

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **034324**(13) **B1**(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ**

(45) Дата публикации и выдачи патента
2020.01.28

(51) Int. Cl. **C01B 33/12 (2006.01)**

(21) Номер заявки
201792440

(22) Дата подачи заявки
2016.05.05

(54) **СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ АМОРФНОГО ДИОКСИДА КРЕМНИЯ С РЕГУЛИРУЕМОЙ
УДЕЛЬНОЙ ПЛОЩАДЬЮ ПОВЕРХНОСТИ ИЗ СЕРПЕНТИНА**

(31) **62/157,552**

(56) **GB-A-2078703**

(32) **2015.05.06**

PIERTRIKOVÁ et al., "Preparation of
SiO₂ Powder through leaching of Serpentine",
METALURGIJA, 43 (2004), 4, 299-304 (Whole
Document)

(33) **US**

(43) **2018.04.30**

(86) **PCT/CA2016/050516**

WO-A1-2014029031

(87) **WO 2016/176772 2016.11.10**

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
АЛЛЬЯНС МАГНЕЗИУМ (СА)

(72) Изобретатель:
Фурнье Жоэль, Готье Лори (СА)

(74) Представитель:
Медведев В.Н. (RU)

(57) Предложен способ получения аморфного диоксида кремния из серпентина, включающий этапы смешения серпентина с водным раствором соляной кислоты; выщелачивания серпентина с получением суспензии, содержащей жидкую фракцию и твердую фракцию, содержащую диоксид кремния и минералы; разделения жидкой фракции и твердой фракции; удаления минералов из твердой фракции путем магнитного разделения с получением очищенного твердого диоксида кремния; сушки очищенного твердого диоксида кремния при температуре от 60 до 200°C и нагрева очищенного твердого диоксида кремния при температуре от 200 до 800°C с удалением гидроксильных групп с поверхности диоксида кремния и снижением удельной площади поверхности получаемого аморфного диоксида кремния. Технический результат состоит в обеспечении способа получения аморфного диоксида кремния, позволяющего эффективно регулировать свойства получаемого продукта для его различных промышленных применений и являющегося более экологичным и менее ресурсоемким.

B1**034324****034324****B1**

Область техники

Предлагается способ изготовления аморфного диоксида кремния с желаемой удельной площадью поверхности из легкодоступных природных ресурсов с получением диоксида кремния с гидрофильными или гидрофобными свойствами поверхности.

Уровень техники

Аморфный диоксид кремния получают в основном синтетически, в частности путем реакции между раствором силиката натрия и минеральной кислотой. Оба компонента реагируют, давая диоксид кремния в осажденной форме, который затем сушат и измельчают до желаемого размера. Силикат натрия (Na_2SiO_3) обычно получают при повышенной температуре (приблизительно от 1200 до 1400°C) путем реакции кристаллического диоксида кремния (SiO_2) с карбонатом натрия (Na_2CO_3). Этот способ является дорогим из-за большого количества требуемой энергии и стоимости реагентов.

В качестве альтернативного исходного материала для получения аморфного диоксида кремния может быть использована магнезисиликатная руда. Например, серпентин содержит приблизительно 40% SiO_2 . Серпентин представляет собой семейство силикатных минералов. Три наиболее важными полиморфами серпентина являются лизардит, антигорит и хризотил, который является формой асбеста. Все они имеют, по существу, одинаковые химические свойства, но различаются по структуре.

Большие количества серпентина доступны в Северной Америке из асбестовой промышленности. С годами накопились горы хвостовых отходов, главным образом лизардита $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$. Эти отходы также могут содержать другие второстепенные компоненты, такие как $\text{Mg}(\text{OH})_2$, Ni_8Fe_3 , Fe_3O_4 и др. Такие отложения представляют собой прекрасный легкодоступный природный ресурс.

Аморфный диоксид кремния применяют в основном в качестве добавки в ряде промышленных приложений, а именно в получении бетонов, шин, красок, пластиков и т.д. Многие из этих приложений чувствительны к удельной площади поверхности диоксида кремния, гидрофильным или гидрофобным свойствам, чистоте и размеру частиц. Аморфные материалы характеризуются расположением атомов в нерегулярных структурах (относительное положение и расстояние).

