

(19) **DANMARK**

(10)

DK 178662 B1



(12)

PATENTSKRIFT

Patent- og
Varemærkestyrelsen

-
- (51) Int.Cl.: **C 01 B 33/187 (2006.01)**
- (21) Ansøgningsnummer: **PA 2009 00004**
- (22) Indleveringsdato: **2009-01-02**
- (24) Løbedag: **2007-07-03**
- (41) Alm. tilgængelig: **2009-01-02**
- (45) Patentets meddelelse bkg. den: **2016-10-24**
- (86) International ansøgning nr: **PCT/NO2007/000254**
- (86) International indleveringsdag: **2007-07-03**
- (85) Videreførelsesdag: **2009-01-02**
- (30) Prioritet: **2006-07-03 NO 20063085**
- (73) Patenthaver: **Norut Teknologi AS, Postboks 250, N-8504 Narvik, Norge**
- (72) Opfinder: **Roy Antonsen, Kvartslia 9, N-8515 Narvik, Norge**
- (74) Fuldmægtig: **Budde Schou A/S, Hausergade 3, 1128 København K, Danmark**
- (54) Benævnelse: **Fremgangsmåde til fremstilling af siliciumdioxid ud fra olivin**
- (56) Fremdragne publikationer:
WO 9507235 A1
US 2005180910 A1
- (57) Sammendrag:
Opfindelsens hovedformål er at tilvejebringe en omkostningseffektiv og miljøvenlig fremgangsmåde til fremstilling af sfærisk amorft siliciumdioxid med ønsket partikelstørrelse og ønskede overfladeegenskaber ud fra silicatminerale.

Fortsættes ...

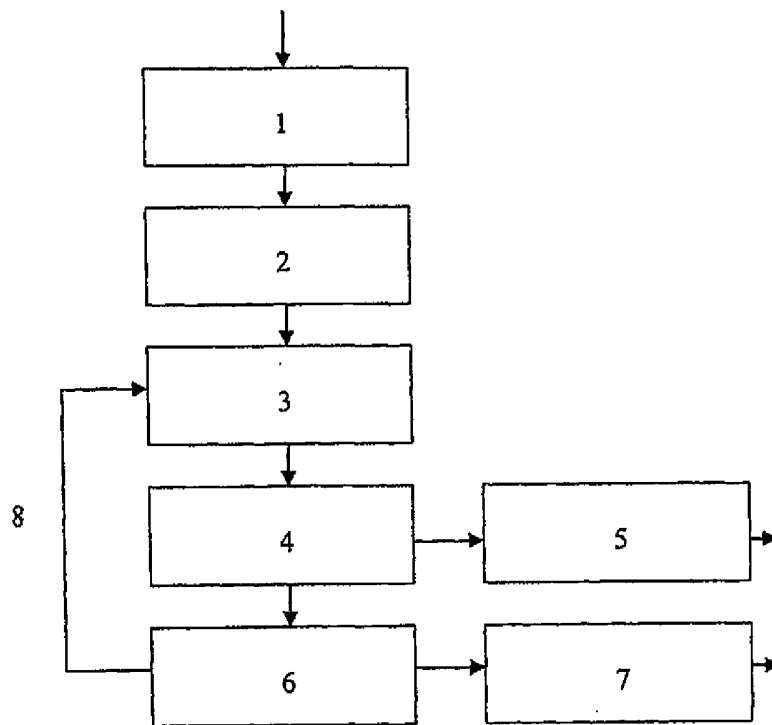


Figure 1

Denne ansøgning angår en fremgangsmåde til fremstilling af siliciumdioxid, SiO_2 , ud fra olivin.

Baggrund

5 Siliciumdioxid, der også kaldes silica, har 17 forskellige krystalformer og en amorf form, hvilket giver materialet en række fysisk-kemiske egenskaber, som gør det egnet til vidt forskellige anvendelser. Siliciumdioxid anvendes for tiden i varmebestandigt og temperaturchokbestandigt keramik, til fremstilling af kvartsglas, det kan polymeriseres til dannelse af kemisk indifferente, varmebestandige, vandfaste, lugtfrie og farveløse
10 silikoner, det kan anvendes som fyldstof i mange produkter, såsom beton, bildæk, tandpasta, maling osv., det kan anvendes i slibemidler, det er det vigtigste råmateriale til fremstilling af metallisk silicium, osv. Kort beskrevet er siliciumdioxid et alsidigt produkt, der forhandles på verdensmarkedet i store mængder i forskellige renhedsgrader, partikelstørrelser og specifikke overfladearealer.

