C до образования суспензии, затем суспензию выдерживают при указанной температуре и получают аморфный кремнезем в виде твердого осадка.

Недостатком способа является использование специального кислотоупорного оборудования при смешивании исходного сырья с химически агрессивной кремнефтористоводородной кислотой, необходимость удаления и утилизации образовавшегося аммиака.

Техническим результатом является повышение комплексности использования сырья за счет широкомасштабной переработки техногенного отхода кремнегеля, образующегося при получении фторида алюминия и кремнефтористоводородной кислоты, в продукт содержащий до 99,8 % масс. аморфного диоксида кремния.

Технический результат достигается тем, что предварительную обработку кремнегеля проводят раствором минеральной кислоты с концентрацией от 0,1 % масс. до 0,5 % масс. в соотношении ж:т от 5:1 до 20:1, затем нагревают до температуры от 25 до 100°C при непрерывном перемешивании в течение от 0,1 до 2 часов, с получением твердой фазы - аморфного диоксида кремния, который сушат на воздухе в течение не менее 48 часов при температуре от 20 до 25°C, затем разделяют на две фракции с размером частиц от 2 до 50 мкм и от 50 до 150 мкм и жидкой фазы, которую отправляют на утилизацию. Предварительную обработку кремнегеля проводят щелочным раствором с концентрацией от 0,1 % до 1,0 %.

Способ поясняется следующими фигурами:

фиг. 1 - морфология исходного кремнегеля;

фиг. 2 - морфология кремнегеля, обработанного серной кислотой;

фиг. 3 - морфология кремнегеля, обработанного соляной кислотой;

фиг. 4 - морфология кремнегеля, обработанного гидроксидом натрия.

Способ осуществляется следующим образом. Исходный кремнегель с влажностью около 60 % масс. сушат до влажности 5 % масс. Высушенный кремнегель, содержащий помимо аморфного диоксида кремния примеси в количестве до 20 % масс., помещают в реактор с мешалкой и обрабатывают щелочным раствором, например NaOH,  $\text{NH}_4\text{OH}$ , KOH с концентрацией от 0,1 % до 1,0 % или раствором минеральной кислоты концентрацией от 0,1 % масс. до 0,5 % масс., например HCl,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$ . при

соотношении ж:т от 5:1 до 20:1, полученную пульпу нагревают до температуры от 25 до 100°C при непрерывном перемешивании в течение от 0,1 до 2 часов. Обработка кремнегеля кислотным и щелочным раствором повышает содержание диоксида кремния в продукте за счет перехода примесей в маточный раствор. Полученную пульпу направляют в аппарат для фильтрации, где полученный продукт отделяют от маточного раствора с получением промывают водой до нейтральной среды промывных вод рН от 6 до 7 с получением твердой фазы - аморфного диоксида кремния и жидкой фазы, которую отправляют на утилизацию. Аморфный диоксид кремния сушат на воздухе в течение не менее 48 часов при температуре от 20 до 25°C. Высушенный аморфный диоксид кремния разделяют на две фракции с размером частиц от 2 до 50 мкм и от 50 до 150 мкм в зависимости от направления использования.

По данным рентгенофазового анализа полученный диоксид кремния является полностью аморфным. Данные электронной сканирующей микроскопии (фиг. 1-4) подтверждают данные рентгенофазового и гранулометрического анализов, показывающие наличие аморфизированных частиц и их агломератов.

Способ поясняется следующими примерами.

Пример 1. Исходный кремнегель с влажностью 55 % масс. и с размером частиц от 10 до 150 мкм сушат при температуре 100-120 °С в течение 2-4 часов, смешивают с раствором серной кислоты концентрацией 0,5 % масс. при соотношении ж:т = 15:1, нагревают реакцию смесь до температуры 100°C и выдерживают при перемешивании в течение 0,5 часа, полученный диоксид кремния отфильтровывают от маточного раствора, промывают водой до рН=7-8 и высушивают при комнатной температуре в течение 48 часов. Маточный раствор после отделения диоксида кремния содержит кремния в пересчете на  $\text{SiO}_2$  - 0,1735 г/л и алюминия в пересчете на  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - 3,56 г/л. Характеристики полученного аморфного диоксида кремния представлены в Таблице 1.

