

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **035775**

(13) **B1**

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ**

(45) Дата публикации и выдачи патента
2020.08.07

(51) Int. Cl. **C01B 33/12** (2006.01)
C01B 33/141 (2006.01)

(21) Номер заявки
201800298

(22) Дата подачи заявки
2018.06.04

(54) **НОВЫЙ НАНОТЕХНОЛОГИЧНЫЙ ПРОМЫШЛЕННЫЙ СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ
ОРТОКРЕМНИЕВОЙ КИСЛОТЫ**

(43) **2019.12.30**

(56) RU-C1-2320538
RU-C2-2185334
RU-C1-2076084

(96) **2018000072 (RU) 2018.06.04**

(71)(72)(73) Заявитель, изобретатель и
патентовладелец:

**КУЛАКОВ АНАТОЛИЙ
ВАСИЛЬЕВИЧ; РАНЦЕВ-
КАРТИНОВ ВАЛЕНТИН
АНДРЕЕВИЧ (RU)**

(57) Изобретение относится к новому нанотехнологичному промышленному способу получения ортокремниевой кислоты, имеющему структуру валентных связей кремния как у углерода в алмазе с использованием нанотехнологической цепочки из трех идентичных блоков с отличающимися размерами элементов рабочего тела, основанной на применении разработанного авторами Универсального Модуля Промышленных Дезинтеграторов/Активаторов (Патент РФ № 161751). В первый модуль подается исходный кварцевый песок, который размалывается элементами рабочего тела (ЭРТ) модуля (в виде цилиндров диаметром ~2 мм, длиной ~10 мм из закаленной магнитотвердой стали или шариков диаметром ~5 мм от шарикоподшипников) вплоть до 50 мкм; во второй модуль поступает полученный кварцевый порошок, который домальвается до 10 нм ЭРТ (в виде игл диаметром ~1 мм при длине ~10 мм из той же стали); в третий модуль с такими же ЭРТ, как и в предыдущем модуле, поступает полученный нанопорошок и вода с температурой в пределах от 1 до 30°C, которые, перемешиваясь и активируясь в рабочей зоне модуля, дают сначала однородную наносuspension кварцевого порошка в воде, далее превращающуюся под действием электрохимии в ОКК с алмазоподобной структурой валентных связей кремния. Способ отличается тем, что: 1) помол кварцевого песка осуществляется двумя идентичными блоками модулей с отличающимися диаметрами цилиндров рабочих тел вплоть до 10 нм; 2) процесс получения ОКК протекает (в третьем модуле, полностью идентичном второму) при температуре окружающей среды (1-30)°C и атмосферном давлении.

B1

035775

035775 B1

Изобретение относится к новому нанотехнологическому промышленному способу получения ортокремниевой кислоты (ОКК), имеющего структуру валентных связей кремния как у углерода в алмазе с использованием нанотехнологической (НТ) цепочки из трех идентичных блоков с отличающимися размерами элементов рабочего тела (ЭРТ), основанной на применении разработанного авторами Универсального Модуля Промышленных Дезинтеграторов/Активаторов (Патент РФ № 161751), позволяющей предварительно размолоть исходный кварцевый песок до микродисперсного кварцевого порошка (КП) вплоть до тонины в 50 мкм; домолоть этот кварцевый порошок (КП) вплоть до тонины ~10 нм; приготовить из этого кварцевого нанопорошка водной наносuspензии; активировать её так, чтобы в ней пошла электрохимия прямого растворения нанопорошка КП в воде, протекающего при нормальном давлении и комнатной температуре. Применение водных растворов ОКК для "затворения" вяжущих лежит в основе производства особо прочных новых строительных вяжущих материалов на основе применения различных шлаков и/или любых местных вулканических/горных пород, а также композитов с уникальными конструкционными свойствами.

