

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(21) **201800013** (13) **A1**

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ**

(43) Дата публикации заявки
2019.05.31

(51) Int. Cl. **C01B 33/32 (2006.01)**

(22) Дата подачи заявки
2017.11.16

(54) **СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ЖИДКОГО СТЕКЛА**

(96) **2017/EA/0091 (BY) 2017.11.16**

(71) Заявитель:
**УЧРЕЖДЕНИЕ ОБРАЗОВАНИЯ
"БЕЛОРУССКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ" (BY)**

(72) Изобретатель:
**Терещенко Игорь Михайлович,
Дормешкин Олег Борисович, Жих
Божена Петровна, Кравчук Александр
Петрович (BY)**

(57) Изобретение относится к способам получения жидкого стекла. Предлагаемый способ состоит в прямом взаимодействии суспензии фторсодержащего кремнегеля со щелочью при атмосферном давлении и нагреве, с последующим охлаждением. Особенности способа: использование кремнегеля с начальной влажностью 60-70%; предварительная механическая активация кремнегеля; синтез жидкого стекла при температуре 93-98°C в течение 15-20 мин. Существенные свойства полученного жидкого стекла: силикатный модуль 2,0-3,36; плотность 1,34-1,525 кг/м³; соотношение SiO₂:Na₂O:H₂O 22,6:11,3:66,1-31,1:12,7:56,2

201800013
A1

201800013
A1

Способ получения жидкого стекла

Изобретение относится к способам получения водных растворов силикатов щелочных металлов, а именно, натриевого жидкого стекла широко используемого в химической, металлургической, строительной отраслях, в литейном и бумажном производствах, для изготовления силикатных красок и др.

Известен двухстадийный способ получения жидкого стекла заключающийся в подготовке стекольной шихты, получении силикат-глыбы в стекловаренных печах при температуре 1300 °С, с дальнейшим растворением ее в автоклавах при температуре 140–160 °С и давлении водяного пара не менее 0,4–0,6 МПа в течение 4–6 ч [1].

Недостатками данного способа являются большие материальные и энергетические затраты, длительность технологического цикла, применение сложного оборудования (стекловаренные печи, автоклавы).

Известен способ прямого растворения кремнезема в едкой щелочи с получением жидкого стекла [2]. Несмотря на кажущуюся простоту, способ не нашел распространения, что связано с необходимостью тонкого измельчения кварцевого песка, применения высоких температур варки в автоклавах (200–220 °С) и высокого давления водяного пара (2,5–2,9 МПа), ростом количества отвальных шламов, загрязняющих окружающую среду. Таким образом, при разработке малозатратной одностадийной технологии получения жидкого стекла использование кристаллического кремнезема нецелесообразно, большего эффекта добиваются используя тонкодисперсный аморфный кремнезем, например, кремнегель.

Известны способы получения жидкого стекла на основе отхода производства по переработке кремнефтористой кислоты – кремнегеля, тонкодисперсного аморфного кремнезема, содержащего примеси соединений алюминия и фтора. Однако, установлено, что упомянутые примеси препятствуют растворению SiO_2 в щелочном растворе [3, 4], это существенно снижает выход конечного

продукта. Для устранения проблемы предлагается проведение предварительной термохимической обработки кремнегеля, что приводит к существенному усложнению технологической схемы, необходимости подготовки добавок и др. [5]. Кроме того, при использовании для синтеза раствора щелочи необходимо снижать начальную влажность кремнегеля (60–65 %), то есть предварительно обезвоживать, что приводит к дополнительным затратам.

Известен способ получения жидкого стекла [6] включающий приготовление суспензии из кремнегеля в щелочном растворе едкого натра, с последующей ее гидротермальной обработкой. Способ включает следующие операции: кремнегель с влажностью 28,5 % смешивается с водой в массовом соотношении 1:1. Суспензию нагревают при перемешивании, вводят требуемое количество 40 % раствора NaOH, доводят до кипения (101–105 °С) и в этом режиме проводят синтез в течении 30–60 мин. Полученный продукт охлаждают до 30 °С со скоростью 0,25–1,2 град/мин и отделяют осевший шлам. Способ позволяет без автоклавирования получить жидкое стекло с силикатным модулем 2,3–3,1.

