



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

200190

(11)

(B2)

(51) Int. Cl.³
C 03 C 15/02

(22) Přihlášeno 01 07 76

(21) (PV 4357-76)

(32) (31) (33) Právo přednosti od 02 07 75
(P 25 29 545.8)

Německá spolková republika

(40) Zveřejněno 30 11 79

(45) Vydáno 15 07 83

(72)

Autor vynálezu

PORCHAM WOLFGANG dr., HALL (Rakousko)

(73)

Majitel patentu

D. SWAROVSKI & CO. GLASSCHEIFEREI, WATTENS (Rakousko)

(54) Způsob zpracování kalů obsahujících fluor, odpadajících při leštění olovnatého skla kyselinami, na zásaditý uhličitán olovnatý

1

Vynález se týká způsobu zpracování kalů obsahujících fluor, které odpadají při leštění olovnatého skla v kyselinách, na bazický uhličitán olovnatý.

Předměty z olovnatého skla se zpracovávají za účelem povrchového zušlechťení a částečně také k dosažení žádaných rozměrů v těsných tolerančních mezích známým způsobem směsí kyseliny fluorovodíkové a kyseliny sírové. Přitom vzniká v lešticí kyselině kal.

Tento kal se musí průběžně z kyseliny odstraňovat, protože jinak by mohl pokrýt řadu míst skleněného tělesa a zabránit tak účinku kyseliny. Tím se způsobí nerovnoměrný odběr skla, tzv. lešticí chyba.

Je známa řada způsobů a zařízení k oddělování kalu od kyseliny. Poukazuje se například na DOS č. 2 011 964 a 2 160 314 a DAS č. 1 920 009 a 2 162 815.

V uvedených spisech je sice popsáno oddělování kalu od kyseliny, avšak tyto spisy neobsahují žádné provedení pro to, co se může dělat s kalem odpadajícím ve větších množstvích.

Deponování kalu je vzhledem k vysokému obsahu kyseliny velmi problematické. Také po případě provedení neutralizace kalu nepřichází v úvahu bezpečné odloužení, protože v kalu obsažené rozpuštěné soli olova

2

se mohou dostat do vody a tím zvýšit zdroje nebezpečí pro lidi a zvířata.

Vynález řeší způsob zpracování kalu odpadajícího při leštění olovnatého skla kyselinami, kterým je možné odstranit uvedené nebezpečí znečišťování okolí a tento kal zpracovat na hospodářsky a technicky hodnotné produkty.

Je známa řada způsobů, které se týkají reakce sloučenin rozkládání přírodních olovnatých rud k získání sloučenin olova. Při tomto způsobu se ruda převede roztokem obsahujícím kyselinu sírovou na síran olovnatý a potom dále zpracuje na uhličitán olovnatý.

Z německého patentového spisu č. 886 301 je známý způsob výroby uhličitanu bohatého na olovo z látek obsahujících síran olovnatý, při kterém se olovo sráží uhličitánem sodným.

V německém patentovém spise č. 936 506 je popsán způsob získávání čistého uhličitanu olovnatého z odpadních látek obsahujících olovo.

Konečně je v německém patentovém spisu č. 940 291 popsán způsob výroby čistého meziproductu nebo konečného productu obsahujícího olovo, při kterém se uhličitán olovnatý rozpustí v kyselinách, například v kyselině dusičné, aby se odstranily nečistoty.

Látkám, které se zpracovávají uvedenými známými způsoby, je společné jedno, že totiž neobsahují ani fluoridy ani fluorosilikáty. Leštící kal z opracování olovnatého skla má naproti tomu vedle síranu olovnatého vysoký podíl, asi 20 až 60 % hmotnostních hexafluorokřemičitanu alkalického kovu, odpovídající obsahu fluoru 12 až 36 % hmotnostních. Z toho důvodu nejsou známe způsoby ke zpracování kalu z leštění vhodné. Známými pracovními způsoby se dají nanejvýš získat produkty, a to pouze při krajně neuspokojivém průběhu způsobu, které jsou značně znečištěny fluoridy a kyselinou křemičitou, a proto nejsou technicky použitelné.

Nyní byl nalezen způsob, kterým lze leptající a toxický kal velmi hospodárným způsobem zpracovat na technicky a hospodárně hodnotný produkt, totiž zásaditý uhličitán olovnatý. Tento zásaditý uhličitán olovnatý se hodí především k částečnému nebo úplnému nahrazení minia při výrobě olovatého skla. Může se dále známým způsobem zpracovat na konečné produkty obsahující olovo, jako acetát olovnatý, kysličník olovnatý a minium.