15 Siliciumdioxid er tilgængeligt i overflod i form af silicatminerale. Et silicatmineral er en forbindelse, der består af silicium og oxygen, Si_xO_y , et eller flere metaller og eventuelt hydrogen. Et righoldigt forekommende mineral i denne gruppe er olivin. Olivin forekommer i mafiske og ultramafiske vulkanske klipper og som primært mineral i visse
20 metamorfe klipper. Olivin er et af de mest almindelige mineraler på jorden. Olivin er en række isomorfe blandinger af forsterit, Mg_2SiO_4 og fayalit, Fe_2SiO_4 , der rækker fra rent forsterit til rent fayalit. Den almene formel for oliviner er $(\text{Mg}, \text{Fe})_2\text{SiO}_4$. Silicatminerale er en attraktiv kilde til siliciumdioxid på grund af deres rigelige forekomst og tilgængelighed i jordskorpen.

25

Kendt teknik

USA-patentskrift nr. 5,780,005, som er den nationale fase af WO 95/07235, beskriver en fremgangsmåde til fremstilling af sfæriske siliciumdioxidpartikler til anvendelse som fyldstof i beton og bildæk ved opløsning af olivin i en mineralsyre, såsom HNO_3 , HCl
30 eller H_2SO_4 , efterfulgt af filtrering for at fjerne siliciumdioxidpartiklerne fra den resterende opløsning. Endvidere omfatter fremgangsmåden knusning af olivin, adskillelse af fast siliciumdioxid fra væskefasen ved filtrering og efterfølgende formaling.

US 2005/0180810 beskriver en proces hvor olivin knuses, efterfulgt af en behandling
35 med en svag syre, eksempelvis myresyr, hvorved siliciumdioxid efterlades som eneste komponent i fast fase, der efterfølgende isoleres.

Imidlertid medfører de til ekstraktion af siliciumdioxid fra silicatminerale nødvendige mængder syrer en uacceptabel omkostning. Der er således behov for en mere omkostningseffektiv fremgangsmåde til ekstraktion af siliciumdioxid fra silicatminerale, herunder, men ikke begrænset til olivin.

5

Opfindelsens formål

Opfindelsens hovedformål er at tilvejebringe en omkostningseffektiv og miljøvenlig fremgangsmåde til fremstilling af sfærisk amorf silica med ønskelig partikelstørrelse og ønskelige overfladeegenskaber ud fra silicatminerale.

10

Beskrivelse af opfindelsen

Opfindelsens formål kan opnås ved de i den følgende beskrivelse af opfindelsen anførte aspekter.

15 Den foreliggende opfindelse omfatter en fremgangsmåde til fremstilling af siliciumdioxidpartikler, ved hvilken

- 1) et olivin knuses mekanisk til små stykker,
- 3) de små stykker olivin nedsænkes i en syre til udvaskning af silicatmineralet,
- 4) den faste fraktion, der omfatter SiO_2 -partikler, skilles fra de syrederivater, der fremkommer i trin 3),
- 5) den faste fraktion fra trin 4) forarbejdes til sfæriske SiO_2 -partikler,
- 6) syren i syrederivatfraktionen fra trin 4) regenereres og genbruges i trin 3), og
- 7) metalionerne i syrederivaterne omdannes til faste salte,

20

25 og ved hvilken regenereringen af syren opnås ved opvarmning af syrederivaterne fra trin 4), indtil syren fordamper fra den flydende derivatfase, syredampen opsamles, og syren derpå fortættes til flydende form.

Endvidere omfatter fremgangsmåden et rensningstrin til fjernelse eller nedsættelse af indholdet af urenheder i det knuste olivin, der indføres som trin 2) mellem trin 1) og 3). Rensningstrinnet 2) omfatter fjernelse af FeS -partikler ved anvendelse af magnetisk adskillelse. Adskillelsen af de faste SiO_2 -partikler og syrederivaterne i trin 4) opnås ved filtrering, sedimentering, afrivning (floating) eller vaskning. Forarbejdningen i trin 5) omfatter én eller flere processer af vaskning, rensning, formaling og sortering i fraktioner

35 efter partikelstørrelse, overfladeareal og renhed.