Известен способ, относящийся к аналитической химии, а именно к способам получения модифицированных сорбентов, которые широко используются для концентрирования, разделения и определения различных неорганических и органических соединений. Способ получения ксерогеля кремниевой кислоты включает сплавление природной опоки с карбонатом натрия до образования силиката натрия и гидролиз сплава в присутствии соляной кислоты до получения геля, в который затем добавляют раствор комплексона III с концентрацией 10^{-1} М и промывают дистиллированной водой до удаления хлорид-ионов и избытка комплексона, причем сплавление опоки с карбонатом натрия осуществляют при температуре 700-900°C в течение 2-4 ч, при массовом соотношении компонентов 1:5, гидролиз проводят в присутствии 6,0 М соляной кислоты, а комплексон III в полученный гель добавляют из расчета на 1 г опоки - не менее 5 мл комплексона и выдерживают в течение 20-30 мин, а продукт сушат при температуре 140-150°C. Способ позволяет получить ксерогель кремниевой кислоты аналитического назначения из легкодоступного природного материала - опоки, что приводит к удешевлению технологии получения ксерогеля при сохранении его качественных параметров. (Патент РФ № 2230027, 2003).

Недостатками этого способа являются технологически сложные операции, требующие больших энергозатрат (нагревание до 700-900°C в течение 2-4 ч), необходимость проведения гидролиза с использованием соляной кислоты и невозможность получения в чистом виде ортокремниевой кислоты.

Известен также способ, относящийся к стабилизированным гидроксонием наночастицам кремниевой кислоты; составу, полученному из указанной разбавленной суспензии; порошку, полученному из указанной дегидратированной суспензии; препарату или лекарственной форме, полученной из указанной суспензии; составу или порошку и их применению во всех типах применений в области пищевой промышленности, медицины, фармацевтики, косметики. Суспензия содержит наночастицы коллоидного раствора кремниевой кислоты с рН ниже чем 0,9, молярной концентрацией кремния в пределах от 0,035 до 0,65, концентрацией свободной воды по меньшей мере 30% мас./об. и соотношением между молярными концентрациями ионов гидроксония и Si более чем 2 и предпочтительно менее 4. Способ получения стабильной суспензии наночастиц коллоидного раствора кремниевой кислоты включает стадии обеспечения водного раствора неорганического или органического кремния и быстрого смешивания указанного водного раствора неорганического или органического кремния с водой, содержащей сильное кислотное соединение при температуре менее 300°C, предпочтительно в пределах от 1 до 25°C, с получением суспензии наночастиц коллоидного раствора кремниевой кислоты с рН менее чем 0,9, стабилизированной ионами гидроксония, соотношением молярных концентраций между ионами гидроксония и Si более чем 2 и предпочтительно менее 4, с молярной концентрацией кремния в пределах от 0,035 до 0,65 и концентрацией свободной воды по меньшей мере 30% мас./об. Техническим результатом изобретения является обеспечение синтеза наночастиц кремниевой кислоты, стабильных и способных быстро растворяться в монокремниевую и дикремниевую кислоту при разбавлении в водных средах (Патент РФ № 2488557, 2009).

Недостатками этого способа являются невозможность получения ортокремниевой кислоты (ОКК), невозможность использования полученного материала применительно к строительным вяжущим средствам.

Технический результат нового нанотехнологического промышленного способа получения качественной ОКК в промышленных объемах без использования процессов нагревания и создания избыточного давления, снижение энергозатрат, а также упрощение технологического цикла производства и линии производственного оборудования.

Указанный технический результат достигается за счёт того, что по предполагаемому способу исходный кварцевый песок, который размалывается элементами рабочего тела (ЭРТ) модуля (в виде цилиндров диаметром ~ 2 мм, длиной ~ 10 мм из закаленной магнитотвердой стали или шариков диаметром ~ 5 мм от шарикоподшипников) вплоть до 50 мкм; во второй модуль поступает полученный кварцевый порошок, который домалывается до 10 нм ЭРТ (в виде игл диаметром ~ 1 мм при длине ~10 мм из той же стали); в третий модуль с такими же ЭРТ, как и в предыдущем модуле, поступает полученный нано-

порошок и вода с температурой в пределах от 1 до 30°C, которые, перемешиваясь и активируясь в рабочей зоне модуля, дают сначала однородную наносuspension кварцевого порошка в воде, далее превращающуюся под действием электрохимии в ортокремниевую кислоту с алмазоподобной структурой валентных связей кремния.