Předmětem vynálezu je způsob zpracování kalu obsahujícího fluor, odpadajícího při leštění olovnatého skla kyselinami, na zásaditý uhličitán olovnatý, jehož podstata spočívá v tom, že se kal oddělený od leštící kyseliny nechá reagovat s vodným roztokem uhličitánu alkalického kovu a roztok se filtruje, potom se zbytek rozpustí v kyselině dusičné a přidáním iontů alkalického kovu při pH pod 4 se vysrážejí fluoridy jako hexafluorokřemičitan, a alkalických kovů sraženina se odfiltruje a nastavením hodnoty pH nad 6,5 přidávkou uhličitánu alkalického kovu k roztoku se vysráží zásaditý uhličitán olovnatý.

S výhodou se kal oddělený od kyseliny před reakcí s vodným roztokem uhličitánu alkalického kovu promyje vodou a filtruje. Tím se odstraní kyselina obsažená v kalu a sníží spotřeba uhličitánu alkalického kovu při následující reakci.

Dále je výhodné zbytek získaný po reakci s vodným roztokem uhličitánu alkalického kovu před rozpuštěním v kyselině dusičné promýt vodou a filtrovat, aby se tím snížil obsah fluoridu.

Do zbytku rozpuštěného v kyselině dusičné se přidá k vysrážení hexafluorokřemičitanu alkalického kovu s výhodou dodatečně k iontům alkalického kovu kyselina křemičitá.

Výhodou způsobu podle vynálezu je, že řeší problém znečišťování okolí kalem odpadajícím při leštění olovnatého skla kyselinami dále i možnost z tohoto leptajícího a toxického odpadu vyrobit hospodárným způsobem hodnotné výrobky.

Složení kalu odpadajícího při leštění kyselinami závisí na složení olovnatého skla. Hlavními složkami jsou síran olovnatý a he-

xafluorokřemičitan alkalického kovu. Vedle toho může kal obsahovat ještě síran barnatý a vápenatý, a také v případě olovnatých skel obsahujících velké množství kyseliny borité také malé množství tetrafluoroboritanu draselného. Složení kalů může ležet v těchto rozmezích:

Složení kalu (hmotnostní %)

PbSO ₄ — síran olovnatý	17 až 70
K ₂ SiF ₆ — hexafluorokřemičitan draselný	20 až 50
Na ₂ SiF ₆ — hexafluorokřemičitan sodný	10 až 25
BaSO ₄ — síran barnatý	0 až 10
CaSO ₄ — síran vápenatý	0 až 3
KBF ₄ — fluoroboritan draselný	0 až 3

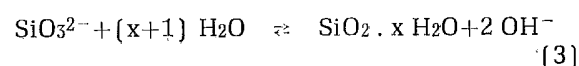
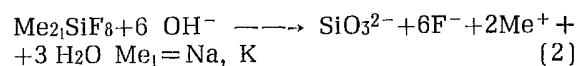
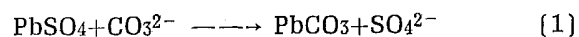
Obvykle obsahují kaly 40 až 50 hmotnostních % síranu olovnatého PbSO₄ 30 až 38 hmotnostních % hexafluorokřemičitanu draselného K₂SiF₆ a 16 až 20 hmotnostních % hexafluorokřemičitanu sodného Na₂SiF₆.

Největší technický význam má leštění olovnatého křišťálu (hodnotné užitkové a osvětlovací sklo, obsah kysličníku olovnatého PbO nejméně 24 hmotnostních %) a vysoký olovnatý křišťál (velmi cenné užitkové a osvětlovací sklo, obsah kysličníku olovnatého PbO nejméně 30 hmotnostních procent).

Typický příklad kalu z leštění vysokého olovnatého křišťálu je kal tohoto složení:

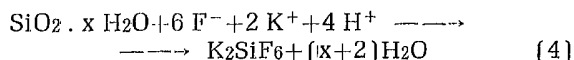
PbSO ₄ — síran olovnatý	46,2 hmotn. %
K ₂ SiF ₆ — hexafluorokřemičitan draselný	34,8 hmotn. %
Na ₂ SiF ₆ — hexafluorokřemičitan sodný	18,6 hmotn. %
hustota kalu:	3680 kg/m ³
barva:	bílá

U způsobu podle vynálezu se kal oddělený od kyseliny nejprve suspenduje do roztoku uhličitánu alkalického kovu. Přitom se síran olovnatý přemění na uhličitán olovnatý a hexafluorokřemičitan hydrolyzuje podle schématu:



Po ukončení reakce se suspenze odfiltruje a získá zbytek, který sestává z uhličitanu olovnatého, fluoridu alkalického kovu a kyseliny křemičité vedle adsorbovaných fluoridů a síranů.

Získaný zbytek se rozpustí v kyselině dusičné. Přídavkem iontů alkalických kovů, například draselných se může nyní fluorid a kyselina křemičitá společně vysrážet z roztoku kyseliny dusičné ve formě těžko rozpustných hexafluorokřemičitanů alkalických kovů:



Hexafluorokřemičitan y alkalických kovů se odfiltrují. Filtrát je v podstatě roztok dusičnanu olovnatého v kyselině dusičné.