Udførelsesformer for opfindelsen skal nu beskrives under henvisning til den vedføjede figur 1, som er et skematisk diagram over fremgangsmåden.

Opfindelsen udnytter den erkendelse, at silicatminerale er opløselige i organiske syrer, og at anvendelsen af organiske syrer kan give reversible reaktioner, således at den organiske syre kan regenereres og genbruges ved fremgangsmåden. Således kan omkostningen til ekstraktion af siliciumdioxid ved udvaskning af silicatminerale med syre nedsættes betydeligt, hvilket giver en betydeligt forbedret økonomi for denne fremstillingsmåde for siliciumdioxid, SiO_2 .

10

Den opfinderiske idé kan implementeres i en fremgangsmåde til fremstilling af siliciumdioxid ud fra silicatminerale, der omfatter følgende fremgangsmådetrin (fremgangsmåden er illustreret skematisk i Figur 1):

- 1) mekanisk knusning af silicatmineral,
- 15 2) eventuel fjernelse eller nedsættelse af indholdet af andre mineralske bestanddele end silicat,
- 3) nedsækning af silicatstykkerne i en organisk syre,
- 4) adskillelse af fast siliciumdioxid fra de i trin 3) dannede syrederivater,
- 5) rensning og eventuel efterbehandling af det faste siliciumdioxid til salg,
- 20 6) regenerering af den organiske syre, adskillelse af den fra syrederivatfraktionen og tilbageføring af syren til trin 3), og
- 7) fremstilling af produkter til salg af Fe- og Mg-ionerne i resten af syrederivatfraktionen.

25 Udtrykket "organisk syre" som anvendt i denne ansøgning omfatter alle syrer, der indeholder et carbonatom. Eksempler på foretrukne syrer er carboxylsyrer, såsom myresyre (HCOOH), eddikesyre (CH_3COOH) og kulsyre (H_2CO_3). Udvasningsprocessen bør styres omhyggeligt med hensyn til temperatur, syrekonzentration, udvaskningstid og tryk (det sidstnævnte gælder ved anvendelse af kulsyre og ikke organiske syrer) for at
30 opnå de ønskede silicapartikler med hensyn til størrelse, specifik overflade og omfang.

I tilfælde, hvor silicatminerale indeholder urenheder, kan det være nødvendigt at implementere et forbehandlingstrin 2) for at opnå et råmateriale af tilstrækkelig renhed. Forbehandlingen kan være vaskning af det knuste silicatmineral, magnetisk fraskillelse
35 af jernsulfid, fjernelse af uønskede komponenter, såsom spinel, serpentin, pyroxen osv.

Adskillelsen af faste siliciumdioxidpartikler fra syrederivaterne i trin 4) kan opnås ved enhver traditionel fremgangsmåde til adskillelse af et fast stof fra en flydende fraktion, for eksempel filtrering, sedimentering, vaskning, floating osv.

- 5 Rensningen og efterbehandlingen af siliciumdioxidpartiklerne i trin 5) kan være vaskning, rensningsprocesser, formaling, sortering i fraktioner efter partikelstørrelse, overfladeareal og renhed osv.

- Regenereringen af syreanionerne i væskefraktionen fra trin 4) kan for eksempel foregå ved opvarmning af væskefraktionen, indtil syreanionerne oxideres til syreformen og fordampes. Derpå kan syren opsamles ved fortætning af dampen.

- Fremstillingen af produkter ud fra Fe- og Mg-ionerne i syrederivatfraktionen kan foregå ved en fældningsproces ved tilsætning af en forbindelse, der danner uopløselige Fe- eller Mg-salte, eller ved simpel opvarmning af syrederivatfraktionen, indtil Fe- eller Mg-indholdet fældes, henholdsvis som $\text{Fe}(\text{OH})_2$ eller $\text{Mg}(\text{OH})_2$ eller som FeO eller MgO.

- Fremgangsmåden ifølge opfindelsen tilvejebringer en miljøvenlig fremgangsmåde, især med hensyn til kulsyre, idet den forbruger kulsyre og fører til et amorf silicaproduct med høj renhed, lav partikelstørrelse og højt overfladeareal, og hvor de organiske syrer let kan fjernes og tilbageføres. Det samme gælder med hensyn til kulsyre, som har den yderligere fordel, at kulsyre er meget billigt i sammenligning med mineralsyrer.