Активированный диоксид кремния может быть получен путем выщелачивания магнезисиликатной руды в среде соляной кислоты, как описано в GB 2078703. Получали материал с удельной площадью поверхности приблизительно 220 м²/г. Во время этого гидрометаллургического способа растворимая часть переходит в раствор, оставляя фазу SiO_2 вместе с другими нерастворимыми примесями. После этого этапа экстракции диоксид кремния отделяют от раствора и промывают. Необходим дополнительный этап очистки, и он включает в себя разделение непрореагировавшего материала с помощью физического способа, такого как вибратор. Однако уровень примесей остается относительно высоким. Этот материал затем сушат до или после операции измельчения в условиях, благоприятных для удаления влаги, тогда как химически связанная вода сохраняется. Данный изобретатель наблюдал снижение удельной площади поверхности материала, когда операции разделения, промывки и обработки не выполняли сразу после экстракции с последующим этапом быстрой сушки. Не приводится никакой причины для объяснения этого и для определения того, какие этапы способствуют модификации поверхности.

Для создания определенных свойств аморфного диоксида кремния для его различных промышленных применений способы получения должны быть гибкими в регулируемых условиях. Кроме того, существуют экологические выгоды и экономические преимущества в получении этого особого диоксида кремния из природного исходного материала. Следовательно, желательно выработать оптимальный способ получения аморфного диоксида кремния.

Сущность изобретения

Согласно настоящему изобретению обеспечивается способ получения аморфного диоксида кремния из серпентина, включающий этапы

- смешения серпентина с водным раствором соляной кислоты;
- выщелачивания серпентина с получением суспензии, содержащей жидкую фракцию и твердую фракцию, содержащую аморфный диоксид кремния и минералы;
- отделения жидкой фракции от твердой фракции;
- удаления минералов из твердой фракции путем магнитного разделения с получением очищенного твердого диоксида кремния;
- сушки очищенного твердого диоксида кремния при температуре от 60 до 200°C и
- нагрева очищенного твердого диоксида кремния от 200 до 800°C с удалением гидроксильных групп с поверхности диоксида кремния и снижением удельной площади поверхности получаемого очищенного аморфного диоксида кремния.

В одном варианте осуществления диаметр зерен серпентина меньше чем 550 мкм.

В другом варианте осуществления размер зерен серпентина содержит диаметр от 45 до 425 мкм.

В другом варианте осуществления серпентин растворяют в водном растворе соляной кислоты с концентрацией в интервале от 4 до 7 моль на 1 л.

В другом варианте осуществления неочищенную воду применяют, чтобы дополнительно разбавлять раствор соляной кислоты.

В одном варианте осуществления серпентин выщелачивают при температуре от 80 до 105°C.

В одном варианте осуществления твердую фракцию дополнительно промывают горячей водой для удаления пропитывающего раствора, богатого магнием.

В другом варианте осуществления жидкую фракцию дополнительно обрабатывают, чтобы извлекать магний и рекуперировать соляную кислоту.

В другом варианте осуществления описанный здесь способ дополнительно содержит промывку твердого диоксида кремния водой, свободной от примесей.

В другом варианте осуществления описанный здесь способ дополнительно содержит этап легирования твердого диоксида кремния путем пропитки щелочными ионами перед сушкой.

В другом варианте осуществления данный щелочной ион представляет собой по меньшей мере один из лития (Li^+), натрия (Na^+), калия (K^+) и цезия (Cs^+) в качестве агента для уменьшения удельной поверхности.

В другом варианте осуществления данный щелочной ион представляет собой по меньшей мере одну форму из карбоната (CO_3^{2-}), хлорида (Cl^-), нитрата (NO_3^-) и сульфата (SO_4^{2-}).

В другом варианте осуществления твердый диоксид кремния легируют одним соединением или смесью двух соединений в перечне из Li_2CO_3 , LiCl , LiNO_3 , Li_2SO_4 , Na_2CO_3 , NaCl , NaNO_3 , Na_2SO_4 , K_2CO_3 , KCl , KNO_3 , K_2SO_4 , Cs_2CO_3 , CsCl , CsNO_3 и Cs_2SO_4 .

В другом варианте осуществления твердый диоксид кремния легируют алюминатом натрия.

В другом варианте осуществления легирующий щелочной ион добавляют в водном или твердом состоянии.

В одном варианте осуществления легирующий щелочной ион добавляют в количестве от 0,01 до 0,50 ммоль на 1 г диоксида кремния.

В одном варианте осуществления описанный здесь способ дополнительно содержит этап выщелачивания твердого диоксида кремния перед сушкой.

В другом варианте осуществления твердый диоксид кремния выщелачивают фтористоводородной кислотой.