Пример осуществления способа.

Создается линия из трех последовательно сочлененных идентичных Универсальных Модулей Промышленных Дезинтеграторов/Активаторов. В первый модуль подается исходный кварцевый песок, который размалывается ЭРТ модуля (в виде цилиндров диаметром ~ 2 мм, длиной ~ 10 мм из закаленной магнитотвердой стали или шариков диаметром ~ 5 мм от шарикоподшипников) вплоть до 50 мкм. После этого полученный порошок поступает во второй модуль, который домальвается до 10 нм ЭРТ (в виде игл диаметром ~ 1 мм при длине ~ 10 мм из той же стали). После этого нанопорошок поступает в третий модуль с такими же ЭРТ, как и в предыдущем модуле, полученный нанопорошок смешивается с водой при оптимальной температуре в пределах от 1 до 30°C, которые, перемешиваясь и активируясь в рабочей зоне модуля, дают сначала однородную наносuspension кварцевого порошка в воде, далее превращающуюся под действием электрохимии в ортокремниевую кислоту с алмазоподобной структурой валентных связей кремния. Процесс протекает по реакции согласно формуле.



Способ может быть применен для получения новых вяжущих из различных вулканических и горных пород. При этом использование вместо воды полученной гелеобразной ОКК в качестве затвора улучшает прочностные характеристики на сжатие и изгиб затворяемых вяжущих. Задачи, решаемые предлагаемым изобретением, следующие:

- а) упрощение процесса получения ОКК за счет применения НТ, позволяющей заменить химические реакции, идущие при высоких температурах и давлении на электрохимические, идущие при комнатной температуре и атмосферном давлении;
- б) снижение за счет этого энергетических затрат, поскольку сама по себе аппаратура применяемой НТ является высокоэффективной;
- в) улучшение качества конечного продукта, поскольку НТ позволяет получать ОКК без примеси соответствующих мета-силикатов.

Технический результат - получение качественной, однородной по составу ОКК данного типа, снижение энергетических затрат и времени производства, за счет чего существенно снижается стоимость готового продукта. Указанный технический результат достигается тем, что НТ получения ОКК состоит из

предварительного размалывания КП до размера зерен ~ 50 мкм на обычном оборудовании для помола цемента или в разработанном авторами Универсальном Модуле Промышленных Дезинтеграторов/Активаторов (УМПД/А) [6] с элементами рабочего тела (ЭРТ) в виде цилиндров диаметром 2 мм и длиной ~ 10 мм из закаленной магнитно-жесткой стали или в виде шариков для подшипников диаметром ~ 5 мм;

приготовления из 50-ти микронного порошка КП нанопорошка (НП) с размером зерен ~ 10 нм путем размалывания его в УМПД/А, но с ЭРТ в виде игл диаметром ~ 1 мм и длиной ~ (10-12) мм;

приготовления в рабочей зоне (РЗ) УМПД/А с теми же ЭРТ в виде игл наносuspension из полученного НП КП в 50%-ном водном растворе;

перемешивания и активации наносuspension в РЗ все того же УМПД/А ведет к протеканию электрохимических реакций и в результате к растворению НП КП в воде и наработке ОКК по уравнению (1) при комнатной температуре и нормальном давлении (Ноу Хау авторов).

Здесь следует отметить, что для удобства обслуживания применяемой нанотехнологии и увеличения её производительности она составляется в виде технологической цепочки из последовательно сочлененных 3-х агрегатов УМПД/А с выше описанными ЭРТ, на выходе из которой в непрерывном режиме будет выходить ОКК, со структурой валентных связей у кремния как у углерода в алмазе. Таким образом, разработанный авторами УМПД/А в данной технологии позволяет предварительно измельчить частицы КП с исходных размеров до 50-микронного порошка, далее размолоть эту фракцию вплоть до НП, приготовить из него suspension в воде, активировать ее вплоть до полного растворения его в ней с образованием ОКК, и все это при нормальном атмосферном давлении и при температуре окружающей среды (5-30)°C. Кроме КП в качестве кремнеземных материалов могут быть использованы также, упоминаемые ранее, природные материалы или отходы производства кремнеземистых материалов и изделий.