- Den foreliggende opfindelse tilvejebringer et totalt urenhedsniveau under 1%.

Detaljeret beskrivelse af opfindelsen

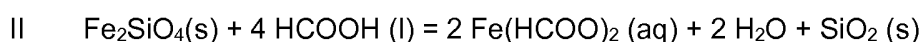
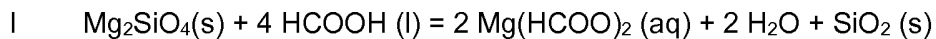
- Opfindelsen skal beskrives mere detaljeret ved hjælp af eksempler eller foretrukne udførelsesformer for opfindelsen. Disse bør ikke anses som en generel begrænsning af den opfinderiske idé at anvende organiske syrer til udvaskning af silicatminerale.
- 30 Eksemplerne vil blive beskrevet under anvendelse af olivin som silicatmineral, men fremgangsmåden ifølge opfindelsen kan anvende ethvert silicatmineral, der er reaktionsdygtigt over for organiske syrer.

Eksempel 1 udvaskning af olivin ved anvendelse af myresyre

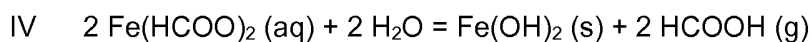
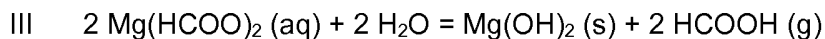
- 35 Den i Figur 1 illustrerede fremgangsmåde beskrives som følger:

Olivin underkastes først mekanisk knusning 1 for at danne små stykker af mineralet, som let kan udvaskes i syre. Eventuelle jernsulfider eller andre urenheder kan skilles fra i trin 2. Det resterende knuste mineral transporteres derpå til en reaktionsbeholder og nedsænkes i myresyre til udvaskning. Dette er illustreret skematisk som trin 3 i figuren.

- 5 Forsteriten og fayaliten i olivin vil reagere med syren som følger:



- 10 Efter udvaskning transporteres indholdet af reaktionsbeholder 3 til et adskillesestrin 4, hvor siliciumdioxidet skilles fra syrederivaterne og derpå transporteres til et efterbehandlingstrin 5, hvor siliciumdioxidpartiklerne vaskes, formales og tørres til dannelsen af sfæriske siliciumdioxidpartikler med høj renhed til salg. Syrederivaterne transporteres til et regenereringstrin 6, hvor derivaterne opvarmes til temperaturer i området 200-400°C
- 15 for at opnå følgende reaktioner:



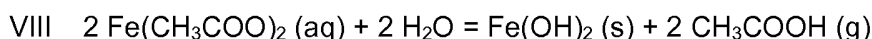
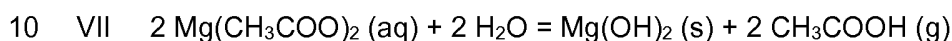
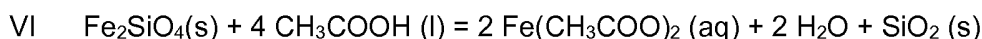
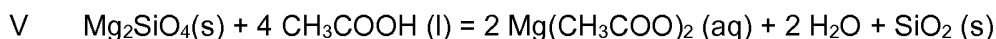
- 20 Den i reaktionerne III og IV dannede gasformige myresyre opsamles, fortættes og genindføres i reaktionsbeholderen 3. $\text{Fe}(\text{OH})_2 (\text{s})$ og $\text{Mg}(\text{OH})_2 (\text{s})$ forarbejdes begge til salg eller bortskaffelse i trin 6.

