

Warszawa, 16 stycznia 1939 r.

URZĄD PATENTOWY



Wzrost 1132

RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ OPIS PATENTOWY

Nr 27590.

Kl. 12-1, 15.

12 b, 1/32

Solvay & Cie
(Bruksela, Belgia).

Sposób oczyszczania roztworów wodorotlenków potasowców.

Zgłoszono 18 maja 1937 r.

Udzielono 17 listopada 1938 r.

Pierwszeństwo: 26 maja 1936 r. (Wielka Brytania).

Wynalazek dotyczy oczyszczania roztworów wodorotlenków potasowców.

Roztwory wodorotlenków potasowców, otrzymywane np. przy kaustyzacji roztworów węglanu potasowca wapnem, zawierają często znaczne ilości niepożądanych związków krzemu, glinu i manganu.

Wynalazek ma na celu łatwe usuwanie tych związków, zwłaszcza związków krzemu, a także umożliwienie oczyszczania stosunkowo rozcieńczonych roztworów wodorotlenków potasowców.

Wykryto, że związki krzemu można usuwać z roztworów zawierających w przybliżeniu 45 — 50% wagowych wodorotlenku potasowca przez traktowanie ich odpo-

wiednimi ilościami dwóch albo większej liczby odczynników, co najmniej po jednym z następujących grup:

1) uwodnione tlenki, wodorotlenki i sole trójwartościowego żelaza oraz sole, w których żelazo wchodzi w skład anionu, np. żelazian sodu; 2) tlenek, wodorotlenek i sole wapnia.

Związki krzemu w wyniku tej obróbki przechodzą do osadu, który można usunąć przez odsączenie, odwirowanie i osadzenie. Związki glinu i manganu, znajdujące się w roztworze początkowym, zostają również stracone dzięki tej obróbce, aczkolwiek niekoniecznie w tym stopniu, jak związki krzemu. Osad, wytworzony przez łączne

użycie związków wapnia i żelaza, jest przypuszczalnie kompleksowym krzemianem wapniowo - żelazowym, zawierającym zmienne ilości glinki, zwykle w postaci kryształów mieszanych, zależnie od rodzaju roztworu początkowego. Usuwanie glinki wynika z procesu pośrednio, ponieważ w nieobecności krzemionki działanie związków żelaza i wapnia na glinkę jest znikome. Prawdopodobnie glinka strąca się w postaci kompleksu z krzemionką, żelazem i wapniem.

Według wynalazku może być użyta większość związków żelaza trójwartościowego. Można stosować wszelki związek żelaza zdolny do wytwarzania wodorotlenku żelazowego albo uwodnionego tlenku żelazowego po wprowadzeniu do roztworu wodorotlenku potasowego. Oczywiście, nie należy stosować związków żelaza lub wapnia, które są bardzo nierozpuszczalne, np. niewodnionego tlenku żelazowego, albo związków żelaza, w których metal ten znajduje się w postaci bardzo trwałego jonu kompleksowego, ponieważ nie można przewidywać, żeby związki takie brały udział w reakcji lub reakcjach prowadzących do strącania związków krzemu. Rozumie się również, że nie są odpowiednie związki zawierające dużo krzemu, ponieważ stosowanie ich mogłoby spowodować wprowadzenie większej ilości krzemu, niż usunięto przy strącaniu.

Jako związek żelaza trójwartościowego zaleca się stosować uwodniony tlenek żelazowy, wodorotlenek żelazowy, siarczan żelazowy, chlorek żelazowy lub żelazian sodowy. Jako związek wapnia zaleca się stosować np. tlenek, wodorotlenek, węglan, siarczan, chlorek. Dobre wyniki otrzymano przy użyciu wodorotlenku lub siarczanu żelazowego łącznie z wodorotlenkiem lub węglanem wapnia. Odczynników tych można dodawać w dowolnej kolejności albo jednocześnie. Zaleca się prowadzenie obróbki w temperaturze podwyższonej, np. 100°C,

ponieważ to przyspiesza reakcję. Im niższa jest temperatura obróbki, tym dłuższego czasu potrzeba, aby osiągnąć usunięcie krzemionki w tym samym stopniu.

