

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



ПАТЕНТ

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2550188

СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ СИЛИКАТНОГО СОРБЕНТА

Патентообладатель(ли): *Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии Дальневосточного отделения Российской академии наук (ИХ ДВО РАН) (RU), Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования Владивостокский государственный университет экономики и сервиса (ВГУЭС) (RU)*

Автор(ы): *см. на обороте*

Заявка № 2013159093

Приоритет изобретения **30 декабря 2013 г.**

Зарегистрировано в Государственном реестре изобретений Российской Федерации **07 апреля 2015 г.**

Срок действия патента истекает **30 декабря 2033 г.**

Врио руководителя Федеральной службы по интеллектуальной собственности

Л.Л. Кирий





(51) МПК
B01J 20/10 (2006.01)
B01J 20/04 (2006.01)
B01J 20/30 (2006.01)

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
 ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2013159093/05, 30.12.2013

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
 30.12.2013

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 30.12.2013

(45) Опубликовано: 10.05.2015 Бюл. № 13

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: ЯРУСОВА С.Б. и др. "Сорбция ионов Ni²⁺ силикатным сорбентом из отходов борного производства", Техника и технология силикатов М., 2013, т.20, N3, стр.20-27. ЧИГАРЕВ А.Г. и др. "Применение карбонатно-силикатного сырья для очистки радиоактивно-загрязнённых вод", Вестник ВГУ, Серия: География, геоэкология, 2009, N2, стр. 51-53. RU 2090501 C1, (см. прод.)

Адрес для переписки:

690022, г.Владивосток, пр-т 100-летия
 Владивостока, 159, Институт химии ДВО РАН,
 Ляховской О.Л.

(72) Автор(ы):

Ярусова Софья Борисовна (RU),
 Гордиенко Павел Сергеевич (RU),
 Гриванова Ольга Владимировна (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии Дальневосточного отделения Российской академии наук (ИХ ДВО РАН) (RU),
 Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования Владивостокский государственный университет экономики и сервиса (ВГУЭС) (RU)

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ СИЛИКАТНОГО СОРБЕНТА

(57) Реферат:

Изобретение относится к переработке отходов борсодержащего минерального сырья и может быть использовано для производства высокоэффективных сорбентов. Способ включает обработку отходов борного производства (борогипса), содержащих дигидрат сульфата кальция и аморфный кремнезем. Обработку

отходов осуществляют стехиометрическим количеством гидроксида калия или гидроксида натрия при соотношении твердой и жидкой фаз 1:(19-20). Технический результат заключается в получении сорбента с высокой емкостью по отношению к ионам тяжелых металлов. 1 з.п. ф-лы, 2 пр.

(56) (продолжение):

20.09.1997. SU 827386 A1, 07.05.1981. RU 2324654 C1, 20.05.2008. RU 2268864 C1, 27.01.2006. RU 2375305 C1, 10.12.2008

RU 2 550 188 C1

RU 2 550 188 C1



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.

B01J 20/10 (2006.01)*B01J 20/04* (2006.01)*B01J 20/30* (2006.01)**(12) ABSTRACT OF INVENTION**(21)(22) Application: **2013159093/05, 30.12.2013**(24) Effective date for property rights:
30.12.2013

Priority:

(22) Date of filing: **30.12.2013**(45) Date of publication: **10.05.2015** Bull. № 13

Mail address:

**690022, g.Vladivostok, pr-t 100-letija Vladivostoka,
159, Institut khimii DVO RAN, Ljakhovskoj O.L.**

(72) Inventor(s):

**Jarusova Sof'ja Borisovna (RU),
Gordienko Pavel Sergeevich (RU),
Grivanova Ol'ga Vladimirovna (RU)**

(73) Proprietor(s):