- Temperatur, syrekonzentration, reaktionstid og konvektion er vigtige parametre, der påvirker de fremstillede silicapartiklers størrelse og overfladeareal. Sædvanligvis er der blevet opnået et BET-overfladeareal mellem 7 og 159 m²/g ved variationer i reaktionstiden ved forskellige reaktionstemperaturer i området fra 10 til 80°C. De opnåede resultater viser klart, at en industriel fremgangsmåde kan optimeres til at fremstille silicapartikler med ønsket størrelse og overfladeareal. Endvidere afhænger urenhedsniveauet i den fremstillede silica stærkt af forbehandlingsprocessen (fjernelse af Fe-forbindelser) og vaskningen af den fremstillede silica. Simple forsøg udført ved filtervask af den fældede silica viste, at indholdet af oxidurenheder kan nedbringes ved anvendelse af fortyndede organiske syrer i stedet for vand i vaskeprocessen. Det er også påvist, at vaskeprocessens varighed har stor betydning for urenhedsniveauet. Tabel 1
- 30 viser det opnåede urenhedsniveau for fremstillet silica ved vaskning af silicaen i kun 15 minutter under filtrering med fortyndet myresyre. Det opnåede totale urenhedsniveau var

4,17%, medens et totalt urenhedsniveau på 5,91% opnåedes fra samme produktion med kun 5 minutters vask med fortyndet myresyre.

Eksempel 2 udvaskning af olivin ved anvendelse af eddikesyre

- 5 Dette eksempel ligner eksempel 1, bortset fra at eddikesyre anvendes til udvaskning af olivinen. I dette tilfælde er reaktionerne:

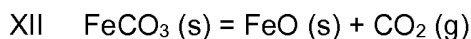
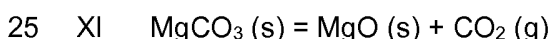
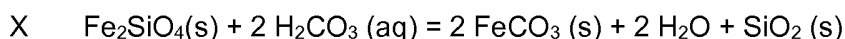
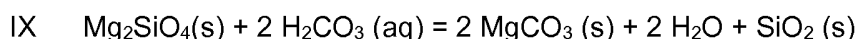


Den nødvendige temperatur til reaktionerne VII og VIII er fra 200 til cirka 500°C.

- 15 Ret lignende resultater opnåedes ved anvendelse af eddikesyre som ved anvendelse af myresyre. Imidlertid reagerer eddikesyre langsommere med olivin i sammenligning med myresyre og undersøgtes derfor ikke i detaljer.

Eksempel 3 udvaskning af olivin under anvendelse af kulsyre

- 20 Dette eksempel ligner eksempel 1, bortset fra at kulsyre anvendes til udvaskning af olivinen. I dette tilfælde er reaktionerne:



- Den nødvendige temperatur for at opnå reaktionerne IX til XII er fra cirka 200 til cirka 400°C og giver lignende resultater som ved anvendelse af myresyre som beskrevet i eksempel 1. En højere reaktionstemperatur end 100°C synes at forøge reaktionshastigheden i IX og X betydeligt, da der dannes vanddamp, hvilket fører til, at silica udfældes med højere hastighed. Desuden ser det ud til, at indføring af små mængder organisk syre i produktionsreaktoren også er gavnligt for fremstillingshastigheden af silica. BET-overfladearealet og urenhedsniveauet ligner det for myresyre i eksempel 1 angivne, og det fremhæves, at optimering af fremstillingsprocessen med hensyn til det
- 30
- 35

fældede silicas egenskaber yderligere kan opnås ved justering af fremgangsmådeparametrene: temperatur, damp- og CO₂-tryk, produktionstid og konvektion.

Idet de foretrukne udførelsesformer for opfindelsen nu er beskrevet, vil det være klart
5 for fagfolk, at andre udførelsesformer, der inddrager begreberne, kan anvendes. Disse og andre eksempler på den ovenfor illustrerede opfindelse skal alene tjene som eksempler, og opfindelsens faktiske omfang skal bestemmes af de følgende krav.

Table 1. Røntgenfluorescensanalyse af fældet silica

FORBINDELSE	URENHEDSNIVEAU [%] 5 minutters vask med for- tyndet myresyre	URENHEDSNIVEAU [%] 15 minutters vask med fortyndet myresyre
Al ₂ O ₃	0,93	0,77
Fe ₂ O ₃	1,70	0,95
TiO ₂	0,07	0,07
MgO	2,52	1,72
CaO	0,43	0,36
Na ₂ O	0,19	0,25
K ₂ O	0,03	0,046
MnO	0,02	<0,01
P ₂ O ₅	0,02	<0,01
I ALT	5,91	4,17