В другом варианте осуществления твердый диоксид кремния с содержанием от 5 до 20% в суспензии выщелачивают 0,5-3% фтористоводородной кислотой.

В дополнительном варианте осуществления твердый диоксид кремния выщелачивают при температуре от 50 до 100°C.

В другом варианте осуществления выщелоченный твердый диоксид кремния дополнительно промывают деминерализованной водой, чтобы снизить содержание фторид и хлорид ионов.

Краткое описание чертежей

Теперь будут сделаны ссылки на сопровождающие чертежи.

Фиг. 1 показывает схематичное представление способа получения аморфного диоксида кремния с гидрофильными или гидрофобными свойствами поверхности из серпентина согласно одному варианту осуществления.

Фиг. 2 показывает схематичное представление способа получения аморфного диоксида кремния с гидрофильными или гидрофобными свойствами поверхности из серпентина согласно другому варианту осуществления.

Фиг. 3 показывает схематичное представление способа получения аморфного диоксида кремния с гидрофильными или гидрофобными свойствами поверхности из серпентина согласно другому варианту осуществления.

Следует отметить, что во всех приложенных чертежах одинаковые признаки обозначены одинаковыми численными обозначениями.

Подробное описание предпочтительного варианта осуществления

Согласно настоящему изобретению обеспечивается способ изготовления аморфного диоксида кремния с желаемой удельной площадью поверхности из серпентина. Таким образом, обеспечивается способ получения диоксида кремния с гидрофильными или гидрофобными свойствами поверхности при высокой чистоте и с регулируемыми характеристиками размера.

Соответственно, обеспечивается способ получения аморфного диоксида кремния из серпентина, включающий этапы смешения данного исходного материала с водным раствором соляной кислоты; выщелачивания исходного материала с получением суспензии, содержащей жидкую фракцию и твердую фракцию, содержащую аморфный диоксид кремния и минералы; разделения жидкой фракции и твердой фракции; удаления минералов из твердой фракции путем магнитного разделения с получением очищенного твердого диоксида кремния; сушки очищенного твердого диоксида кремния при температуре от 60 до 200°C и нагрева очищенного твердого диоксида кремния при температуре от 200 до 800°C с удалением гидроксильных групп с поверхности диоксида кремния и снижением удельной площади поверхности получаемого аморфного диоксида кремния.

Применяемый здесь термин "серпентин" включает в себя все исходные магнийсиликатные материалы.

Как указано здесь, диаметр зерен серпентина должен быть меньше чем 550 мкм, предпочтительно в интервале от 45 до 425 мкм. Чтобы получать диоксид кремния с однородным размером частиц, данный материал можно выбирать на основании особой фракции размера (дробление-измельчение 10).

Тонкозернистый серпентин затем растворяют в водном растворе соляной кислоты, предпочтительно с концентрациями в интервале от 4 до 7 моль на 1 л. Неочищенную воду, содержащую различные элементы, можно использовать для разбавления концентрированной кислоты. Серпентин добавляют в раствор кислоты в течение периода от 3 до 10 мин. Когда серпентин добавляют в раствор при приблизительно 40°C, температура остается неизменной. Однако, когда начальная температура раствора выше, а именно в интервале от 50 до 80°C, протекает экзотермическая реакция, приводящая к общему увеличению температуры на 5-25°. Начальная температура раствора кислоты не снижает удельной площади поверхности получаемого диоксида кремния при условии, что все другие параметры выщелачивания такие же.

Чтобы получить высокий уровень чистоты, выщелачивание 12 следует проводить при стехиометрических отношениях. При этом принимают в рассмотрение количество и степень окисления растворимых элементов, присутствующих в исходном серпентине, чтобы превращать данные металлы в соответствующие хлоридные соединения. Выщелачивание позволяет таким элементам, как магний, железо и никель, переходить в водную среду, оставляя твердый остаточный диоксид кремния с аморфной структурой. Полное время реакции составляет от 90 до 180 мин для температур в интервале от 80 до 105°C.

Полученную суспензию затем подвергают процессу разделения с помощью любого обычного способа, например с помощью фильтрации 14. Хлоридный раствор, содержащий заметное количество магния, можно обрабатывать, чтобы извлекать этот ценный элемент, а также регенерировать соляную кислоту. Твердую часть, такую как аморфный диоксид кремния, промывают водой, предпочтительно горячей, чтобы способствовать удалению любого остающегося пропитывающего раствора, богатого магнием.

