



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

196619

(11)

(B1)

(51) Int. Cl.³
CO 1 B 33/12

(22) Přihlášeno 14 07 76
(21) (PV 4663-76)

(40) Zveřejněno 31 07 79

(45) Vydáno 30 05 82

(75)

Autor vynálezu

HAVLÍČEK JAN, ing., ÚSTÍ NAD LABEM, FIALA PETR, ing., HRÁDEK NAD
NISOU a LANDA MIROSLAV, ing., ÚSTÍ NAD LABEM

(54) Způsob přípravy stabilního solu kysličníku křemičitého

1

Vynález se týká způsobu přípravy solu kysličníku křemičitého s velikostí částic pod 10 nm.

Pro výrobu koloidních roztoků kysličníku křemičitého (solů SiO_2) s částicemi, jejichž střední průměr nepřevyšuje hodnotu 10 nm, byly navrženy postupy, které jsou většinou modifikacemi postupů pro výrobu solů SiO_2 s částicemi většími než 10 nm.

Zpravidla se vychází ze zředěného, kyselého solu SiO_2 , připraveného z křemičitanu alkalického kovu pomocí silně kyselého katexu. Kyselý zředěný sol se například dále alkalizuje na pH 7 až 10,5, pak se rozdělí na dvě části, které se ohřívají na stejnou teplotu 50 až 150 °C, přičemž odpařená voda z jedné části se nahrazuje solem z druhé tak, aby objem první části byl konstantní. Je výhodné odpařovat za sníženého tlaku a teploty 85 °C. Podle jiného způsobu se zředěný kyselý sol s koncentrací SiO_2 4 až 8 hmot. % alkalizuje a pak se za vakua z této směsi odpařuje voda za současného přidávání kyselého zředěného solu tak, aby objem reakční směsi byl konstantní. Rovněž je znám způsob, podle kterého se zředěný kyselý sol přidává ke zředěnému roztoku alkalického křemičitanu během 4 až 8 hodin, přičemž ne více než 25 hmot. % solu se přidá během několika hodinových periody, ale nejméně 25 % se přidá když je teplota v rozsahu 25 až 50 °C, nejméně 7 až 30 % při 50 až 90 °C a zbytek při 70 až 100 °C. Poslední fáze je koncentrování solu odpa-

řením vody až na koncentraci 19 až 36 hmot. % SiO_2 .

Vzhledem k vysokým poměrům $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ (50 až 60) v reakční směsi je nutno u dosud známých postupů používat při odpařování vakuové odparky, aby měl produkt velikost částic pod 10 nm. Při použití atmosférického tlaku by velikost částic narůstala nad požadované rozmezí. Postupy, které nepotřebují vakuovou odparku, jsou nevýhodné v tom, že se při nich přidává velké množství kyselého solu za nízkých teplot, což zhoršuje stabilitu produktu a je zapotřebí pečlivé regulace. Navíc je nutno používat objemově velkého zařízení pro odpařování přebytečné vody, což se provádí až v závěru procesu. Nyní bylo zjištěno, že stabilní vodní sol SiO_2 lze vyrobit podstatně jednodušším způsobem podle předkládaného vynálezu. Předmětem vynálezu je způsob přípravy stabilního solu kysličníku křemičitého s velikostí částic 5 až 10 nm, vyznačující se tím, že se vodní sklo zředí na koncentraci 3 až 8 hmot. % SiO_2 , zfiltruje, dealkalizuje katexem v H^+ cyklu, zpětně alkalizuje na hmotový poměr $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} = 20$ až 40, rozdělí na dvě části, jedna část o velikosti rovné užitečnému objemu odpařovacího zařízení se uvede do varu za atmosférického tlaku a druhou část, s výhodou předehřátou na 60 až 90 °C se doplňuje odpařená voda na konstantní objem reakční směsi rychlostí 0,5 až 2 vyjádřeno jako poměr hmoty SiO_2 ve zředěném solu : hmotě SiO_2 v násadě za

hodinu a po smíchání veškerého zpracovávaného alkalizovaného solu se upraví poměr $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ na hodnotu vyšší jako 45 dealkalizací části zahuštěného a ochlazeného solu nebo přidávkem kyselého zředěného solu SiO_2 s výhodou přede- hřátého na teplotu 5 až 90 °C, do zahušťovaného solu při konstantním objemu reakční směsi.