**Federal'noe gosudarstvennoe bjudzhetnoe
uchrezhdenie nauki Institut khimii
Dal'nevostochnogo otdelenija Rossijskoj
akademii nauk (IKh DVO RAN) (RU),
Federal'noe gosudarstvennoe bjudzhetnoe
obrazovatel'noe uchrezhdenie vysshego
professional'nogo obrazovanija Vladivostokskij
gosudarstvennyj universitet ehkonomiki i servisa
(VGUEhS) (RU)****(54) METHOD FOR PRODUCING SILICATE SORBENT**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: method involves boron industry waste (borogypsum) processing with the waste containing calcium sulphate dehydrate and amorphous silica. The waste is processed by means of a

stoichiometric amount of potassium hydroxide and sodium hydroxide in a solid-to-liquid ratio 1:(19-20).

EFFECT: producing the high-capacity sorbent in relation to heavy metal ions.

2 cl, 2 ex

RU 2 550 188 C 1

RU 2 550 188 C 1

Изобретение относится к технологии получения функциональных материалов из отходов переработки борсодержащего минерального сырья и может быть использовано для производства высокоэффективных сорбентов для очистки водных растворов от ионов тяжелых металлов.

5 Известен способ получения синтетического волластонита из фосфогипса, диоксида кремния и кокса с одновременным получением сернистого газа для производства серной кислоты (а.с. СССР №827386, опубл. 1981.05.07), включающий приготовление шихты, состоящей из кремнеземсодержащего сырья и фосфогипса, взятых в соотношении окислов $\text{SiO}_2:\text{CaO}$, равном (1-1,5):1, с последующим обжигом шихты при 1000-1200°C
10 в течение 1-2 ч в присутствии 3,6-10 вес.% кокса в расчете на сульфат кальция в фосфогипсе. Недостатками известного способа являются высокая температура обжига, что приводит к значительным энергетическим затратам, а также усложняющая способ необходимость внесения в фосфогипсовую шихту диоксида кремния из другого источника.

15 Известен способ получения силиката кальция в форме ксонотлита и волластонита (пат. RO №93046, опубл. 1987.12.01) из метасиликата натрия и природного гипса или фосфогипса путем их взаимодействия в стехиометрическом соотношении с последующей фильтрацией образующегося ксонотлита, который сушат для непосредственного
20 использования, либо дополнительно обжигают в течение 15 мин при температуре 800°C, переводя его в β -волластонит, а из оставшегося фильтрата охлаждением выкристаллизовывают $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. Недостатком предлагаемого способа является необходимость предварительного получения метасиликата натрия, используемого в составе исходного сырья.

25 В патенте Румынии №94695, опубл. 1988.08.16, предложен способ получения силиката кальция в форме ксонотлита и синтетического волластонита с одновременным получением сульфатов натрия и аммония путем взаимодействия сульфата кальция с эквимолекулярным количеством водного раствора метасиликата натрия или калия с силикатным модулем $m > 1$, предварительно смешанного с концентрированным аммиаком
30 в отношении 1:2(m-1), сначала в течение 15 мин при 40-50°C, затем 30 мин при 120-150°C. Полученный сырой ксонотлит после сушки увлажняют водой в количестве, необходимом для образования близкого к насыщению концентрированного раствора силиката кальция с молекулярным отношением $\text{Na}_2\text{SO}_4:(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 1:2,3, и отфильтровывают. Для получения β -волластонита ксонотлит обжигают в течение 15-30 мин при 800-900°C.
35 К недостаткам известного способа относится необходимость предварительного получения метасиликатов натрия и калия. Кроме того, получение ксонотлита представляет собой многостадийный и трудоемкий процесс, требующий расхода значительных количеств аммиака.

40 Наиболее близким к предлагаемому техническому решению является способ получения гидросиликатов кальция и тонкодисперсного волластонита, который, в частности, может быть использован при производстве силикатных сорбентов (пат. РФ №2090501, опубл. 1997.09.20), путем низкотемпературного гидрохимического синтеза из техногенных отходов - фосфогипса и кремнегеля - в присутствии гидроксидов металлов I и II групп, аммония или их смесей и хлорида натрия при температуре 70-
45 100°C в течение 1-3 ч при соотношении твердой и жидкой фаз, равном 1:3-1:5.