Нерастворившиеся минералы, сильно магнитные по природе, удаляют из оставшегося диоксида кремния путем магнитного разделения 16 при низких, а возможно высоких, интенсивностях поля для лучшего выхода в условиях мокрой обработки. Извлеченный диоксид кремния затем промывают водой, свободной от примесей или с очень низким содержанием, сохраняя существующую удельную площадь поверхности. Любые щелочно-земельные металлы, присутствующие в воде, увеличивают уровень примесей в конечном продукте. Этот этап очистки увеличивает содержание диоксида кремния в материале приблизительно на 1-5%. При этих рабочих параметрах получают диоксид кремния с удельной площадью поверхности в интервале приблизительно от 200 до 400 м²/г, измеренной методом БЭТ. Морфология полученных частиц, а именно поверхностная нерегулярность из-за пор и других несовершенств, влияет на удельную площадь поверхности. Эти нерегулярности делают реальную площадь поверхности заметно большей по сравнению с идеальной поверхностью без несовершенств.

Если распределение размера частиц превышает целевой интервал, аморфный диоксид кремния чрезмерного размера может быть измельчен 18 посредством любого из мокрых способов, известных в технике. Альтернативно, измельчение можно выполнять после сушки диоксида кремния.

Чтобы сохранить гидрофильные свойства диоксида кремния, процесс сушки 20 следует проводить в регулируемых условиях. Предлагаемый температурный интервал составляет от 60 до 200°C. Высокотемпературную сушку следует выполнять в течение короткого времени, чтобы избежать перегрева поверхности диоксида кремния. Сушка при меньшей температуре позволяет достигать уровня влажности, требуемого целевым рынком (фиг. 1). Между 120°C и приблизительно 200°C физически адсорбированная вода на поверхности частиц удаляется, но химически связанная вода гидроксильных групп остается.

Кроме того, диоксид кремния с гидрофобными свойствами поверхности может быть получен путем тепловой обработки 22 в интервале от приблизительно 200 до 800°C. Выше этих температур диоксид кремния подвергается переходной стадии, проявляющейся при переходе от аморфной к кристаллической фазе. Гидроксильные группы (Si-OH) частично или полностью удаляются с поверхности диоксида кремния в зависимости от температуры и времени нагрева. Гидрофобные свойства поверхности диоксида кремния усиливаются, когда разрушаются гидроксильные группы. Прокаливание оказывает комбинированное действие, такое как, например, небольшое снижение удельной площади поверхности, в частности от 1 до 8%, вызванное образованием новых групп (Si-O-Si).

Гидрофильный или гидрофобный диоксид кремния дает разный pH в результате групп, присутствующих на его поверхности. pH диоксида кремния, высушенного при низкой температуре, находится в интервале 3-4, тогда как диоксид кремния, прокаленный при большей температуре, имеет величину pH между 5 и 6.

Легирование щелочными ионами можно использовать, чтобы уменьшать удельную площадь поверхности аморфного диоксида кремния, чтобы получать широкий диапазон материалов, удовлетворяющих требованиям различных применений (фиг. 2). Элементы щелочной группы имеют только один валентный электрон. Здесь предполагаются литий, натрий, калий и цезий. Щелочные металлы могут быть в форме карбоната, хлорида, нитрата или сульфата. Возможна смесь легирующих катионов и анионов, например карбонат натрия и нитрат лития можно использовать вместе. Альтернативно, алюминат натрия

можно использовать в качестве агента для снижения удельной площади поверхности из-за присутствия натрия в соединении.

Очищенный диоксид кремния из магнитной или измельчающей обработки легируют пропиткой 24 при комнатной температуре между 15 и 30°C. Следовательно, этот этап пропитки выполняют без потребления энергии. Требуемая влажность в материале находится в интервале приблизительно от 40 до 60%. В зависимости от содержания исходной воды легирующие щелочные ионы добавляют в водном или твердом состоянии. Требуемое количество щелочных ионов варьирует от 0,01 до 0,50 ммоль на 1 г диоксида кремния в расчете на сухую массу. Чтобы иметь равномерную пропитку и оптимальный эффект, пасту взбалтывают до достижения однородной смеси. Полное время реакции составляет порядка 2-48 ч, предпочтительно в окне от 6 до 36 ч. Во влажной среде во время этапа выдерживания 26 реагирующие легирующие ионы оседают в промежуточных местах. Щелочные ионы модифицируют удельную площадь поверхности путем частичного или полного заполнения пространства в результате их физического размера.