Podstata způsobu podle vynálezu spočívá v tom, že se připraví nejdříve sol s menším hmotovým poměrem $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$, který se nakonec upraví na větší.

Výhodnost způsobu podle vynálezu spočívá zejména v jednoduchosti aparaturního zařízení – není zapotřebí vakuové odparky, nároky na regulaci jsou nízké, velikost zahušťovacího zařízení je přiměřená. Produkt se vyznačuje vysokou stabilitou. V provozním měřítku lze dosáhnout koncentrace hotového solu až 30 % hmot. SiO_2 .

Nejdříve se vyrobí zředěný kyselý sol SiO_2 , například dealkalizací zředěného roztoku alkalického křemičitanu katexem v H^+ formě tak, aby koncentrace SiO_2 byla 3 až 8 hmot. % a hmotový poměr $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ větší než 400. Tento zředěný kyselý sol se za míchání alkalizuje zpětně přidávkem alkálie, nejlépe alkalického křemičitanu nebo hydroxidu alkalického kovu tak, aby hmotový poměr $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ upraveného roztoku zředěného solu byl 20 : 1 až 40 : 1, nejlépe 25 : 1 až 35 : 1. Část upraveného zředěného solu se použije jako násada do odpařovacího zařízení. Násada se uvede do varu a dává se do ní zbytek upraveného zředěného solu tak, aby objem reakční směsi v odpařovacím zařízení byl konstantní. Dávkovaný sol se s výhodou přede- hřívá, nejlépe v průtokovém ohříváči s dobou zdržky 0,1 až 1 hodina na teplotu 60 až 90 °C. Po nadávkování veškerého upraveného solu se reakční směs v odpařovacím zařízení ochladí na pokojovou teplotu a poměr $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ takto vyrobeného solu se upraví na vyšší, tj. 45 a více tak, že část solu se dealkalizuje pomocí silně kyselého katexu v H^+ formě a pak smíchá za intenzivního míchání s druhou částí. Poměr $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ v reakční směsi lze podle předkládaného vynálezu zvýšit i tak, že po nadávkování veškerého upraveného solu se k reakční směsi za varu přidává kyselý zředěný sol s koncentrací $\text{SiO}_2 = 3$ až 6 hmot. %, s výhodou při malé rychlosti odpařování.

Pro výrobu solu je vhodný roztok křemičitanu sodného (vodní sklo) s hmotovým poměrem $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} = 2 : 1$ až $4 : 1$, nejlépe $3 : 1$ až $3,5 : 1$, který se před dealkalizací ředí a filtruje na filtru s pomocnou filtrační přepážkou vytvořenou náplavem například křemelinové hmoty, drceného azbestu, mikromletého vápence.

Dealkalizaci čirého, zředěného roztoku vodního skla je možno provádět například v koloně na vrstvě silně kyselého katexu v H^+ formě. Vyrobený kyselý roztok kyseliny křemičité obsahuje částice SiO_2 , které jsou velmi aktivní. Před zahušťováním je vhodné tuto aktivitu snížit, například ohřevem zředěného solu na teplotu větší než 60 °C. Při ohřevu na teplotu 60 až 90 °C dochází částečně k tvorbě zárodků, takže při zahušťování nedochází k neúměrnému narůstání částic SiO_2 v odpařovacím zařízení, ale vznikají částice nové. Narůstání

částic je pak omezeno hlavně vysokým obsahem alkálie. Důležitým faktorem, který ovlivňuje velikost částic je i rychlost odpařování, tj. rychlost, s jakou se přivádí do odpařovacího zařízení zředěný sol. Malá rychlost odpařování vede k větším částicím SiO_2 v zahuštěném solu. Velká rychlost odpařování vede k tvorbě velkého množství zárodků, dochází jen k malému nárůstu částic a produkt je nestabilní. Doporučená počáteční rychlost dávkování zředěného solu, vyjádřená jako poměr hmoty SiO_2 ve zředěném solu ku hmotě SiO_2 v násadě za hodinu je 0,5 až 2, nejlépe 1 až 1,5.

