

(19) OFICIUL DE STAT
PENTRU INVENȚII ȘI MĂRCI
București

ROMANIA



(11) Nr. brevet: **109632 B1**
(51) Int.Cl.⁶ C 01 B 33/24

(12)

BREVET DE INVENTIE

Hotărârea de acordare a brevetului de invenție poate fi revocată
în termen de 6 luni de la data publicării

(21) Nr. cerere: **144523**

(22) Data de depozit: **22.03.90**

(30) Prioritate:

(41) Data publicării cererii:
BOPI nr.

(42) Data publicării hotărârii de acordare a brevetului:
28.04.95 BOPI nr. 4/95

(45) Data publicării brevetului:
BOPI nr.

(61) Perfecționare la brevet:
Nr.

(62) Divizată din cererea:
Nr.

(86) Cerere internațională PCT:
Nr.

(87) Publicare internațională:
Nr.

(56) Documente din stadiul tehnicii:
RO 62524, 93046, 94694, 94696

(71) Solicitant: Combinatul de Produse Sodice, Ocna Mureș, județul Alba, RO

(73) Titular: (71)

(72) Inventatori: Bălan Gabriela, Bicu Marius, Bicu Floare, RO

(54) Procedeu de fabricare a silicatlui de calciu, de tip α wollastonit

(57) Rezumat: Invenția se referă la un procedeu de fabricare a silicatlui de calciu, tip α wollastonit, din deșeuri din industria sodei, respectiv, din silicagel sub gabarit și leșie finală (soluție de CaCl_2). În prima fază, se prepară o soluție de silicat de sodiu din silicagel și sodă caustică, urmând apoi precipitarea hidrosilicatlui de calciu,

care se filtrează, se spală la liber de ioni Cl^- , apoi se usucă și se calcinează, rezultând α wollastonit. Invenția prezintă, pe lângă avantajul valorificării unor deșeuri, și avantajul obținerii unui produs ușor filtrabil, de o puritate ridicată.

Revendicări: 1

RO 109632 B1



Invenția de față se referă la un procedeu de fabricare a silicatului de calciu tip α wollastonit, utilizând deșeuri din industria sodei.

În prezent se cunosc procedee de fabricare a silicatului de calciu, prin calcinare la 1540°C a unui amestec de calcită și de nisip cuarțos într-un cuptor de topit sticlă sau de silicat de sodiu, dar cu o rezistență termică și chimică mai bună decât cuptoarele utilizate în industria sticlei sau silicatului.

În alte procedee cunoscute se folosește nisip cuarțos și carbonat de calciu rezidual rezultat de la fabricarea sodei caustice sau wollastonit natural.

Dezavantajul acestor procedee cunoscute constă în faptul că materiile prime trebuie să aibă o puritate avansată, deoarece și α wollastonitul care se obține trebuie să aibă o puritate de 99%. Puritya materiilor prime se obține greoi (în cazul nisipului cuarțos) sau este irealizabilă (în cazul cretei sau a calcarului măcinat) și este costisitoare.

Scopul prezentei invenții este valorificarea unor deșeuri din industria sodei, respectiv a silicagelului subgabarit și a leșiei finale (o soluție de clorură de calciu). Astfel se elimină dezavantajele, obținându-se mai ușor și ieftin un silicat de calciu de puritate înaltă.

Procedeu conform invenției permite realizarea scopului propus, prin aceea că se amestecă treptat, prin agitare continuă, silicagel sub gabarit, deșeu de la fabricarea silicagelului, având un conținut de 90% SiO_2 , cu o soluție de 50 g/l NaOH , la un raport molar final 2 NaOH : 1 SiO_2 , se filtrează sub vacuum, soluției adăugându-i-se la $50 \dots 70^{\circ}\text{C}$, sub agitare puternică, leșie finală, deșeu de la fabricarea sodei calcinate, cu conținut de $80 \dots 110 \text{ g/l CaCl}_2$, lucrând cu exces de CaCl_2 pentru a realiza un produs final cu modul $\text{SiO}_2 : \text{CaO} \approx 1$, se filtrează sub vacuum, se spală precipitatul până la eliminarea ionilor de clor, după care este tratat termic la 350°C timp de două ore și în final este calcinat două ore în două trepte, în condițiile uzuale, pentru obținerea de α wollastonit.

Invenția prezintă următoarele avantaje:

- valorifică două deșeuri din industria sodei: silicagelul subgabarit și leșia finală;
- urmând modul de lucru descris se

obține un produs ușor filtrabil;

- asigură produsului finit o puritate înaltă, fără a necesita faze suplimentare de purificare.

În continuare se dă un exemplu de realizare a invenției.

Pentru obținerea silicatului de calciu tip α wollastonit, utilizat în industria ceramicii fine, se folosește o soluție de silicat de sodiu și o soluție de clorură de calciu. Silicatul de sodiu se obține la rândul lui din silicagel subgabarit, deșeu de fabricație de la fabricarea silicagelului, prin tratare cu sodă caustică într-un raport molar 2 NaOH : 1 SiO_2 . Cea de-a doua materie primă, leșia finală, este deșeu de fabricație de la secția sodă calcinată din industria sodei.