Альтернативно, когда используют щелочные ионы для снижения удельной площади поверхности, можно готовить суспензию, содержащую приблизительно от 5 до 25% диоксида кремния.

Щелочной элемент добавляют в таких же количествах, как указано выше. Время выдерживания при постоянном перемешивании находится в интервале приблизительно от 20 до 240 мин. Оптимальная температура реакции составляет от 50 до 100°C. В конце периода выдерживания суспензию подвергают этапу разделения. Остаточная вода может извлекаться для дальнейшего применения. По сравнению со способом пропитки в пасте этот способ с суспензией диоксида кремния требует дополнительного этапа, а именно операции разделения.

Чтобы уменьшить удельную площадь поверхности при улучшении чистоты продукта, вторичное выщелачивание 28 (фиг. 3) предложено в качестве замены предыдущему способу пропитки. Используют фтористоводородную кислоту или смесь фтористоводородной (HF) и соляной (HCl) кислот. Как в первоначальном выщелачивании, продукт, получаемый на этой стадии выщелачивания, зависит от нескольких параметров, таких как отношение жидкости к твердому веществу, концентрация кислоты, температура и время реакции, так как они модифицируют параметры диоксида кремния. Удельная площадь поверхности может быть снижена на величину до 90% вследствие снижения объема пор и количества промежуточных мест. Эта кислотная обработка способствует структуре диоксида кремния с большим порядком и более гладкой поверхностью, а также меньшими уровнями примесей.

Для этого вторичного выщелачивания предлагается суспензия с содержанием диоксида кремния в интервале от 5 до 20% и концентрация HF приблизительно от 0,5 до 3%. При более высоких концентрациях HF кислота растворяет диоксид кремния и желаемые эффекты не получаются. Однако HCl можно добавлять, пока полная концентрация кислоты не достигнет 5-10%. Комбинация этих кислот позволяет растворение примесей, особенно кальция и магния. Оптимальный интервал температуры для выщелачивания диоксида кремния составляет от 50 до 100°C в течение периода времени в интервале от 20 до 120 мин при постоянном перемешивании. Затем смесь подвергают разделению/фильтрации 30. Извлеченный диоксид кремния промывают деминерализованной водой, пока количество фторид и хлорид ионов не станет допустимым для целевого рынка. Если необходимо, диоксид кремния можно измельчать посредством мокрого способа, чтобы уменьшить размер частиц. Раствор кислоты может повторно применяться, пока его эффективность в растворении конкретного элемента не снижается.

Модифицированный диоксид кремния из этапов пропитки или вторичного кислотного выщелачивания сушат 20 в тех же условиях, как описано выше для получения гидрофильного диоксида кремния. Чтобы получить диоксид кремния с гидрофобными характеристиками, мокрое твердое вещество подвергают термической обработке 22, где температуру и время реакции выбирают на основании присутствия или отсутствия щелочных ионов и степени удаления гидроксильных групп. Температуры термической обработки находятся в интервале от 200 до 800°C. Легированный диоксид кремния прокалывают при меньших температурах, чем диоксид кремния, полученный из вторичного выщелачивания HF, чтобы избежать кристаллической фазы в продукте. Температура фазового перехода зависит от природы и количества щелочных ионов, используемых в качестве легирующего агента. Термическая обработка дополнительно снижает удельную площадь поверхности, но в меньшей степени в интервале от 1 до 8%.

Описанный здесь способ позволяет получение аморфного диоксида кремния с характеристиками удельной площади поверхности, гидрофильности/гидрофобности, чистоты и размера частиц, подходящими для заданного применения.

Природные исходные материалы, предложенные ранее, доступны во многих местах. Когда серпентиновые остатки выбирают в качестве исходного материала, обычные горные работы не являются необходимыми, так как данные остатки хранятся в больших хвостовых отходах, легкодоступных в местах горной добычи. Этот эффективный и легко осуществляемый новый способ демонстрирует экономические преимущества, связанные, главным образом, с низкими энергетическими затратами по сравнению с традиционными способами получения аморфного диоксида кремния. Желаемые характеристики продукта получают посредством точно регулируемых рабочих условий.

Настоящее изобретение будет легче понять путем ссылки на последующие примеры, которые даются, чтобы проиллюстрировать данное изобретение, а не ограничить его объем.

Пример I.

Выполняли несколько тестов с описанным здесь способом. Последующие таблицы показывают химический состав использованного серпентина и его распределение размера частиц. Также показана удельная площадь поверхности, измеренная с помощью способа БЭТ, и pH.