Недостатками известного способа являются необходимость использования хлорида натрия и взятого из другого техногенного источника кремнегеля, что влечет за собой дополнительные расходы, а также достаточно высокая температура процесса,

требующая дополнительных энергетических затрат. Кроме того, полученный известным способом гидромноосиликат кальция не обладает достаточно высокой сорбционной способностью по отношению к ионам некоторых тяжелых металлов, в частности, Pb^{2+} , Sr^{2+} .

Задачей изобретения является создание экономичного способа получения обладающего высокими сорбционными свойствами силикатного сорбента на основе гидромноосиликата кальция.

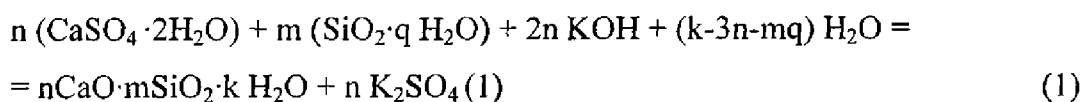
Технический результат, на достижение которого направлено изобретение, заключается в улучшении сорбционной способности получаемого силикатного сорбента по отношению к ионам тяжелых металлов при одновременном повышении экономичности способа его получения.

Указанный технический результат обеспечивается способом получения силикатного сорбента из кальций- и кремнийсодержащих техногенных отходов путем низкотемпературного синтеза, в котором, в отличие от известного, в качестве кальций- и кремнийсодержащих техногенных отходов используют отходы борного производства (борогипс), содержащие одновременно дигидрат сульфата кальция $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ и аморфный кремнезем $SiO_2 \cdot nH_2O$, при этом синтез осуществляют путем обработки исходного сырья стехиометрическим количеством щелочи при соотношении твердой и жидкой фаз 1:(19-20) в течение 1-3 часов при комнатной температуре.

В оптимальном варианте осуществления изобретения обработку исходного сырья осуществляют раствором гидроксида калия KOH либо раствором гидроксида натрия NaOH.

Способ осуществляют следующим образом.

Отходы борного производства (борогипс), содержащие дигидрат сульфата кальция $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ (до 70 мас.%) и аморфный кремнезем $SiO_2 \cdot nH_2O$ (до 30 мас.%) в соотношении 0,81:1 в пересчете на оксиды CaO и SiO_2 , смешивают при комнатной температуре (20-25°C) с раствором щелочи (KOH либо NaOH). Исходные компоненты берут в стехиометрическом соотношении по уравнению реакции:



при m и n, равных 1, обеспечивающих образование гидромноосиликата кальция $Ca(OH)_2SiO_2$.

При этом используют раствор щелочи с концентрацией, обеспечивающей при смешивании исходных компонентов соотношение твердой и жидкой фаз 1:(19-20). Процесс ведут в условиях непрерывного перемешивания исходных компонентов в течение 1-3 ч. Образующийся продукт низкотемпературного синтеза промывают водой, нагретой до 60-70°C, фильтруют и сушат при температуре 85°C в течение нескольких часов. Из фильтрата в качестве побочного продукта выделяют сульфат щелочного металла, натрия или калия, в зависимости от используемого гидроксида.

Предлагаемый способ позволяет получить сорбент на основе гидромноосиликата кальция с выходом целевого продукта от 60 до 67% в зависимости от времени контакта борогипса и гидроксидов, обладающий высокими сорбционными свойствами по отношению к ионам тяжелых металлов, в частности, к ионам Pb^{2+} и Sr^{2+} .

Предлагаемый способ иллюстрируется следующими примерами.