Таблица 1 - Свойства аморфного диоксида кремния

Наименование	Содержание компонентов, %				Распределение частиц по размеру, %	
	$\text{SiO}_2$	F	$\text{Al}_2\text{O}_3$	CaO	От 2 до 50 мкм	От 50 до 150 мкм
Диоксид кремния очищенный серной кислотой	99,78	-	0,12	0,1	60	40

Пример 2. Исходный кремнегель с влажностью 55 % масс. и с размером частиц от 10 до 150 мкм сушат при температуре 100-120°C в течение 2-4 часов, смешивают с раствором серной кислоты концентрацией 0,3 % масс. при соотношении ж:т = 20:1, нагревают реакцию смесь до температуры 100°C и выдерживают при перемешивании в течение 1 часа, полученный диоксид кремния отфильтровывают от маточного раствора, промывают водой до рН=7-8 и высушивают при комнатной температуре в течение 48 часов. Маточный раствор после отделения диоксида кремния содержит кремния в пересчете на  $\text{SiO}_2$  - 0,081 г/л и алюминия в пересчете на  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - 3,42 г/л. Соотношение в маточном растворе  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{F} = 67:3,55$ . Характеристики полученного аморфного диоксида кремния представлены в Таблице 2.

Таблица 2 - Свойства аморфного диоксида кремния

Наименование	Содержание компонентов, %				Распределение частиц по размеру, %	
	$\text{SiO}_2$	F	$\text{Al}_2\text{O}_3$	CaO	От 2 до 50 мкм	От 50 до 150 мкм
Диоксид кремния очищенный серной кислотой	98,78	0,96	0,24	0,02	60	40

Пример 3. Исходный кремнегель с влажностью 55 % масс. и с размером частиц от

10 до 150 мкм сушат при температуре 100-120°C в течение 2-4 часов, смешивают с раствором соляной кислоты концентрацией 0,5 % масс. при соотношении ж:т = 20:1, нагревают реакционную смесь до температуры 100°C и выдерживают при перемешивании в течение 1 часа, полученный диоксид кремния отфильтровывают от маточного раствора, промывают водой до pH=7-8 и высушивают при комнатной температуре в течение 48 часов. Маточный раствор после отделения диоксида кремния содержит кремния в пересчете на SiO<sub>2</sub> - 0,238 г/л и алюминия в пересчете на Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - 3,40 г/л. Характеристики полученного аморфного диоксида кремния представлены в Таблице 3.

Таблица 3 - Свойства аморфного диоксида кремния

Наименование	Содержание компонентов, %				Распределение частиц по размеру, %	
	SiO <sub>2</sub>	F	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	От 2 до 50 мкм	От 50 до 150 мкм
Диоксид кремния очищенный соляной кислотой	98,36	1,09	0,53	0,02	60	40

Пример 4. Исходный кремнегель с влажностью 55 % масс. и с размером частиц от 10 до 150 мкм сушат при температуре 100-120°C в течение 2-4 часов, смешивают с раствором гидроксида натрия концентрацией 1,0 % масс. при соотношении ж:т = 20:1, нагревают реакционную смесь до температуры 100°C и выдерживают при перемешивании в течение 1 часа, полученный диоксид кремния отфильтровывают от маточного раствора, промывают водой до pH=7-8 и высушивают при комнатной температуре в течение 48 часов. Маточный раствор после отделения диоксида кремния содержит кремния в пересчете на SiO<sub>2</sub> - 0,238 г/л и алюминия в пересчете на Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - 3,99 г/л. Соотношение в маточном растворе Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:F:Na<sub>2</sub>O = 32,31:3,11:53,46. Характеристики полученного аморфного диоксида кремния представлены в Таблице 4.

Таблица 4 - Свойства аморфного диоксида кремния

Наименование	Содержание компонентов, %				Распределение частиц по размеру, %	
	SiO <sub>2</sub>	F	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	От 2 до 50 мкм	От 50 до 150 мкм
Диоксид кремния очищенный раствором гидроксида натрия	89,30	-	6,99	3,71	60	40

Данные параметры процесса позволяют получить максимально очищенный аморфный диоксид кремния.

При обработке щелочным раствором рекомендуемая концентрация раствора от 0,5 до 1,0 % масс. Концентрация щелочного раствора менее 0,5 % масс. не обеспечивает достаточную очистку кремнегеля от примесей ионов фтора, а концентрация более 1 % масс. приводит к потерям сырья за счет растворения части SiO<sub>2</sub> в щелочном растворе. Повышение концентрации кислоты более 0,5 % масс. не приводит к получению продукта с содержанием диоксида кремния более 99,8 % масс., в связи с чем увеличение концентрации раствора не является целесообразным.

Предлагаемая технология очистки с получением аморфного диоксида кремния позволит переработать кремнегель - отход производства фтористого алюминия и процесса переработки кремнефтористоводородной кислоты и решить вопрос расширения сырьевой базы производства аморфного диоксида кремния для приготовления носителей катализаторов и сорбентов, основными потребителями которых являются нефтеперерабатывающие, газоперерабатывающие и газодобывающие отрасли.