Итак, для осуществления предлагаемого способа получения ОКК должна быть создана линия из трех последовательно сочлененных идентичных УМПД/А. Процесс протекает по реакции согласно формуле (1). Способ может быть применен для получения новых вяжущих из различных местных шлаков, вулканических/горных пород, боя стекла, кирпича, керамики и т.д. со значительно улучшенными прочностными характеристиками на сжатие, изгиб, а также на стойкость в агрессивных средах [7].

Кроме того, за счёт возможности предварительного размола в УМПД/А предлагаемый нанотехнологический способ получения ОКК позволяет

использовать сырье с неограниченным диапазоном размера частиц;
существенно расширить сырьевую базу;
более полно использовать многотоннажные промышленные отходы кремнезема;
организовать безотходное производство многих промышленных предприятий;
способствовать решению многих экологических проблем.

Литература

- 1) Григорьев Н.Н., "Основы химии силикатов", М. 1940, с. 90.
- 2) М.А. Сафарян, С.З. Геворкян, А.М. Сафарян, "Способ получения ортосиликата натрия с восьмью молекулами воды", Патент РФ № 880979, Кл. С01В 33/32, Бюллетень федеральной службы по интеллектуальной собственности, патентам и товарным знакам, № 42 от 27.07.2001.
- 3) Глуховский Н.Н., "Грунтосиликаты", Государственное издательство литературы по строительству и архитектуре УССР, Киев, 1959 г., с. 32.
- 4) Шарова В.В., Подвольская Е.Н., "Способ получения жидкого стекла специального назначения", Патент РФ № 2171222, Кл. С01В 33/32, Бюллетень федеральной службы по интеллектуальной собственности, патентам и товарным знакам, от 27.07.2001.
- 5) Фишман И.Р., "Современные способы производства жидкого стекла", Технология, экономика, организация производства и управления. Сер. 8, Вып. 37, Москва, 1989, с. 40.
- 6) Кулаков А.В., Ранцев-Картинов В.А., "Универсальный модуль промышленных дезинтеграторов/активаторов", Патент на полезную модель № 161751, Бюллетень федеральной службы по интеллектуальной собственности, патентам и товарным знакам № 13, от 10.05.2016.
- 7) Кулаков А.В., Ранцев-Картинов В.А., "Новая нанотехнология - основа комплексного развития и обороны приморских территорий и акваторий РФ", Экономические стратегии. № 9, с. 22-33, 2014.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Новый нанотехнологичный промышленный способ получения ортокремниевой кислоты (ОКК), представляющий собой технологичную цепочку из трех последовательно сочлененных идентичных Универсальных Модулей Промышленных Дезинтеграторов/Активаторов, в котором в первый модуль подается исходный кварцевый песок, который размалывается до размера до 50 мкм элементами рабочего тела (ЭРТ) модуля в виде цилиндров диаметром приблизительно 2 мм, длиной приблизительно 10 мм из закаленной магнитотвердой стали или шариков диаметром приблизительно 5 мм от шарикоподшипников, во втором модуле полученный кварцевый порошок домалывается до 10 нм с ЭРТ в виде игл диаметром приблизительно 1 мм при длине приблизительно 10 мм из той же стали, в третий модуль с такими же ЭРТ, как и в предыдущем модуле, поступает полученный нанопорошок и вода с температурой в пределах 1-30°C, которые, перемешиваясь и активируясь в рабочей зоне модуля, дают сначала однородную наносuspension кварцевого порошка в воде, далее превращающуюся под действием электрохимии прямого растворения в ОКК с алмазоподобной структурой валентных связей кремния.

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что процесс получения ОКК протекает в третьем модуле, полностью идентичном второму, при температуре окружающей среды 1-30°C и атмосферном давлении.