PATENTKRAV

1. Fremgangsmåde til fremstilling af siliciumdioxidpartikler,

kendetegnet ved, at

- 5 - 1) olivin knuses mekanisk til små stykker,
 - 3) de små stykker olivin nedsænkes i en syre til udvaskning af silicatmineralet,
 - 4) den faste fraktion, der omfatter SiO₂-partikler, skilles fra de syrederivater, der
 fremkommer i trin 3),
 - 5) den faste fraktion fra trin 4) forarbejdes til sfæriske SiO₂-partikler,
 10 - 6) syren i syrederivatfraktionen fra trin 4) regenereres og genbruges i trin 3), og
 - 7) metalionerne i syrederivaterne omdannes til faste salte,
 - den til udvaskning af olivinet i trin 3) anvendte syre er myresyre eller kulsyre,
 og hvor regenereringen af syren opnås ved opvarmning af syrederivaterne fra trin 4),
 indtil syren fordamper fra den flydende derivatfase, syredampen opsamles, og syren
 15 derpå fortættes til flydende form.

2. Fremgangsmåde ifølge krav 1, **kendetegnet ved, at**

der som trin 2) mellem trin 1) og trin 3) er indskudt et rensningstrin til fjernelse eller
 nedsættelse af indholdet af urenheder i det knuste olivin.

20

3. Fremgangsmåde ifølge et hvilket som helst af kravene 1-2,

kendetegnet ved, at rensningstrinnet 2) omfatter fjernelse af FeS-partikler ved mag-
 netisk adskillelse.

25 4. Fremgangsmåde ifølge et hvilket som helst af kravene 1-3,

kendetegnet ved, at adskillelsen af de faste SiO₂-partikler og syrederivaterne i trin 4)
 opnås ved filtrering, sedimentering, floating eller vaskning.

5. Fremgangsmåde ifølge et hvilket som helst af kravene 1- 4,

30 **kendetegnet ved, at** forarbejdningen i trin 5) omfatter én eller flere af vaskning, rens-
 ning, formaling og sortering i fraktioner efter partikelstørrelse, overfladeareal og ren-
 hed.

