

**POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA**



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

O P I S P A T E N T O W Y

PATENTU TYMCZASOWEGO

75953

Patent tymczasowy dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 21.08.1972 (P. 157369)

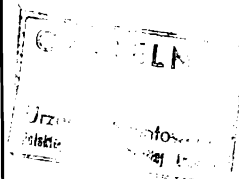
Pierwszeństwo _____

Zgłoszenie ogłoszono: 30.05.1973

Opis patentowy opublikowano: **17.04.1975**

Kl. 22f,1/28

MKP C09c 1/28



Twórcy wynalazku: Aurelia Woźnicka, Anna Szwedowska, Wiesław Widerski, Marian Makulec

Uprawniony z patentu tymczasowego: Zakłady Chemiczne „Rudniki”,
Rudniki k. Częstochowy (Polska)

Sposób wytwarzania aktywnych napełniaczy krzemionkowych i krzemianowo-glinowo-sodowych w zamkniętych cyklach obiegu roztworu strącającego

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania aktywnych napełniaczy krzemionkowych, zwanych również napełniaczami jasnymi, i stosowanych jako dodatki wzmacniające do wyrobów gumowych i z innych tworzyw.

Znany sposób otrzymywania napełniaczy krzemionkowych polega na wytrącaniu krzemionki z wodnego roztworu krzemianu sodowego za pomocą kwasu siarkowego.

Inny znany sposób polega na wprowadzaniu rozcieńczonego wodnego roztworu krzemianu sodowego i kwasu mineralnego do roztworu elektrolitów takich jak: chlorki wapnia, sodu, amonu, siarczanu amonu i innych.

Napełniacze krzemianowo-glinowo-sodowe strąca się w ten sam sposób, w obecności roztworów soli glinowych. Wytrącony osad odwirowuje się, przemycza, filtruje i suszy otrzymując produkt końcowy.

Wadą opisanych sposobów jest powstawanie dużych ilości rozcieńczonych roztworów soli sodowych, nie nadających się do wykorzystania, i wymagających dodatkowego przerobu przed spuszczeniem do ścieków.

Celem wynalazku jest usunięcie tej wady, a postawionym do rozwiązania zagadnieniem technicznym — opracowanie sposobu wytwarzania napełniaczy krzemionkowych i krzemianowo-glinowo-

2

sodowych w zamkniętych cyklach obiegu roztworów strącających, bez tworzenia dużych ilości roztworów odpadowych.

Według wynalazku sposób ten polega na tym, że
5 do roztworu uzyskanego po oddzieleniu osadu napełniacza krzemionkowego lub krzemianowo-glinowo-sodowego, z zawiesiny otrzymanej znaną metodą, przez działanie kwasami mineralnymi, zwłaszcza siarkowym, na rozcieńczony roztwór
10 wodny krzemianu sodowego, i w obecności jonów glinu przy produkcji napełniacza krzemianowo-glinowo-sodowego, dodaje się kwas fluorokrzemowy lub stężony kwas fluorowodorowy i wodorotlenek lub fluorek glinu, w ilościach stechiometrycznych w stosunku do zawartości jonów sodu
15 w tym roztworze, w celu strącenia osadu trudno-rozpuszczalnej soli sodowej: fluorokrzemianu sodowego lub fluorku glinowo-sodowego (kriolitu). Osad ten oddziela się przez filtrację, przemycza,
20 suszy i odprowadza jako produkt, natomiast filtrat i popłuczki zwraca do reaktora, do wytrącania napełniacza z następnych partii roztworu krzemianu sodowego. W przypadku produkcji napełniacza krzemianowo-glinowo-sodowego do filtratu tego
25 dodaje się wodorotlenek glinu w ilości potrzebnej do reakcji z krzemianem sodowym.

Opisany sposób wytwarzania napełniaczy krzemionkowych i krzemianowo-glinowo-sodowych eliminuje kłopoty związane z usuwaniem roztworów
30 odpadowych, gdyż wszystkie otrzymywane filtry

są przerabiane i zawracane do reaktora jako roztwory strącające.