Soly vyrobené způsobem podle tohoto vynálezu jsou vhodné zvláště jako žáruvzdorné pojivo různých keramických materiálů, zejména pak jako pojivo pro formy na přesné odlévání kovů, dále jako pojivo žáruvzdorných nátěrů, ohnivzdorných vláken, v textilním průmyslu je možno použít těchto solů jako protišpinivé úpravy koberců, při výrobě pěnové gumy se mohou použít jako přísada pro zvýšení pevnosti, mohou sloužit jako surovina pro výrobu nosičů katalyzátorů.

Příklad 1

Roztok vodního skla s koncentrací 27,45 hmot. procenta SiO_2 a 8 hmot. % Na_2O byl zředěn vodou tak, aby obsahoval 3,5 hmot. % SiO_2 a pak byl zfiltrován na nuči opatřené bavlněnou plachetkou a pomocnou filtrační přepážkou vytvořenou náplavem filtračního perlitu. Čirý, zředěný roztok vodního skla byl dealkalizován průchodem přes vrstvu silně kyselého katexu OSTION – KS v H^+ formě. Získal se zředěný kyselý sol SiO_2 s 3,32 hmot. % SiO_2 a 0,0039 hmot. % Na_2O . Tento kyselý sol SiO_2 v množství 15,53 kg byl za míchání alkalizován zpětně přidávkem 0,29 kg vodního skla o složení 27,45 hmot. % SiO_2 a 8 hmot. % Na_2O . Takto alkalizovaný sol obsahoval 3,74 hmot. % SiO_2 a 0,145 hmot. % Na_2O . Tomuto složení odpovídá hmotový poměr $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} = 25,8$. Část alkalizovaného solu v množství 2,91 kg byla použita jako násada do odpařovacího zařízení, kterým byl skleněný reaktor s nerezovým topným hadem a míchadlem. Násada byla uvedena za míchání k varu a na bodu varu byla za atmosférického tlaku udržována 3,17 hodiny. Odpařené množství vody bylo plynule doplňováno 12,9 kg alkalizovaného zředěného solu, který se přede- hříval v průtokovém ohříváči na střední teplotu 66,5 °C, maximální teplotu 84 °C. Doba ohřevu byla 0,59 hodiny, rychlost dávkování 4,07 kg/hodinu, čemuž odpovídá počáteční rychlost dávkování 1,4 vyjádřená v kg SiO_2 zředěného solu/kg SiO_2 násady za hodinu. Produktem zahušťování byl sol SiO_2 s 18,25 hmot. % SiO_2 a 0,7 hmot. % Na_2O , tj. s hmotovým poměrem $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} = 26,1$. Střední průměr částic vypočtený ze specifického povrchu byl 5,7 nm, viskozita solu 0,0032 Pa. Jedna část takto připraveného solu, vypočtena na základě jednoduché hmotové bilance byla dealkalizována na silně kyselém katexu v H^+ formě a smíchána s druhou částí za míchání. Produktem byl sol SiO_2 obsahující 18,7 hmot. % SiO_2 a 0,41 hmot. % Na_2O , tj. s hmotovým poměrem $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} = 46$, středním průměrem částic 6,7 nm a viskozitou 0,0033 Pa.