35

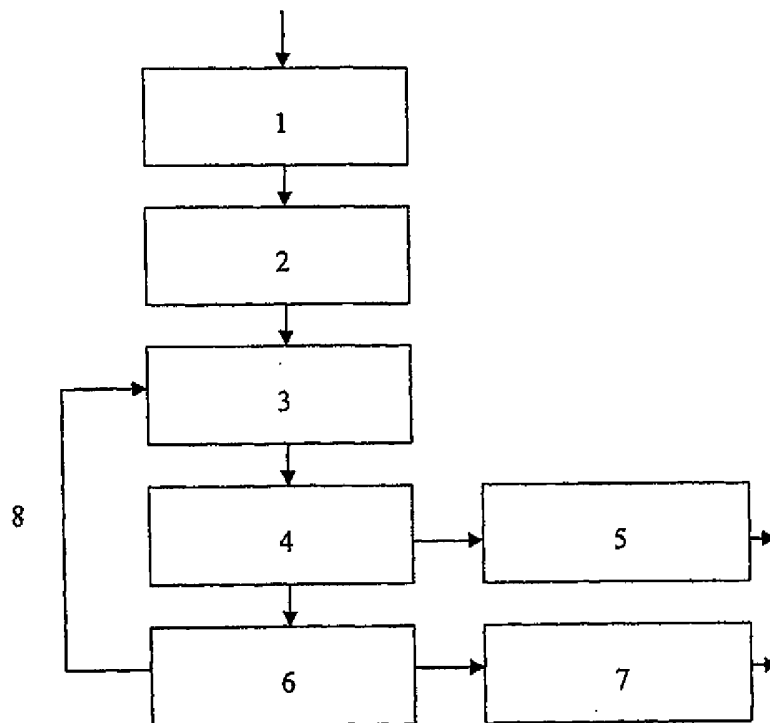


Figure 1

NYHEDSUNDERSØGELSESRAPPORT - PATENT		Ansøgningsnummer PA 2009 00004
1. ☐ Ikke-søgbare krav (se boks nr. I). 2. ☐ Opfinderisk enhed mangler før nyhedsundersøgelsen (se boks nr. II).		
A. KLASSIFIKATION C 01 B 33/187 (2006.01) Ifølge International Patent Classification (IPC)		
B. UNDERSØGELSESMOMRÅDE PCT-minimumsdokumentation undersøgt (klassifikationssystem efterfulgt af klassifikationssymboler) IPC/CPC: C01B, B02C		
Undersøgt dokumentation ud over PCT-minimum DK, NO, SE, FI: IPC-klasser som anført ovenfor.		
Anvendte elektroniske databaser (navnet på database og evt. søgetermer) EPODOC, WPI, FULDTEKST: ENGELSK		
C. RELEVANTE DOKUMENTER		
Kategori*	Citerede dokumenter evt. med angivelse af relevante afsnit	Relevant for krav nr.
X	WO 95/07235 A1 (OLERUD) 16. marts 1995 Side 2, linje 8-29	1-4, 6, 7
A	US 2005/0180910 A1 (PARK et al.) 18 August 2005 Afsnit [0029]-[0036]	1
A	US 2005/0002847 A1 (MAROTO-VALER et al.) 6. januar 2005 Krav 1-5	1
☒ Yderligere dokumenter er listet i fortsættelse af Box C.		
* Kategori af citerede dokumenter: "A" Dokument, der repræsenterer den kendte teknik (teknikkens stand) uden at foregribe nyhed eller væsentlig adskillelse. "D" Dokument citeret i ansøgningen. "E" Dokument, der har indleverings- eller prioritetsdato, der ligger før indleveringsdatoen for den behandlede ansøgning, men som er offentliggjort senere end indleveringsdatoen. "L" Dokument, som kan kaste tvivl over et påstået prioritetskrav, eller som citeres for at fastlægge offentliggørelsesdatoen for et andet dokument, eller citeret af andre årsager (som specificeret). "O" Dokument, der omhandler ikke-skriftlig offentliggørelse, fx foredrag, udstillinger eller film.	"P" Dokument, der er publiceret i perioden mellem prioritets- og indleveringsdatoen. "T" Dokument, som ikke er i konflikt med ansøgningen, men som er citeret for at forstå det grundlæggende princip eller teorien bag opfindelsen. "X" Særlig relevant dokument; opfindelsen har ikke nyhed eller adskiller sig ikke væsentligt fra kendt teknik, når dokumentet vurderes alene. "Y" Særlig relevant dokument; opfindelsen adskiller sig ikke væsentligt fra kendt teknik, når dokumentet kombineres med ét eller flere dokumenter af samme art, og kombinationen af disse er nærliggende for fagmanden. "&" Dokument i samme patentfamilie.	
Patent- og Varemærkestyrelsen Helgeshøj Allé 81 2630 Taastrup Telefon nr. +45 4350 8000 Fax nr. +45 4350 8001	Dato for færdiggørelsen af nyhedsundersøgelsen 23. februar 2015 Nyhedsundersøgelsen er udført af Peter Philip Holck Telefon nr. +45 4350 8558	

NYHEDSUNDERSØGELSESRAPPORT - PATENT		Ansøgningsnummer PA 2009 00004
C (Fortsættelse). RELEVANTE DOKUMENTER		
Kategori*	Citerede dokumenter med angivelse af relevante afsnit	Relevant for krav nr.
A	US 4405588 A (CABALLERO et al.) 20. september 1983 Spalte 5, linje 3-68	2
A	WO 02/48036 A1 (SILICA TECH ANS) 20. juni 2002 Eksemplet	-
A	WO 2005/068363 A1 (COD TECHNOLOGIES A S) 28. juli 2005 Side 1, linje 14-22 Side 4, linje 14-35	-
A	US 4058587 A (NELSON) 15. november 1977 Hele dokumentet	-

NYHEDSUNDERSØGELSESRAPPORT - PATENT	Ansøgningsnummer PA 2009 00004
Boks nr. I Ikke-søgbare krav	
Nyhedsundersøgelsen er ikke udført for følgende krav: 1. ☐ Krav nr.: fordi indholdet af det/de krav ikke anses for at angå en opfindelse: 2. ☐ Krav nr.: fordi en meningsfyldt undersøgelse ikke kan foretages, nemlig: 3. ☐ Krav nr.: af andre grunde:	
Boks nr. II Opfinderisk enhed mangler før nyhedsundersøgelsen	
Der er konstateret flere opfindelser i ansøgningen:	

SUPPLERENDE BOKS

Fortsættelse af boks nr. [.]