Недостатки способа: необходимость предварительного обезвоживания исходного кремнегеля до влажности 28,5 %, что требует больших затрат энергоресурсов и усложняет технологическую схему производства жидкого стекла; кроме того имеет место образование шламов, непригодных для использования и загрязняющих окружающую среду.

Наиболее близким к предлагаемому (прототипу) является способ [7] в котором фторсодержащий кремнегель с влажностью 40 % обрабатывается 40 % раствором NaOH при нагревании до температуры 92–98 °С при атмосферном давлении в течении 35–60 мин при постоянном перемешивании. Полученное жидкое стекло фильтруется с целью отделения осадка.

Недостатками способа является необходимость обезвоживания исходного кремнегеля до влажности 40 %, что требует дополнительных энергозатрат и соответствующего оборудования, фильтрации полученного продукта для отделения осадка (шлама), получаемого в ходе синтеза раствора NaOH, кроме того по

данному способу нельзя получать жидкое стекло с плотностью превышающей $1,45 \text{ кг/м}^3$.

Задачей данного изобретения является снижение затрат на производство, сокращение продолжительности технологического процесса, создание безотходной технологии.

Поставленная задача достигается тем, что способ получения жидкого стекла на основе фторсодержащего кремнегеля, включающий обработку кремнегеля едким натром при атмосферном давлении с последующим охлаждением полученного продукта, отличается тем, что предварительно осуществляют механическую активацию исходного кремнегеля с влажностью 60–70 %, полученную суспензию кремнегеля нагревают и вводят чешуйчатый NaOH при силикатном модуле продуктов синтеза в диапазоне от 2.0 до 3.36, причем синтез осуществляют при температуре 93–98 °С в течение 15–20 мин при постоянном перемешивании.

Способ реализуется следующим образом: в качестве кремнеземсодержащего сырья используется кремнегель – отход переработки кремнефтористой кислоты, получаемый в основном производстве в виде пасты с влажностью 60–70 %, то есть предварительное обезвоживание отхода не производится.

В качестве щелочесодержащего сырья применяют твердый NaOH (желательно чешуйчатый), что исключает необходимость приготовления раствора щелочи.

Кремнегель с влажностью 60–70 % загружается в шаровую мельницу периодического действия. Соотношение массы мелющих тел к массе материала 2:1, продолжительность механоактивации 35–40 мин. В ходе процесса механического активирования происходит диспергация агрегированных частиц SiO_2 , образование новых поверхностей раздела фаз, что резко повышает химическую активность частиц. Одновременно осуществляется переход воды, связанной с твердыми частицами, в свободную. В итоге образуется маловязкая с высокой текучестью суспензия, которая может длительное время сохраняться без потери агрегативной устойчивости (при слабом перемешивании). Обратный процесс

связывания воды не происходит. Полученная суспензия, происходит регулировку влажности путем декантации воды для получения заданной плотности жидкого стекла, после чего дозируется по объему и подается в обогреваемый смеситель с механической мешалкой, где при перемешивании нагревается до 70–75 °С, после чего нагрев отключается и в смеситель подается твердый NaOH в заданном соотношении к SiO₂. Способ обеспечивает получение силикатов натрия с силикатным модулем 2,0–3,36. Дополнительного введения воды в процесс не требуется. Процесс синтеза жидкого стекла протекает при перемешивании без нагрева, при этом температура смеси возрастает до 93–98 °С за счет протекающих экзотермических реакций. Продолжительность синтеза, протекающего при атмосферном давлении, ограничивается 15–20 мин во избежание коагуляции.

Визуально завершение синтеза определяется появлением пленки на поверхности смеси. Готовый продукт охлаждается в металлических емкостях и фасуется.