### (57) Формула изобретения

#### 1. Способ получения аморфного диоксида кремния из отходов переработки

кремнефтористоводородной кислоты и производства фторида алюминия, включающий обработку кремнегеля раствором минеральных кислот, отделение, промывку и сушку, отличающийся тем, что кремнегель сушат при температуре от 100 до 120°C в течение от 2 до 4 часов, затем проводят предварительную обработку кремнегеля раствором 5 серной кислоты с концентрацией от 0,1 % мас. до 0,5 % мас. в массовом соотношении ж:т от 5:1 до 20:1, затем нагревают до температуры от 25 до 100°C при непрерывном перемешивании в течение от 0,1 до 2 часов, с получением твердой фазы – аморфного диоксида кремния, который сушат на воздухе в течение не менее 48 часов при 10 температуре от 20 до 25°C, затем разделяют на две фракции с размером частиц от 2 до 50 мкм и от 50 до 150 мкм и жидкой фазы, которую отправляют на утилизацию.

2. Способ по п. 1, отличающийся тем, что предварительную обработку кремнегеля проводят соляной кислотой с концентрацией от 0,1 % мас. до 0,5 % мас.

3. Способ по п. 1, отличающийся тем, что предварительную обработку кремнегеля проводят щелочным раствором гидроксида натрия с концентрацией от 0,1 % до 1,0 15 %.

20

25

30

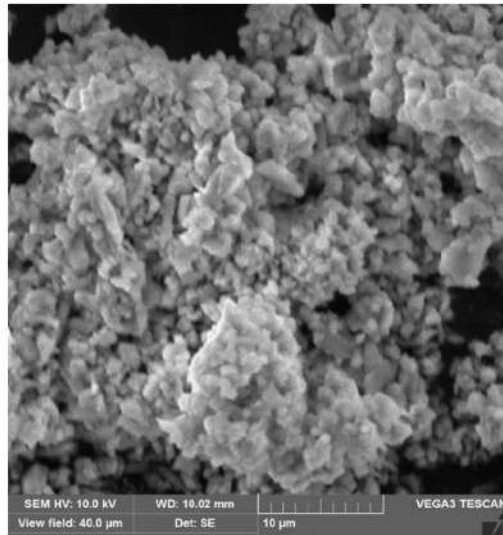
35

40

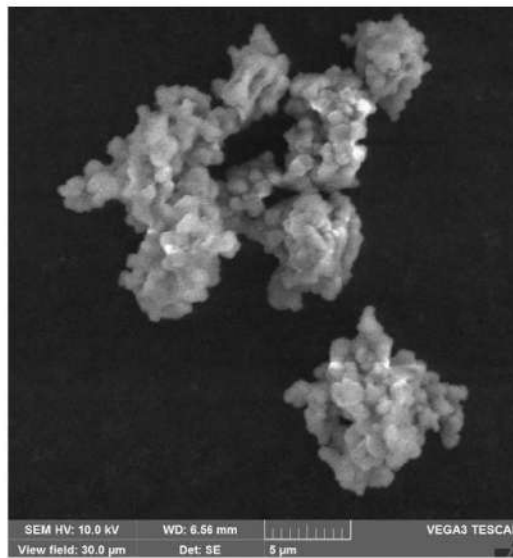
45



1

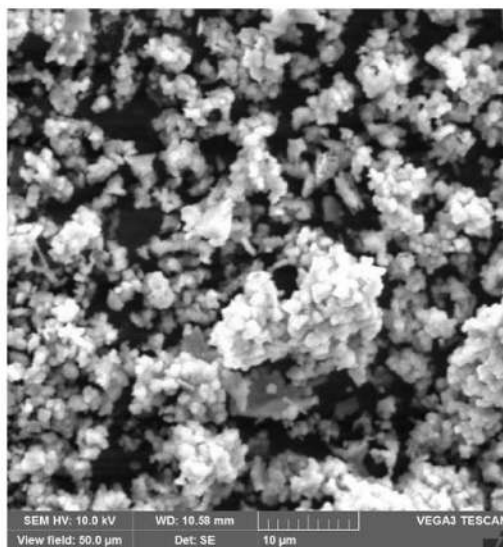


**Фиг.1**

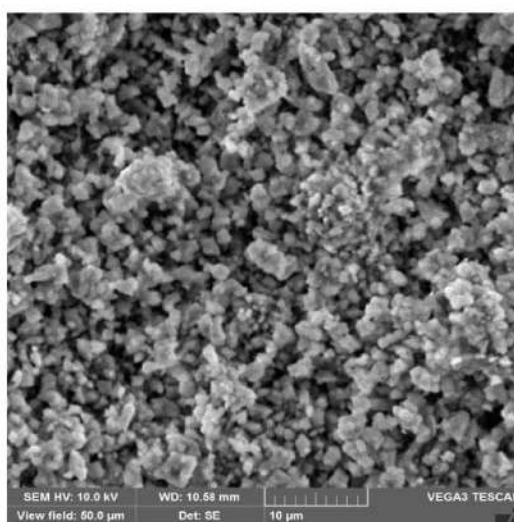


**Фиг.2**

2



Фиг.3



Фиг.4