Dodatkową zaletą sposobu jest wykorzystanie otrzymywanych roztworów do wytwarzania produktów ubocznych, takich jak fluorokrzemian sodowy i fluorek glinowo-sodowy (kriolit).

Przykład I. Do reaktora wygumowanego o pojemności 500 l, wyposażonego w mieszałko o 1400 obr/min. wprowadza się 55 l filtratu II, otrzymanego po filtracji zawiesiny krzemionki z repulpacji (lub wody, w przypadku zakładania partii po raz pierwszy) i ogrzewa do 75°C. Następnie uruchamia się mieszałko i dozuje równocześnie w ciągu 20 minut: 50 litrów krzemianu sodowego o zawartości 20,3% SiO_2 , 6,7% Na_2O i gęstości 1,3 g/cm³ oraz 190 litrów 2,6-procentowego roztworu kwasu siarkowego (w przypadku zakładania partii po raz pierwszy) lub filtratu po oddzieleniu fluorku glinowo-sodowego. W czasie strącania krzemionki pH roztworu utrzymuje się w granicach 9–10,5. Po wprowadzeniu całej ilości krzemianu sodowego zawiesinę zakwasza się za pomocą kwasu siarkowego do pH = 5. Następnie osad krzemionki oddziela się przez filtrację. Otrzymuje się około 65 kg mokrego osadu o zawartości 20% krzemionki i około 260 l filtratu I zawierającego 32 kg sodu w postaci siarczanu sodowego. Filtrat I zbiera się w reaktorze wygumowanym o pojemności 500 l wyposażonym w mieszałko o 800 obr/min. Następnie dodaje się do niego drobnokrystaliczny 98% wodorotlenek glinowy w ilości 11 kg oraz 6,95 kg 40% roztworu HF. Wytrącony osad fluorku glinowo-sodowego (kriolitu) oddziela się od roztworu w prasie filtracyjnej, przemywa i suszy w suszarce tunelowej w temperaturze nie przekraczającej 450°C. Uzyskuje się 5,2 kg produktu o składzie:

F	— 51,5%
Al	— 12,5%
Na	— 32,0%
SiO_2	— 0,6%
Fe	— 0,03%

Otrzymany przy tym filtrat, zawierający około 2% H_2SO_4 i 0,4% Na_3AlF_6 , w ilości 200 l zawraca się do strącania krzemionki. Wspomniany mokry osad krzemionki w ilości 65 kg repulpuje się ze 130 litrami wody i ponownie filtruje. Oddzieloną krzemionkę suszy się w temperaturze nie przekraczającej 300°C. Otrzymany filtrat II (130 l) zawraca się częściowo (55 l) do reaktora strącania krzemionki, a resztą przemywa osad fluorku glinowo-sodowego.

Wysuszona krzemionka ma następujący skład i własności:

zawartość SiO_2	— 85–96%
„ Na	— 0,5–0,7%
„ Mn	— 0,001–0,002%
„ Fe	— 0,033–0,04%
„ wilgoci w 105°C	— 4–7%
straty prażenia w 650°C	— 14–15%
zawartość części rozpuszczalnych w wodzie	— 1,5%

masa materiału nasypowego	— 100–120 g/dm ³
chłonność wody	— 185–190 cm ³ /100 g
chłonność oleju	— 180–200 g/100 g

Przykład II. Do momentu otrzymania filtratu I z sączenia krzemionki w ilości około 260 l proces prowadzi się jak w przykładzie I. Filtrat ten wprowadza się do reaktora (jak w przykładzie I) i dodaje do niego, przy ciągłym mieszaniu, 50 kg 20% roztworu kwasu fluorokrzemowego. Wytrącony osad fluorokrzemianu sodowego oddziela się od roztworu w prasie filtracyjnej, otrzymując 65 kg mokrego produktu o zawartości 20% Na_2SiF_6 , przemywa go i suszy w suszarce tunelowej, w temperaturze nie przekraczającej 200°C.