Přídavkem uhličitanu sodného až do hodnoty pH nad 6,5 se ze získaného roztoku dusičnanu olovnatého vysráží zásaditý uhličitan olovnatý. Tento se odfiltruje, promyje a suší.

V dalším je způsob podle vynálezu blíže objasněn.

Kal po leštění se oddělí od lešticí kyseliny vhodným oddělovacím zařízením, například kalolisem. Lešticí kyselina obvykle sestává ze směsi kyseliny sírové, fluorovodíkové a vody. K oddělení kalu od lešticí kyseliny se mohou použít způsoby a zařízení popsané ve shora uvedených spisech. Části zařízení, například kalolisu, přicházející do styku s lešticí kyselinou jsou vyrobeny s výhodou z materiálu odolného vůči korozi, jako jsou například plastické hmoty, například polypropylen. Lešticí kyselina zbavená kalu se znovu přivádí k leštění. Kal se zpracuje na zásaditý uhličitan olovnatý, který se popřípadě může převést na jiné produkty obsahující olovo.

Oddělený kal je výhodné promýt vodou a znovu filtrovat, aby se odstranila kyselina. Tím se sníží spotřeba alkalického uhličitanu při následující reakci.

Kal se důkladně promísí ve vhodném zařízení s alkalickým uhličitanem a vodou. Jako alkalického uhličitanu se s výhodou používá uhličitan sodného, protože je nejlevnější. Vhodným zařízením je například kotel s míchadlem odolný proti korozi. Má-li se konečně získaný zásaditý uhličitan olovnatý použít k výrobě skla, je žádoucí obzvláště nízký obsah železa v produktu. Jako materiálu pro míchací kotel nebo jeho vložení se používají materiály odolné proti korozi prostě železa, například plastické hmoty, jako polypropylen.

Poměr směsi kalu k vodě činí 1:25 až 1:2,5, s výhodou kolem 1:5 hmotnostních dílů. Přidané množství uhličitanu sodného se volí tak, že se po ukončení reakce nastaví hodnota pH mezi 7,5 a 12,0, s výhodou mezi 8,0 a 9,0. Reakční teplota není kritická a může ležet mezi teplotou místnosti a teplotou varu. Vyšší teplota však reakci urychlí.

Reakce je ukončena podle teploty a intenzity promísení po půl až třech hodinách.

Potom se oddělí pevná fáze od kapalné ve vhodném zařízení, například kalolisu, jak bylo popsáno výše. Zbytek se potom s výhodou promyje vodou za účelem dalšího snížení obsahu fluoridu a filtruje. Toto promývání však může odpadnout.

Takto získaný zbytek se potom suspenduje ve vodě ve vhodném zařízení, například kotli s míchadlem, jak bylo shora popsáno. Ke zbytku se obvykle přidává voda v poměru 1:15 až 1:2,5 hmotnostních dílů. Za míchání se přidává pomalu kyselina dusičná až se hodnota pH nastaví pod 4, s výhodou mezi 0 a 3, zvláště 1. Přitom se směs ohřeje podle teploty a množství přidané vody případně až na teplotu varu.

K horkému roztoku se přidávají ionty alkalických kovů. S výhodou se přidává na 100 kilogramů zbytku 3 až 25 kg dusičnanu draselného nebo 2 až 17 kg uhličitanu draselného. Při použití uhličitanu draselného je třeba dbát, aby hodnota pH suspenze nebyla větší než 4, s výhodou 2. Popřípadě se musí ještě přidat kyselina dusičná.

Aby se pokud možno odstranily fluoridové ionty, přidává se do horké suspenze s výhodou ještě 1 až 10 kg kyseliny křemičité na 100 kg zbytku, například ve formě jemné křemenné moučky, jaké se používá k výrobě skla.

Vsázka se potom za míchání ochladí na teplotu místnosti a pevná fáze se oddělí od kapalné ve vhodném zařízení, například kalolisu, jak bylo výše popsáno. Získaná kapalná fáze je roztok dusičnanu olovnatého v kyselině dusičné s obsahem fluoridu menším než 0,08 hmotnostních %, jestliže bylo filtrováno při nižší teplotě, rovné 20 °C.

Použije-li se místo dražší draselné soli sodná sůl (2,5 kg až 21 kg dusičnanu sodného nebo 1,5 až 13 kg uhličitanu sodného), získá se roztok dusičnanu olovnatého s obsahem fluoridu menším než 0,4 hmotnostního %, když bylo filtrováno při nižší teplotě, rovné 20 °C. Zásaditý uhličitan olovnatý který se získá jako konečný produkt, má při použití sodných solí o něco vyšší obsah fluoridů než při použití draselných solí.