Příklad 2

Roztok vodního skla s koncentrací SiO_2 24,6 hmot. % a 7,38 hmot. % Na_2O byl zředěn vodou tak, aby obsahoval 3,7 hmot. % SiO_2 a pak byl filtrován na nuči opatřené bavlněnou plachetkou a pomocnou filtrační přepážkou tvořenou náplavem filtračního perlitu. Čirý zředěný roztok vodního skla byl dealkalizován průchodem přes vrstvu silně kyselého katexu OSTION – KS v H^+ formě. Získal se zředěný kyselý sol SiO_2 obsahující 3,59 hmot. % SiO_2 a 0,0037 hmot. % Na_2O . Tento kyselý sol v množství 12,83 kg byl za míchání alkalizován přidávkou 0,24 kg vodního skla s obsahem SiO_2 24,6 hmot. % a 7,38 hmot. % Na_2O . Hmotový poměr $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ byl 31,7. Část alkalizovaného solu v množství 2,924 kg byla použita jako násada do odpařovacího zařízení tvořeného skleněným reaktorem s nerezovým topným hadem a míchadlem. Násada byla za míchání uvedena k varu a za atmosférického tlaku udržována ve varu 3,83 hodiny. Odpařovaná voda byla plynule doplňována přidáváním 10,15 kg alkalizovaného zředěného solu, který se předehříval v průtokovém ohřívači na střední teplotu 86 °C. Doba ohřevu byla 0,92 hodin, rychlost dávkování 2,65 kg/hodinu, čemuž odpovídala počáteční rychlost dávkování 0,91 vyjádřená kg SiO_2 zředěného solu na kg SiO_2 v násadě za hodinu. Po nadávkování veškerého alkalizovaného zředěného solu bylo dále dávkováno 9,69 kg kyselého zředěného solu SiO_2 , který obsahoval 3,62 hmot. % SiO_2 . Rychlost dávkování byla 2,64 kg za hodinu. Tento sol byl předehříván na střední teplotu 77 °C v průtokovém ohřívači s dobou zá-

drže 0,45 hodiny. Produktem zahušťování byl sol SiO_2 obsahující 24,5 hmot. % SiO_2 a 0,445 hmot. % Na_2O , tj. s hmotovým poměrem $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} = 55$. Střední průměr částic SiO_2 vypočtený ze specifického povrchu byl 7,4 nm, viskozita solu byla 0,0041 Pa.

Příklad 3

Postupem uvedeným v příkladu 2 byl připraven zředěný alkalizovaný sol SiO_2 s tím rozdílem, že vodní sklo bylo naředěno na 3,45 hmot. % SiO_2 a získaný kyselý sol byl alkalizován tak, že hmotový poměr $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ byl 31,5; obsah SiO_2 byl 3,97 hmot. %, Na_2O 0,126 hmot. %. Část alkalizovaného solu v množství 3,54 kg byla použita jako násada do odpařovacího zařízení. Násada byla za míchání uvedena k varu a na bodu varu za atmosférického tlaku udržována 4,58 hodiny. Odpařené množství vody bylo plynule doplňováno 14,61 kg alkalizovaného zředěného solu, který se předehříval v průtokovém ohřívači na střední teplotu 66 °C s dobou zádrže 0,75 hodiny. Po nadávkování alkalizovaného solu bylo dále za varu reakční směsi po dobu 5,77 hodiny dávkováno 13,32 kg kyselého zředěného solu, který obsahoval 3,23 hmot. % SiO_2 a 0,0039 hmot. % Na_2O a byl předehříván v průtokovém ohřívači s dobou zádrže 1,04 hodiny na střední teplotu 59 °C. Produktem zahušťování byl sol SiO_2 s 30,3 hmot. % SiO_2 , 0,447 hmot. % Na_2O , tj. s hmotovým poměrem $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} = 61$. Střední průměr částic SiO_2 vypočtený ze specifického povrchu byl 7,2 nm, viskozita solu 0,050 Pa.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob přípravy stabilního solu kysličníku křemičitého s velikostí částic 5 až 10 nm, vyznačující se tím, že se vodní sklo zředí na koncentraci 3 až 8 hmot. % SiO_2 , zfiltruje, dealkalizuje katexem v H^+ cyklu, zpětně alkalizuje na hmotový poměr $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} = 20$ až 40, rozdělí na dvě části, jedna část o velikosti rovné užitečnému objemu odpařovacího zařízení se uvede k varu za atmosférického tlaku a druhou částí, s výhodou předehřátou na 60 až 90 °C se doplňuje odpařená voda

na konstantní objem reakční směsi rychlostí 0,5 až 2 vyjádřeno jako poměr hmoty SiO_2 ve zředěném solu : hmotě SiO_2 v násadě za hodinu a po smíchání veškerého zpracovávaného alkalizovaného solu se upraví poměr $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ na hodnotu vyšší než 45 dealkalizací části zahuštěného a ochlazeného solu nebo přidávkou kyselého zředěného solu SiO_2 s výhodou předehřátého na teplotu 50 až 90 °C, do zahušťovaného solu při konstantním objemu reakční směsi.