Таблица 1

Химический состав серпентина, включая LOI при 1000°C

Химический состав серпентина	Содержание (%)
SiO ₂	43,8
Al ₂ O ₃	2,09
Fe ₂ O ₃	9,57
MgO	40,6
CaO	1,21
Na ₂ O	0,16
K ₂ O	0,30
TiO ₂	0,07
P ₂ O ₅	0,03
MnO	0,13
Cr ₂ O ₃	0,43
V ₂ O ₅	0,00
Сумма	98,4
$S_{\text{БЭТ}}$ (м ² /г)	7,2
pH, 5% суспензии	9,4

Таблица 2

Ситовой анализ серпентина

мкм	% на сите	% прохода
550	0	100
177	9,5	90,5
106	32,3	58,2
75	20,2	38,1
45	18,0	20,0
панбарха		
т	20,0	0,0

Чтобы получить аморфный диоксид кремния, серпентин выщелачивали соляной кислотой при 7 моль на 1 л на стехиометрической основе при постоянном перемешивании. Температуру поддерживали в пределах 90-95°C в течение 2 ч. В конце операции экстракции суспензию отфильтровывали и диоксид кремния промывали деминерализованной водой. Затем аморфный диоксид кремния сушили при 100°C до постоянного веса, потом сохраняли для будущих тестов и сравнительных результатов. Анализировали различные свойства диоксида кремния; они представлены в следующих таблицах.

Таблица 3

Химический состав диоксида кремния, включая LOI при 1000°C

Содержание (%)	
SiO ₂	84,7
Al ₂ O ₃	2,04
Fe ₂ O ₃	1,66
MgO	7,70
CaO	1,87
Na ₂ O	0,24
K ₂ O	0,35
TiO ₂	0,10
P ₂ O ₅	0,00
MnO	0,07
Cr ₂ O ₃	0,48
V ₂ O ₅	0,00
C _{Total}	0,10
Сумма	99,3
S _{ВЕТ} (м ² /г)	363
pH, 5%	
суспензия	3,7

Таблица 4

Ситовой анализ диоксида кремния		
мкм	% на сите	% прохода
550	0	100
177	8,4	91,6
106	19,4	72,2
75	13,7	58,5
45	16,0	42,5
панбархат	42,5	0,0

Из исходного материала с удельной площадью поверхности 7,2 м²/г получали аморфный диоксид кремния с 363 м²/г. Так как диоксид кремния сушили при низкой температуре, чтобы удалить влагу, но сохранить гидроксильные группы на поверхности частиц, величина pH была 3,7. Процент тонких частиц, а именно ниже 45 мкм, в необработанном концентрированном полученном диоксиде кремния был больше, чем в исходном серпентине.

Диоксид кремния, полученный из этапа выщелачивания, описанного выше, разделяли на несколько фракций для дальнейшего тестирования. Целью этих последующих тестов было промотирование гидрофобных свойств, снижение удельной площади поверхности и уменьшение уровня примесей.

Пример II.

Диоксид кремния подвергали термическим обработкам при 300 и 500°C в муфельной печи в течение 4 ч. Измеренные удельные площади поверхности и pH приведены в таблице ниже. БЭТ диоксида кремния снижалась приблизительно на 1,7 и 5,8% при нагреве при 300 и 500°C соответственно. pH диоксида кремния увеличивался от 3,7 до 5,2 после прокаливания до 300°C.

Таблица 5

Удельная площадь поверхности и pH диоксида кремния

Температура (°C)	$S_{\text{БЭТ}}$ (м ² /г)	pH (5% суспензия)
100	363	3,7
300	357	5,2
500	342	–

Пример III.

Чтобы уменьшить удельную площадь поверхности, используя щелочные ионы, выполняли пять тестов в условиях, показанных в следующей таблице. Использовали карбонат натрия (Na_2CO_3) и алюминат натрия (NaAlO_2), а также деминерализованную воду, чтобы создавать пасту или суспензию. Согласно способу пропитки пасты выдерживали при окружающей температуре 22°C, тогда как суспензии подвергали реакции при 90°C при перемешивании. После завершения пасты непосредственно помещали в печь, тогда как суспензии отфильтровывали перед сушкой.

В случае алюмината натрия алюминий рассматривали как анион, приводящий к снижению площади поверхности по БЭТ, несмотря на три его валентных электрона.