Ze získaného roztoku se potom vysráží zásaditý uhličitan olovnatý ve vhodném zařízení, například kotli s míchadlem, jak bylo výše popsáno, přidáváním uhličitanu, alkalického kovu, s výhodou uhličitanu sodného, až do hodnoty pH vyšší než 6,5. Tento se potom ve vhodném zařízení, například kalolisu, oddělí a promyje vodou.

Potom se produkt suší, například v obvyklé sušicí peci, při teplotě 120 až 150 °C.

Způsobem podle vynálezu se získá zásaditý uhličitan olovnatý těchto vlastností:

barva: bílá

hustota: vyšší než 6,0 · 10³ kg/m³

kysličník olovnatý PbO: více než 80 hmotn. procent

fluor F: méně než 0,15 hmotn. %

Produkt se hodí především k přímému použití při výrobě olovnatého skla k částečnému nebo úplnému nahrazení minia. Zkušební tavby, u nichž bylo všechno minium nahrazeno zásaditým uhličitánem, byly bezvadné kvality. Zásaditý uhličitán olovnatý se může dále o sobě známým způsobem převést na jiné produkty obsahující olovo, jako je acetát olovnatý, kysličník olovnatý, kyanamid olovnatý aj.

Způsobem podle vynálezu se neřeší pouze problém znečišťování okolí kalem odpadajícím při leštění olovnatého skla kyselinami, ale je i možnost z tohoto leptajícího a toxického odpadu vyrobit hospodárným způsobem hodnotné produkty.

Vynález je dále blíže objasněn na příkladu provedení:

Příklad

140 kg kalu z leštění olovnatého křišťálu obsahujícího 46,2 hmotn. % síranu olovnatého PbSO_4 , 34,8 hmotn. % hexafluorokřemičitanu draselného K_2SiF_6 a 18,6 hmotn. % hexafluorokřemičitanu sodného Na_2SiF_6 bylo suspendováno do 700 litrů vody při 70 °C v kotli s míchadlem vyloženém polypropy-

lenem o obsahu 1000 litrů a bylo přidáno 119 kg uhličitánu sodného. Násada byla 1 hodinu míchána. Potom byla nastavena hodnota pH na 8,6 a teplota na 35 °C. Pevná fáze byla odfiltrována v kalolisu, jehož části, které přicházely do styku s produktem, byly zhotoveny z polypropylenu.

Pevná fáze byla zase převedena do míchacího kotle a suspendována v 500 litrech studené vody. Za míchání bylo přidáno 40 litrů kyseliny dusičné o hustotě $1,40 \cdot 10^3 \text{ kg/m}^3$, křemenná moučka a 9 kg uhličitánu draselného. Po asi 1hodinovém míchání byla násada ochlazená na teplotu místnosti a nastavena hodnota pH na 2. Pevná fáze byla odfiltrována na kalolisu a kapalná fáze zpět načerpána do kotle.

Do kapalně fáze bylo za míchání přidáno 14 kg uhličitánu sodného a hodnota pH nastavena na 7,4. Vysrážený zásaditý uhličitán olovnatý byl odfiltrován na kalolisu, promyt a sušen při teplotě 130 °C.

Při výtěžku 54,6 kg byl získán bílý zásaditý uhličitán olovnatý o hustotě $6,1 \cdot 10^3 \text{ kg/m}^3$. Obsah kysličníku olovnatého PbO činil 83,8 hmotn. %, t.j. 90 % teorie. Obsah fluoru činil pouze 0,1 hmotn. %.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob zpracování kalů obsahujících fluor, odpadajících při leštění olovnatého skla kyselinami, na zásaditý uhličitán olovnatý, vyznačený tím, že se kal oddělený od lešticí kyseliny nechá reagovat s vodným roztokem uhličitánu alkalického kovu a roztok se filtruje, potom se zbytek rozpustí v kyselině dusičné a přidáním iontů alkalického kovu při pH pod 4 se vysrážejí fluoridy jako hexafluorokřemičitany alkalických kovů, sraženina se odfiltruje a nastavením hodnoty pH nad 6,5 přidavkem uhličitánu

alkalického kovu k roztoku se vysráží zásaditý uhličitán olovnatý.

2. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že se kal oddělený od lešticí kyseliny před reakcí s vodným roztokem uhličitánu alkalického kovu promyje vodou a filtruje.

3. Způsob podle bodů 1 až 3, vyznačený tím, že se zbytek před rozpuštěním v kyselině dusičné promyje vodou a filtruje se.

4. Způsob podle jednoho z bodů 1 až 3, vyznačený tím, že se ke zbytku roztuštěnému v kyselině dusičné přidavně k iontům alkalického kovu přidá kyselina křemičitá.