



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENÍU

254185
(11) (B1)

(51) Int. Cl.⁴
C 01 B 33/12

(22) Prihlášené 20 11 85

(21) (PV 8361-85)

(40) Zverejnené 14 05 87

(45) Vydané 15 11 88

(75)

Autor vynálezu

NOVÁK IVAN ing. CSc., BEREK DUŠAN ing. CSc.,
BLAŽEJ ANTON prof. akademik, BRATISLAVA

(54) Spôsob výroby mikrodisperzného hydratovaného oxidu kremičitého

1

Vodné roztoky kremičitanu sodného alebo draselného sa zrážajú a polymerizujú prídavkom roztokov amónnych solí anorganických i organických kyselín tak, že celkové množstvo vzniknutého hydratovaného oxidu kremičitého ku množstvu pôsojacej amónnej soli predstavuje pomer rovný alebo menší ako 2, pričom soľ pôsobí samostatne alebo za spolupôsobenia anorganických kyselín pri pH 6 až 7, potom sa suspenzia oddelí od materských roztokov, premyje a vysuší. Mikrodisperzný hydratovaný oxid kremičitý má použitie v priemysle papiera, ako plnidlo do polymérov, ako pomocná látka v kozmetike, lekárstve i priemysle detergentov.

2

Vynález sa týka spôsobu výroby mikrodisperzného hydratovaného oxidu kremičitého.

Mikrodisperzný oxid kremičitý sa pripravuje rôznymi spôsobmi. Najmenšie, submikrometrové častice oxidu kremičitého sa pripravujú spaľovaním silánov alebo vysoko-templotnou hydrolýzou tetrachlór-silánu (Aerosil, Cab-o-sil, biele sadze). Tieto postupy vyžadujú pomerne drahé východiskové suroviny a sú technicky, prípadne i energeticky a ekologicky náročné, čo sa prejavuje vo vysokej cene produktov. V mnohých aplikáciách však možno využiť materiály s rozmermi častíc až do 50 μm , ktoré sa dajú pripraviť využitím sól-gél prechodu [J. Pittara, J. Štěrba: Chem. Listy 56, 544 (1962)].

Viacere postupy výroby práškovitého hydratovaného oxidu kremičitého vychádzajú z alkalických kremičitanov a sú založené na ich neutralizácii pomocou kyselín. V jednom z týchto procesov je roztok kremičitanu alkalického kovu vysoľovaný prídavkom elektrolytov. V nasledujúcej etape je získaný precipitát rozložený kyselinami, za vzniku jemného prášku hydratovaného oxidu kremičitého.

V inom procese roztok kremičitanu alkalického kovu reaguje s kyselinou soľnou v prítomnosti puľrov. Podľa postupu firmy Degussa sa roztok kremičitanu alkalického kovu zráža kyselinami za prítomnosti elektrolytu alkalických solí silných kyselín, ako napr. chloridu sodného [G. Brit. pat. číslo 710 015].

V inom postupe firmy Degussa sa súčasne, ale oddelene pridávajú zriedené roztoky kremičitanu alkalického kovu a kyseliny do zriedeného roztoku kremičitanu alkalického kovu a po vyzrážaní hydratovaného oxidu kremičitého sa zmes okyslí na pH 2,5 [Gr. Brit. pat. č. 1 043 282].

Iné postupy využívajú na zrážanie oxidu kremičitého z roztokov kremičitanov alkalických kovov kyslo reaguje plyny, akými sú napr. oxid siričitý, oxid sírový alebo oxid uhličitý [Gr. Brit. pat. č. 1 122 558 a číslo 1 122 559].

Mikročasticový oxid kremičitý možno tiež pripraviť zahrevom kremičitého sólu nad teplotu 60 °C a jeho zmiešaním s roztokom kremičitanu alkalického kovu, ktorý bol čiastočne zneutralizovaný minerálnou kyselinou na pH 8 až 10,7 [US pat. č. 2 601 235]. Na druhej strane, pri príprave jemného oxidu kremičitého je všeobecne možno vychádzať z väčších častíc, ktoré sa melú a drvia.