Таблица 6

Экспериментальные условия и соответствующие результаты площади поверхности по БЭТ

Образец	M+ (ммоль/г SiO_2)	Влажность пасты (%)	Время пропитки (ч)	$S_{\text{БЭТ}}$	
				100°C	200°C
SiO_2	0	0	0	360	363
Na- Al/ SiO_2	0,20	42	24	267	262
Na- Al/ SiO_2	0,11	42	24	300	298
Na/ SiO_2	0,11	44	6	–	148

Образец	M+ (ммоль/г SiO_2)	Содержание твердого вещества в суспензии (%)	Время старения (ч)	$S_{\text{БЭТ}}$	
				100°C	200°C
SiO_2	0	0	0	360	–
Na- Al/ SiO_2	0,17	21	2	162	–
Na/ SiO_2	0,17	21	2	72	–

Результаты показывают, что оба использованных легирующих агента успешно снижали удельную площадь поверхности. Однако карбонат натрия был более эффективным в способах пасты и суспензии. Измеренные величины БЭТ для диоксида кремния, высушенного при 100 и 200°C, были близки.

Пример IV.

Два образца диоксида кремния с содержанием твердого вещества 23% выщелачивали второй раз водным раствором кислоты при 90°C в течение 2 ч при перемешивании. Для одного образца использовали только HF с концентрацией 3,0%. Второй образец выщелачивали, используя смесь HF и HCl при 3,0 и 2,2% соответственно для суммарной концентрации кислоты 5,2%. Затем полученные выщелачиванием суспензии отфильтровывали. Оба образца диоксида кремния промывали деминерализованной водой и сушили при 200°C.

Химический состав диоксида кремния, включая LOI при 1000°C

	HF	HF+HCl
	Содержание (%)	Содержание (%)
SiO ₂	88,8	93,8
Al ₂ O ₃	1,77	2,03
Fe ₂ O ₃	0,83	0,57
MgO	5,48	1,43
CaO	1,36	0,77
Na ₂ O	0,27	0,24
K ₂ O	0,36	0,31
TiO ₂	0,03	0,02
P ₂ O ₅	0,00	0,00
MnO	0,04	0,04
Cr ₂ O ₃	0,21	0,39
V ₂ O ₅	0,00	0,00
Сумма	99,1	99,6
S _{ВЕТ} (м ² /г)	38	—

Вышеприведенная таблица показывает, что большего содержания диоксида кремния достигали при выщелачивании смесью кислот. Примеси, особенно магний и кальций, существенно снижались. Удельная площадь поверхности диоксида кремния, полученного путем выщелачивания с HF, составляла 38 м²/г.

Хотя настоящее изобретение было описано с конкретной ссылкой на представленный вариант осуществления, будет понятно, что многочисленные модификации к нему будут очевидны специалистам в данной области техники. Соответственно, вышеприведенное описание и сопровождающие чертежи следует рассматривать как иллюстративные, а не ограничивающие. Будет понятно, что настоящее изобретение способно к дополнительным модификациям, и данная заявка предназначена покрывать любые вариации, применения или адаптации, включая такие отклонения от настоящего описания, которые находятся в пределах известной или обычной практики в данной области техники и могут применяться к существенным признакам, установленным выше, и соответствуют объему формулы изобретения.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

- Способ получения аморфного диоксида кремния из серпентина, включающий этапы, где
 - смешивают серпентин с водным раствором соляной кислоты;
 - выщелачивают серпентин, получая суспензию, содержащую жидкую фракцию и твердую фракцию, содержащую диоксид кремния и минералы;
 - отделяют жидкую фракцию от твердой фракции;
 - удаляют минералы из твердой фракции путем магнитного разделения, получая очищенный твердый диоксид кремния;
 - сушат очищенный твердый диоксид кремния при температуре от 60 до 200°C и
 - нагревают очищенный твердый диоксид кремния при температуре от 200 до 800°C, удаляя гидроксильные группы с поверхности диоксида кремния и снижая удельную площадь поверхности получаемого очищенного аморфного диоксида кремния.
- Способ по п.1, в котором диаметр зерен серпентина меньше чем 550 мкм, предпочтительно от 45 до 425 мкм.
- Способ по п.1 или 2, в котором серпентин растворяют в водном растворе соляной кислоты с концентрацией в интервале от 4 до 7 моль на 1 л.
- Способ по любому из пп.1-3, в котором серпентин выщелачивают при температуре от 80 до 105°C.
- Способ по любому из пп.1-4, в котором жидкую фракцию дополнительно обрабатывают, чтобы извлекать магний и рекуперировать соляную кислоту.
- Способ по любому из пп.1-5, в котором на этапе (d) дополнительно промывают твердый диоксид кремния водой, свободной от примесей, увеличивая содержание диоксида кремния на 1-5%.
- Способ по любому из пп.1-6, дополнительно включающий этап, на котором перед сушкой очищенный твердый диоксид кремния легируют путем пропитки щелочными ионами, где щелочной ион

представляет собой по меньшей мере один из лития (Li^+), натрия (Na^+), калия (K^+) и цезия (Cs^+) в качестве агента для уменьшения удельной поверхности.