Особенность способа – полное отсутствие шлама, загрязняющего окружающую среду. Полученное таким образом жидкое стекло устойчиво к расслоению. Количество тонкодисперсного осадка после 4-х месячного хранения не превышает 0,2–1 % в зависимости от модуля продукта

Изобретение поясняется следующим примером.

Пример 1. В качестве исходного компонента берут фторсодержащий кремнегель следующего состава, мас. %: SiO₂ 26,88; AlF₃ 6,22; H₂O 66,9 % в количестве 600 кг и подвергают его механоактивации в шаровой мельнице. Из полученной суспензии активированного кремнегеля декантируют 15 литров воды до влажности 66,0 %. После чего дозируют в смеситель и нагревают до 70–75 °С и выключают нагрев. Далее в суспензию добавляют 127 кг чешуйчатого гидроксида натрия. Синтез осуществляют при непрерывном перемешивании в течение 20 мин, причем температура смеси поднимается до 93 °С за счет экзотермических процессов. Полученную пульпу охлаждают до 30 °С. Соотношение содержания компонентов в продукте синтеза, мас. %: SiO₂ 22,6; Na₂O 11,3;

H₂O 66,1. Силикатный модуль полученного жидкого стекла 2,0 при плотности 1,38 кг/м³. Выход продукта в расчете на SiO₂ составляет 100 %. Аналогичным образом приготовлено еще 3 состава жидкого стекла. В таблице приведены основные показатели, характеризующие свойства полученного жидкого стекла.

Опыт	Расход, кг		Количество декантированной воды, л	Температура варки, °С	Силикатный модуль	Плотность, кг/м ³
	Кремнегель	Чешуйчатый NaOH				
1	600	127	15,0	93	2,0	1,37
2	600	101,7	140,0	94	2,5	1,425
3	600	90,8	165,0	97	2,8	1,525
4	600	75,6	–	95	3,36	1,34

Таким образом, предлагаемый способ позволяет существенно упростить технологический процесс производства жидкого стекла в сравнении с аналогами за счет вывода из него ряда затратных операций и соответствующего оборудования, таких как: обезвоживание исходного кремнегеля, приготовление раствора щелочи заданной концентрации и ее дозирование, фильтрацию готового продукта. Разработанная технология относится к чистым не загрязняющим окружающую среду, характеризуется низким энергопотреблением – около 60 кг условного топлива.

Заявляемый способ может быть использован в условиях ОАО «Домановский производственно-торговый комбинат» или ОАО «Гомельский химический завод», а также на предприятиях в РФ и Украины – производителях жидкого стекла.

Источники информации

1. Корнеев В.И., Данилов В.В. Жидкое и растворимое стекло. - СПб., 1996. - С. 131, 132.

2. Фишман И.Р. Современные способы производства жидкого стекла // Техноло-
гия, экономика, организация производства и управления. Сер. 8. вып. 37.
М. 1989. С. 40
3. Мамченко Е.А., Цветкова А.Д., Збигнев В., Акаев О.П. // Вестник КГУ им.
Н.А. Некрасова. 2013. № 6. С. 7–77.
4. Мурашкевич А.Н., Жарский И.М. Кремнийсодержащие продукты комплекс-
ной переработки фосфатного сырья. Минск: БГТУ, 2002. 389 с.
5. Патент РФ 2022925, МПК С 01В 33/32, 1994
6. АС ССР 1813712, МПК С 01В 33/32, 1993
7. ВУ 11706, МПК С 01В 33/00, опубл. 30.04.2009/ Бюл. № 2, С. 71

Формула изобретения

Способ получения жидкого стекла

Способ получения жидкого стекла на основе фторсодержащего кремнегеля, включающий обработку кремнегеля едким натром при атмосферном давлении с последующим охлаждением полученного продукта, отличающийся тем, что предварительно осуществляют механическую активацию исходного кремнегеля с влажностью 60–70 %, полученную суспензию кремнегеля нагревают и вводят чешуйчатый NaOH, при силикатном модуле продуктов синтеза в диапазоне от 2.0 до 3.36, причем синтез осуществляют при температуре 93–98 °С в течение 15–20 мин при постоянном перемешивании.