Ostatecznie otrzymuje się około 12 kg fluorokrzemianu sodowego o następującej charakterystyce:

zawartość Na_2SiF_6	— 96–98%
„ Na_2SO_4	— 0,5–1,5%

Filtrat uzyskany po oddzieleniu fluorokrzemianu, zawierający około 0,4% Na_2SiF_6 i około 2% H_2SO_4 , po zakwaszeniu 1 kg stężonego kwasu siarkowego zawraca się do strącania krzemionki.

Przykład III. Do reaktora jak w przykładzie I wprowadza się 55 l filtratu II (lub wody w przypadku nakładania partii po raz pierwszy), ogrzewa do 75°C, i przy ciągłym mieszaniu dozuje 50 l roztworu krzemianu sodowego o charakterystyce jak w przykładzie I, oraz roztwór siarczanu glinowego, otrzymany przez rozpuszczenie 12,1 kg 20% $\text{Al}(\text{OH})_3$ w filtracie z sączenia fluorku glinowo-sodowego (kriolitu). Po zakończeniu dozowania nastawia się pH na 10, i oddziela osad krzemianu glinowo-sodowego przez filtrację. Otrzymuje się około 90 kg mokrego produktu i około 260 l filtratu zawierającego 3,2 kg Na. Filtrat ten, przerabia się identycznie jak w przykładzie I, na fluorek sodowo-glinowy (kriolit). Natomiast wilgotny krzemian glinowo-sodowy zarabia się na pulpe ze 120 litrami wody i filtruje w prasie. Wilgotny osad suszy się w temperaturze nie przekraczającej 250°C, otrzymując 17 kg krzemianu glinowo-sodowego o następującej charakterystyce:

Zawartość SiO_2	— 70,5–72%
„ Al_2O_3	— 8,5–9,0%
„ Na_2O	— 6,0–7,9%
„ Fe_2O_3	— 0,05–0,06%
„ Mn	— 0,001–0,002%
„ Cu	— 0,001–0,002%
„ części nierozpuszcz.	— 3,6–7%
„ wilgoci w 105°C	— 4,7–5%
straty prażenia	— 9,7–10%
pH zawiesiny wodnej	— 10,0–10,2%
procentowej ciężar nasypowy	— 150–160 g/dm ³
ciężar materiału utrąconego	— 240–260 g/dm ³
chłonność wody	— 185–200 cm ³ /100 g
chłonność oleju	— 180–200 g/100 g

pozostałość na sicie
o boku oczka 0,125 mm — 0 %
pozostałość na sicie
o boku oczka 0,0063 mm — 0,1—0,2 %

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania aktywnych napełniaczy krzemionkowych i krzemianowo-glinowo-sodowych w zamkniętych cyklach obiegu roztworu strącającego, przez działanie kwasami mineralnymi, zwłaszcza siarkowym, na rozcieńczony wodny roztwór krzemianu sodowego, a w przypadku produkcji napełniacza krzemianowo-glinowo-sodowego w obec-

ności jonów glinu, oddzielanie wytrąconego osadu, przemywanie go wodą i suszenie, **znamienny tym**, że do roztworu otrzymanego po oddzieleniu napełniacza dodaje się roztwór kwasu fluorokrzemowego lub stężony kwas fluorowodorowy i wodorotlenek lub fluorek glinu, w ilościach równych ilościom stechiometrycznym, potrzebnym do strącenia jonów sodu, obecnych w tym roztworze, w postaci osadu trudnorozpuszczalnego fluorokrzemianu sodowego lub fluorku sodowo-glinowego, po czym osad ten znaną metodą oddziela się, przemywa, suszy i odprowadza jako produkt, a pozostały po jego oddzieleniu roztwór wraz z popłuczkami z mycia osadu zwraca do strącania napełniacza z roztworu krzemianu sodowego.