В качестве исходного сырья были взяты отходы борного производства (борогипс)

состава (масс.%): SiO_2 32,2; CaO 28,4; SO_3 31,3; Fe_2O_3 2,7 и использован гидроксид калия (технический) и гидроксид натрия (технический).

Для перемешивания реакционной смеси использовали лабораторный встряхиватель типа 358 S (Польша) (с частотой встряхивания 200 циклов/мин).

5 Пример 1

В пластиковый реакционный сосуд вносили навеску борогипса 3,39 г и добавляли 70 мл раствора гидроксида калия с концентрацией 21,6 г/л (Т:Ж=1:20). Реакционную смесь перемешивали в закрытом сосуде при 20°C в течение 3 ч. Образовавшийся продукт реакции промывали водой (от сульфата калия), нагретой до 60°C, фильтровали и
10 высушивали при температуре 85°C в течение 4 часов. Выход гидромносиликата кальция при указанных условиях составляет 67%. Из фильтрата был выделен сульфат калия.

Полученный силикатный сорбент использовали для извлечения ионов Sr^{2+} (условия сорбции: сорбат - $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ квалификации «ч.д.а.», соотношение твердой и жидкой
15 фаз Т:Ж=1:50, температура 20°C, время сорбции 5 ч). Максимальная сорбционная емкость сорбента при указанных условиях по отношению к ионам стронция составляет 2,45 ммоль·г⁻¹.

Пример 2

В пластиковый реакционный сосуд вносили навеску борогипса 3,39 г и добавляли
20 70 мл раствора гидроксида натрия с концентрацией 15,43 г/л (Т:Ж=1:19). Смесь перемешивали при 20°C в течение 1 ч. Образовавшийся продукт реакции промывали (70°C), фильтровали и сушили по примеру 1 в течение 3 часов. Выход гидросиликата кальция при указанных условиях составляет 61,4%. Из фильтрата выделяют сульфат
25 натрия. Полученный силикатный сорбент использовали для извлечения ионов Pb^{2+} (условия сорбции: сорбат - $\text{PbCl}_2 \cdot 2,5$ реакции промывали (70°C), фильтровали и сушили по примеру 1 в течение 3 часов). Количество гидромносиликата кальция в составе полученного сорбента при указанных условиях составляет 61,4%. Из фильтрата выделяли сульфат натрия.

30 Полученный силикатный сорбент использовали для извлечения ионов Pb^{2+} из водного раствора (условия сорбции: сорбат - $\text{PbCl}_2 \cdot 2,5 \text{ H}_2\text{O}$ квалификации «х.ч.», соотношение твердой и жидкой фаз Т:Ж=1:1000, температура 20°C, время сорбции 3 ч). Максимальная сорбционная емкость сорбента при указанных условиях по отношению к ионам свинца
35 составляет 2,75 ммоль·г⁻¹.

Для сравнения: сорбционная емкость сорбента, полученного по способу-прототипу, по отношению к ионам свинца варьирует от 1,3 до 1,5 ммоль·г⁻¹, к ионам стронция - от 0,2 до 0,3 ммоль·г⁻¹ (условия сорбции: соотношение твердой и жидкой фаз Т:Ж=1:250, температура 25°C, время сорбции 40 мин).

40

Формула изобретения

1. Способ получения силикатного сорбента из кальций- и кремнийсодержащих техногенных отходов путем низкотемпературного синтеза, отличающийся тем, что в качестве кальций- и кремнийсодержащих техногенных отходов используют отходы
45 борного производства (борогипс), содержащие одновременно дигидрат сульфата кальция ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) и аморфный кремнезем ($\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$), при этом синтез осуществляют путем обработки исходного сырья стехиометрическим количеством щелочи при соотношении твердой и жидкой фаз 1:(19-20) в течение 1-3 часов при комнатной

температуре.

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что обработку исходного сырья осуществляют раствором гидроксида калия (KOH) либо раствором гидроксида натрия (NaOH).

5

10

15

20

25

30

35

40

45