Проректор по научной работе



О.Б. Дормешкин

ЕВРАЗИЙСКОЕ ПАТЕНТНОЕ ВЕДОМСТВО

ОТЧЕТ О ПАТЕНТНОМ
ПОИСКЕ(статья 15(3) ЕАПК и правило 42
Патентной инструкции к ЕАПК)

Номер евразийской заявки:

201800013

Дата подачи: 16 ноября 2017 (16.11.2017)		Дата испрашиваемого приоритета:
Название изобретения: Способ получения жидкого стекла		
Заявитель: УЧРЕЖДЕНИЕ ОБРАЗОВАНИЯ "БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ"		
<input type="checkbox"/> Некоторые пункты формулы не подлежат поиску (см. раздел I дополнительного листа)		
<input type="checkbox"/> Единство изобретения не соблюдено (см. раздел II дополнительного листа)		
А. КЛАССИФИКАЦИЯ ПРЕДМЕТА ИЗОБРЕТЕНИЯ: C01B 33/32 (2006.01)		
Согласно Международной патентной классификации (МПК) или национальной классификации и МПК		
Б. ОБЛАСТЬ ПОИСКА:		
Минимум просмотренной документации (система классификации и индексы МПК) C01B 33/20, 33/32, C01D 13/00		
Другая проверенная документация в той мере, в какой она включена в область поиска:		
В. ДОКУМЕНТЫ, СЧИТАЮЩИЕСЯ РЕЛЕВАНТНЫМИ		
Категория*	Ссылки на документы с указанием, где это возможно, релевантных частей	Относится к пункту №
A, D	BY 11706 C1 (УЧРЕЖДЕНИЕ ОБРАЗОВАНИЯ "БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ") 30.04.2009	1
A	RU 2187457 C1 (ИНСТИТУТ ХИМИИ ТВЕРДОГО ТЕЛА И МЕХАНОХИМИИ СО РАН и др.) 20.08.2002	1
A	RU 2291106 C2 (АРСЕНТЬЕВ ВАСИЛИЙ АЛЕКСАНДРОВИЧ и др.) 10.01.2007	1
A	RU 2194011 C1 (ЗАКРЫТОЕ АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО "ЗАВОД СВАРОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ") 10.12.2002	1
<input type="checkbox"/> последующие документы указаны в продолжении графы В		
<input type="checkbox"/> данные о патентах-аналогах указаны в приложении		
* Особые категории ссылочных документов:		
"А"	документ, определяющий общий уровень техники	"Т"
"Е"	более ранний документ, но опубликованный на дату подачи евразийской заявки или после нее	более поздний документ, опубликованный после даты приоритета и приведенный для понимания изобретения
"О"	документ, относящийся к устному раскрытию, экспонированию и т.д.	"Х"
"Р"	документ, опубликованный до даты подачи евразийской заявки, но после даты испрашиваемого приоритета	документ, имеющий наиболее близкое отношение к предмету поиска, порочащий новизну или изобретательский уровень, взятый в отдельности
"D"	документ, приведенный в евразийской заявке	"У"
		документ, имеющий наиболее близкое отношение к предмету поиска, порочащий изобретательский уровень в сочетании с другими документами той же категории
		"&"
		документ, являющийся патентом-аналогом
		"L"
		документ, приведенный в других целях
Дата действительного завершения патентного поиска:		13 августа 2018 (13.08.2018)
Наименование и адрес Международного поискового органа: Федеральный институт промышленной собственности РФ, 125993, Москва, Г-59, ГСП-3, Бережковская наб., д. 30-1. Факс: (499) 243-3337, телетайп: 114818 ПОДАЧА		Уполномоченное лицо :  Т. Ф. Владимирова Телефон № (499) 240-25-91