Technológia prípravy mikročastíc sól-gél prechodom je pomerne zložitá a tým trpí jej reprodukovateľnosť. Postupy drvenia a mletia sú zase veľmi náročné na spotrebu energie a výstielky drviaceho a mliecneho zariadenia. Často je potrebné získaný materiál ešte triediť a odstraňovať hrubšie podiely.

Uvedené nedostatky do značnej miery od-

straňuje spôsob podľa tohto vynálezu, ktorého podstata spočíva v tom, že sa vodné roztoky kremičitanu sodného alebo draselného, s koncentráciou 3 až 35 % hmot. oxidu kremičitého v roztoku kremičitanu sodného alebo draselného, zrážajú a polymerizujú pôsobením roztokov amónnych solí anorganických alebo organických kyselín, vybratých zo skupiny, zahrňujúcej:

chlorid amónny,
síran amónny,
uhličitan amónny,
octan amónny,
mravčan amónny,
dusičnan amónny,

ktorým sa pôsobí vo forme ich vodných roztokov s východiskovou koncentráciou 5 až 40 % hmot., pričom celkové hmotnostné množstvo vznikajúceho hydratovaného oxidu kremičitého, pridávaného vo forme roztoku kremičitanu sodného alebo draselného ku celkovému hmotnostnému množstvu pôsobiacej prítomnej soli predstavuje pomer rovný alebo menší ako 2, pričom amónna soľ pôsobí samotná alebo za spolupôsobenia anorganických alebo organických kyselín, vybratých zo skupiny, akými sú:

kyselina sírová,
kyselina chlorovodíková,
kyselina dusičná,
kyselina octová,
kyselina mravčia,

ktoré sa pridávajú na dosiahnutie pH 6 až 7, potom sa vzniknutá suspenzia hydratovaného oxidu kremičitého oddelí od materských roztokov a po dokonalom premytí vodou sa vysuší. Pri diskontinuálnom procese sa roztok kremičitanu sodného alebo draselného pridáva k roztoku amónnej soli. Pri kontinuálnom procese sa komponenty pridávajú a miešajú v kontinuálnom reaktore.

Fyzikálne parametre a rozmery častíc vznikajúceho hydratovaného oxidu kremičitého sú funkciou podmienok vedenia procesu polymerizácie, najmä koncentrácie východiskových zložiek.

Výhodou tohto spôsobu výroby je, že podmienky prípravy sa dajú modifikovať tak, aby vznikali diskrétne mikročastice, ktoré si uchovávajú svoje rozmery počas celého výrobného procesu, takže priamo v reakčnej zmesi vzniká disperzný hydratovaný oxid kremičitý, ktorý po premytí a odstránení vodnej fázy možno bez ďalších podstatných úprav, ako je mletie, drvenie a triedenie, použiť v praxi. Pri vysokých východiskových koncentráciách roztokov zložiek vznikajú hutné, v suchom stave tvrdé a ťažko rozpadavé agregáty; pri stredných koncentráciách, ktoré sú najvhodnejšie, vzniká jemná suspenzia.

Ďalšie znižovanie koncentrácie má za ná-

sledok tvorbu volumínóznejších precipitátov, ktoré majú charakter typických gélových textúr. Ďalšou výhodou je, že produkt je tvorený jemnodisperzným hydratovaným oxidom kremičitým, pričom ľahko rozpadavé zlepenice, ktoré vznikajú pri sušení, dajú sa rozotrieť jemným tlakom. Tvorba zlepenecov je u väčšiny aplikácií v praxi žiadatel'ná, nakoľko pri spracovaní vzniká menej nežiadúceho prachového úletu.

Príklad 1

Do 500 l kotla sa predloží 160 litrov 10 % hmot. vodného roztoku síranu amónneho a za intenzívneho miešania sa pridá tenkým prúdom roztok celkove 100 litrov kremičitanu sodného (vodného skla) s mernou hmotnosťou $1,375 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$. Po pripustení všetkého kremičitanu sodného sa reakciou vzniknutá kaša prevedie na filter, kde sa zbaví materskej kvapaliny. Potom sa filtračný koláč premýva vodou do odstránenia zvyškov solí. Nakoniec sa filtračný koláč vysuší pri teplote 120°C . Výsledný práškový disperzný materiál, ktorého výťažok je 32 kg, má sypnú hmotnosť $0,36 \text{ kg} \cdot \text{dm}^{-3}$ a rozmery častíc 2 až $45 \mu\text{m}$.