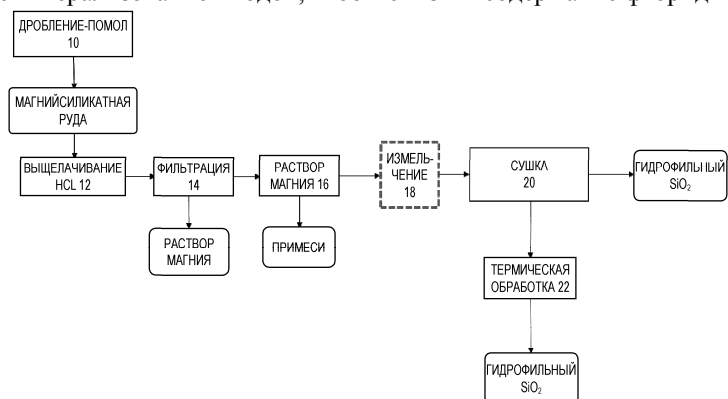
8. Способ по п.7, в котором очищенный твердый диоксид кремния легируют алюминатом натрия.

9. Способ по любому из пп.1-8, включающий этап, в котором очищенный твердый диоксид кремния дополнительно выщелачивают перед сушкой.

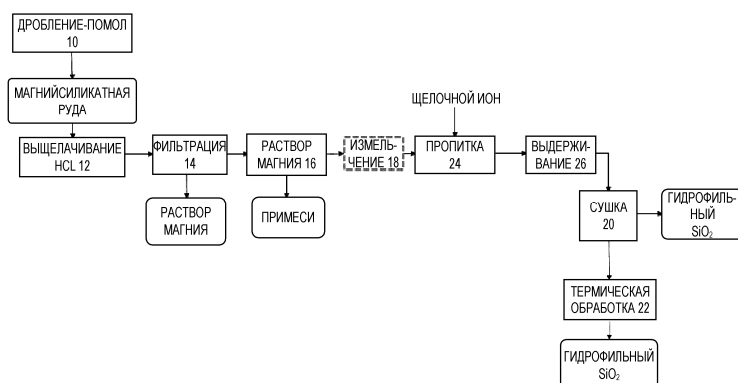
10. Способ по п.9, в котором очищенный твердый диоксид кремния с содержанием от 5 до 20% в суспензии выщелачивают 0,5-3% фтористоводородной кислотой.

11. Способ по п.9 или 10, в котором очищенный твердый диоксид кремния выщелачивают при температуре от 50 до 100°C.

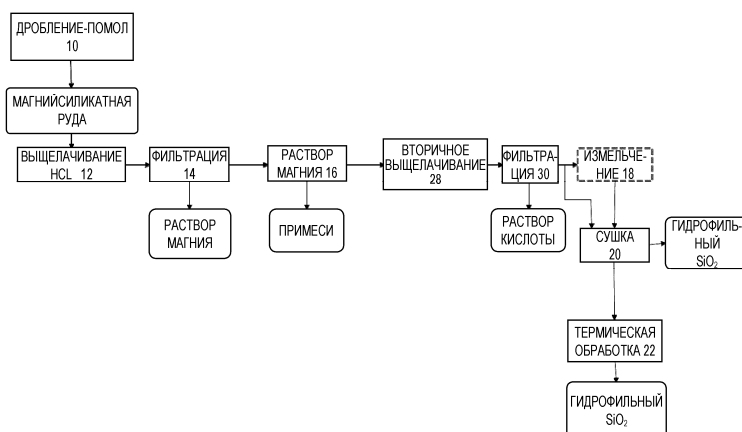
12. Способ по любому из пп.9-11, в котором выщелоченный твердый диоксид кремния дополнительно промывают деминерализованной водой, чтобы снизить содержание фторид и хлорид ионов.



Фиг. 1



Фиг. 2



Фиг. 3



Евразийская патентная организация, ЕАПВ

Россия, 109012, Москва, Малый Черкасский пер., 2