Caracteristicile tehnice ale leșiei finale sunt:

$\text{CaCl}_2 \dots 80 \dots 110 \text{ g/l}$;

$\text{NaCl} \dots 40 \dots 60 \text{ g/l}$;

$d \dots 1,12 \text{ g/cm}^3$.

Pentru a asigura o puritate cât mai înaltă a produsului finit, materiile prime, respectiv soluția de silicat de sodiu și leșia finală, se filtrează înainte de a reacționa.

Silicatul de sodiu se obține în urma reacției de precipitare dintre silicatul de sodiu și leșia finală. Reacția se desfășoară rapid la o temperatură cuprinsă între 50 și 70°C . Se lucrează cu exces de CaCl_2 pentru a asigura conversia totală a silicatului, precum și pentru a realiza un produs cu modul ($\text{SiO}_2 \text{ \%}/\text{CaO \%} = 1,032$) cât mai apropiat de 1.

Ecuția reacției este următoarea:

$50 \dots 80^{\circ}\text{C}$

$\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} + \text{CaCl}_2$

$\text{Ca}(\text{H}_2\text{SiO}_4) + 2\text{NaCl} + 8\text{H}_2\text{O}$

Suspensia obținută conține hidrosilicat de calciu, care se filtrează. În continuare, turta se spală pe filtru până la liber de clor (Cl^-). Odată cu ionii de Cl^- se îndepărtează și ionii Na^+ , care se spală mai ușor decât clorul.

Precipitatul de hidrosilicat de calciu spălat se usucă înainte de calcinare. Calcinația se face în două trepte. În prima fază are loc trecerea hidrosilicatului de calciu în β wollastonit la 800°C după reacția:

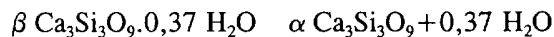
800°C

$3\text{Ca}(\text{H}_2\text{SiO}_4)$

$\beta \text{ Ca}_3\text{Si}_3\text{O}_9 \cdot 0,37 \text{ H}_2\text{O}$

În faza a doua β wollastonitul trece în α wollastonit la 1250°C.

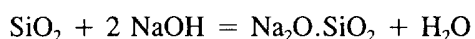
1250°C



Calcinarea se face în cuptoare speciale și durează circa 2 h.

În conformitate cu cele de mai sus, într-un pahar Berzelius, se introduc 490 ml leșie de NaOH de concentrație 500 g/l NaOH și 440 ml apă limpezită.

Se cântăresc 205 g silicagel subgabarit, provenit ca deșeu din instalația industrială de fabricare a silicagelului. Conținutul de SiO_2 a silicagelului este de 90%. Cantitatea respectivă de silicagel se adaugă treptat, sub agitare continuă, peste soluția de NaOH măsurată. Are loc reacția de formare a silicatlului de sodiu după reacția:



Silicatul astfel obținut se filtrează pe o pâlnie Büchner pentru a separa impuritățile mecanice $\text{Fe}(\text{OH})_3$ și $\text{Al}(\text{OH})_3$.

Silicatul se tratează cu o soluție de CaCl_2 (4 litri) de 85 g/l leșie finală, când precipită hidrosilicatul de calciu. Reacția are loc la o temperatură de 50 ... 70°C, prin agitare energetică. În continuare se face o filtrare a precipitatului alb obținut pe o pâlnie Büchner la un vacuum de circa 0,4 kgf/cm², viteza de filtrare fiind de 1950 kg/m²h.

Spălarea se face în continuare pe pâlnie până la liber de ioni Cl^- . Astfel se vor spăla și celelalte impurități (ionii Na^+ , excesul de CaCl_2 sau SiO_2 nereacționat).

Precipitatul de hidrosilicat de calciu spălat este introdus într-un cuptor și tratat termic la 350°C, timp de 2 h pentru îndepărtarea unei părți din umiditatea conținută. Urmează apoi calcinarea la 1250°C, timp de 2 h, a hidrosilicatlului de calciu uscat, pentru obținerea α wollastonitului.

Revendicare

Procedeu de fabricare a silicatlului de calciu de tip α wollastonit, caracterizat prin aceea că se amestecă treptat, prin agitare continuă, silicagel subgabarit deșeu de la fabricarea silicagelului, având un conținut de 90% SiO_2 , cu o soluție de 500 g/l apă NaOH, la un raport molar final 2 NaOH : 1 SiO_2 , se filtrează sub vacuum, soluției adăugându-i-se la 50 ... 70°C, sub agitare puternică, leșie finală, deșeu de la fabricarea sodei calcinate, cu conținut de 80 ... 110 g/l CaCl_2 , lucrând cu exces de CaCl_2 pentru a realiza un produs final cu modul $\text{SiO}_2 : \text{CaO} \approx 1$, se filtrează sub vacuum, se spală precipitatul până la eliminarea ionilor de clor, după care este tratat termic la 350°C, timp de două ore și, în final, este calcinat două ore în două trepte, în condițiile uzuale pentru obținerea de α wollastonit.

Președintele comisiei de examinare: **chim. Ștefan Rodica**

Examinator: **chim. Iliescu Octavian**