Príklad 2

Do 200 litrovej nádoby, opatrenej miešadlom, sa predloží 70 l vody, v ktorej sa rozpustí 7,5 kg chloridu amónneho. Po rozpustení sa za miešania tenkým prúdom prileva roztok kremičitanu sodného, pripravený z 30 l vodného skla s mernou hmotnosťou $1,375 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ a 40 litrov vody tak, aby sa všetok roztok kremičitanu sodného vmiešal do roztoku chloridu amónneho v priebehu 15 min. Vzniknutá suspenzia hydratovaného oxidu kremičitého sa zbaví materského roztoku filtráciou, filtračný koláč sa zbaví zvyškov solí premývaním vodou, načo sa vysuší a výsušky sa rozotru. Získaný disperzný hydratovaný oxid kremičitý má rozmery častíc 0,5 až $30 \mu\text{m}$ a sypnú hmotnosť $0,29 \text{ kg} \cdot \text{dm}^{-3}$.

Príklad 3

Do 500 l nádoby opatrenej miešadlom sa predloží 80 l vody a pridá sa 28 kg octanu amónneho. Po jeho rozpustení sa za miešania pripúšťa zriedený roztok kremičitanu sodného, ktorý obsahuje v 1 litri 50 g oxidu kremičitého. Celkový objem pripustného roztoku kremičitanu sodného je 400 litrov. Potom sa obsah reaktora prečerpá na filter, kde sa zbaví hlavného podielu materského roztoku, premytím sa zbaví zvyškov materských solí, a nakoniec sa filtračný koláč vysuší. Rozmery častíc zisteného disperzného hydratovaného oxidu kremičitého sú 2 až $30 \mu\text{m}$.

Príklad 4

Do 400 l reaktora sa predloží 100 litrov 20 % hmot. roztoku chloridu amónneho a za miešania sa pridáva celkove 220 litrov roztoku, pripraveného zmiešaním 20 litrov kremičitanu sodného (vodného skla) s mernou hmotnosťou $1,375 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, s 200 l vody tak, aby sa všetok roztok kremičitanu sodného pridal do reaktora počas 30 min. Vzniknutá suspenzia sa prevedie na filter, premytím vodou sa odstránia zvyšky materských roztokov a filtračný koláč sa vysuší pri teplote 120°C . Vzniknutý zrnitý materiál má sypnú hmotnosť $320 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ a rozmery častíc 1 až $45 \mu\text{m}$.

Príklad 5

Do nádoby opatrenej miešadlom sa predloží 300 litrov 15 % hmot. roztoku chloridu amónneho. Potom sa za miešania pripúšťa 200 litrov roztoku kremičitanu sodného (vodného skla) s mólovým pomerom oxidu kremičitého ku oxidu sodnému rovným 3,2 a s koncentráciou 140 g oxidu kremičitého v 1 litri roztoku. Súčasne s pripúšťaním kremičitanu sodného sa začne s pripúšťaním 10 % hmot. kyseliny chlorovodíkovej tak, aby pH zmesi sa pohybovalo v rozmedzí 6 až 7 počas celého pridávania roztoku kremičitanu sodného. Po prevedení zmesi na filter a zbavení zvyškov materských roztokov sa filtračný koláč vysuší pri teplote 120°C . Získa sa práškovitý materiál s rozmerom zrn 1 až $40 \mu\text{m}$.

Príklad 6

Do nádoby s miešadlom sa predloží 15 litrov 20 % hmot. vodného roztoku mravčanu amónneho a za miešania sa pridá 2,1 litrov 99 % hmot. kyseliny mravčej. Potom sa pridáva celkove 30 litrov roztoku kremičitanu sodného, pripraveného zmiešaním 14 litrov vodného skla sodného s mernou hmotnosťou $1,37 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ s 16 l vody. Po skončení pridávania sa suspenzie, ktorej pH bolo 6,9, sfiltruje a premyje od materských roztokov vodou, načo sa filtračný koláč vysuší. Získa sa okolo 5 kg hydratovaného oxidu kremičitého s rozmerom častíc 2 až $40 \mu\text{m}$.

Príklad 7

Do reakčnej nádoby s miešadlom sa predloží 100 litrov 5 % hmot. roztoku mravčanu amónneho, do ktorého sa za miešania pripúšťa celkove 100 litrov roztoku kremičitanu draselného, pripraveného zmiešaním 20 litrov vodného skla draselného s obsahom 250 g oxidu kremičitého v 1 litri, s 80 litrami vody. Vzniknutá suspenzia sa prevedie na filter, premyje vodou do odstra-

nenia materských výluhov a filtračný koláč sa vysuší. Takto sa získa práškovitý materiál s rozmerom častíc 2 až 30 μm .

Príklad 8

Z dvoch zásobných nádrží, z ktorých jedna obsahuje 20 % hmot. vodný roztok dusičnanu amónneho a druhá zriedený vodný roztok kremičitanu draselného s obsahom 200 g oxidu kremičitého na 1 liter roztoku kremičitanu draselného, sa do kontinuálneho reaktora pripúšťajú za miešania obidva

roztoky súčasne vo vzájomnom objemovom pomere 1:1. Vzniknutá suspenzia sa vedie do odstrediviek, kde sa zbaví materských roztokov a filtračný koláč sa vysuší. Získa sa práškovitý materiál s rozmerom častíc 5 až 40 μm . Materské roztoky po zahutnení a kryštalizácii možno využiť ako umelé hnojivo obsahujúce dusík a draslík.

Mikrodisperzný hydratovaný oxid kremičitý môže nájsť široké použitie ako plnidlo do polymérov, v priemysle papiera, ako pomocná látka v kozmetike, lekárstve i priemysle detergentov.

PREDMET VYNÁLEZU

1. Spôsob výroby mikrodisperzného hydratovaného oxidu kremičitého s rozmermi primárnych častíc 1 až 50 μm z vodných roztokov alkalických kremičitanov a roztokov amónnych solí a kyselín vyznačený tým, že sa vodné roztoky kremičitanu sodného alebo draselného, s koncentráciou 3 až 35 % hmot. oxidu kremičitého v roztoku kremičitanu sodného alebo draselného, zrážajú a polymerizujú pôsobením roztokov amónnych solí anorganických alebo organických kyselín, vybratých zo skupiny, zahrnujúcej:

chlorid amónny,
síran amónny,
uhličitan amónny,
octan amónny,
mravčan amónny a
dusičnan amónny,

ktorými sa pôsobí vo forme ich vodných roztokov s východiskovou koncentráciou 5 až 40 % hmot., pričom celkové hmotnostné množstvo vznikajúceho hydratovaného oxidu kremičitého, pridávaného vo forme roztoku kremičitanu sodného alebo draselného

ku celkovému hmotnostnému množstvu pôsobiacej prítomnej amónnej soli predstavuje pomer rovný alebo menší ako 2, pričom amónna soľ pôsobí alebo samotná alebo za spolupôsobenia anorganických alebo organických kyselín, vybratých zo skupiny, zahrnujúcej:

kyselinu sírovú,
kyselinu chlorovodíkovú,
kyselinu dusičnú,
kyselinu octovú a
kyselinu mravčiu,

ktoré sa pridávajú na dosiahnutie pH 6 až 7, potom sa vzniknutá suspenzia hydratovaného oxidu kremičitého oddelí od materských roztokov a po dokonalom premytí vodou sa vysuší.

2. Spôsob podľa bodu 1 vyznačený tým, že pri diskontinuálnom procese sa roztok kremičitanu sodného alebo draselného pridáva k roztoku amónnej soli.

3. Spôsob podľa bodu 1 vyznačený tým, že sa komponenty pridávajú a miešajú v kontinuálnom reaktore.