Związek żelaza trójwartościowego może być dodawany jako taki lub wytwarzany in situ w razie potrzeby przez utlenianie związku żelaza dwuwartościowego. Można np. stosować wodorotlenek żelazowy lub uwodniony tlenek żelazowy albo jako taki, albo też wytworzony przez reakcję soli żelazowej lub żelazowej z roztworem lub zawiesiną wodorotlenku albo węglanu potasowca, przy jednoczesnym przepuszczaniu powietrza w przypadku soli żelazowej. Związek żelazowy, przeznaczony do użytku w procesie, można przy wykonywaniu sposobu według wynalazku odzyskiwać z wytworzonego strąconego osadu.

Ilości odczynników zależą od postaci, w jakiej się ich dodaje, oraz od ilości krzemu, glinu i manganu, jakie należy usunąć. Stosując co najmniej 1,3 moli związku żelaza, obliczonego jako Fe_2O_3 , na mol krzemionki oraz co najmniej 5 moli związku wapniowego, obliczonego jako CaO , można usunąć 90% lub więcej krzemionki, lecz wynalazek w żadnym razie nie ogranicza się do tych proporcji.

Roztwór wodorotlenku potasowca może być stosunkowo rozcieńczony, np. może zawierać około 10% wagowych wodorotlenku potasowca. Może on również zawierać pewne substancje takie, jak węglan, siarczan i chlorek, znajdujące się często w ługach żrących, co nie przeszkadza strącaniu związków krzemu. Roztwór może mieć również postać papki, zawierającej stały węglan lub wodorotlenek wapnia (np. papki otrzymywanej przy kaustyzacji wapnem); węglan ten lub wodorotlenek wapniowy można stosować jako drugi odczynnik i wtedy dodać do roztworu należy tylko odczynnik pierwszej grupy.

Przykład I. Roztwór początkowy zawiera 11 g $NaOH$ w 100 g roztworu oraz

400 części wagowych SiO_2 na milion. Do 100 g tego roztworu w temperaturze 100°C mieszając dodaje się 0,5 g $\text{Ca}(\text{OH})_2$, a następnie 0,34 g siarczanu żelazowego w postaci 20% -owego roztworu. Roztwór mieszając utrzymuje się w temperaturze 100°C w ciągu około 2 godzin, po czym usuwa się osad z cieczy w jakikolwiek odpowiedni sposób. Roztwór zawiera obecnie zaledwie około 40 części krzemionki na milion; to znaczy, że 90% tego związku usunięto. Prócz tego usunięte zostało również 50% zawartości glinki w roztworze, która początkowo znajdowała się w nim w ilości około 300 części na milion.

Doświadczenia porównawcze wykazały, że ani sam $\text{Ca}(\text{OH})_2$, ani też sam siarczan żelazowy, użyte w powyższych ilościach, nie obniżyłyby zawartości SiO_2 znacznie poniżej 300 części na milion. Nawet przy użyciu samego siarczanu żelazowego w ilości 3,4 g usunięto znacznie mniej krzemionki, niż przy użyciu obu wspomnianych odczynników, tj. wodorotlenku wapniowego i siarczanu żelazowego w ilościach podanych.

Przykład II. Roztwór początkowy zawiera około 120 g NaOH , 550 mg SiO_2 i 3 — 4 mg Mn na 1 kg roztworu. Po traktowaniu przez 5 godzin przy ciągłym mieszaniu w temperaturze 95°C 3,6 gramami $\text{Fe}_2(\text{OH})_6$ oraz 6,4 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ na kilogram roztworu i usunięciu otrzymanego osadu roztwór zawiera zaledwie 30 mg SiO_2 i mniej niż 0,1 mg Mn na kilogram roztworu. Po 2 godzinach zawartość Mn w roztworze spadła już poniżej 0,1 mg na 1 kg.

Przykład III. Roztwór początkowy zawiera około 11% wagowych wodorotlenku sodowego, 275 części SiO_2 na milion i 0,4 części manganu na milion. 150 cm^3 tego roztworu traktuje się w ciągu 2 godzin mieszając w temperaturze 100°C 1,5 gramami $\text{Ca}(\text{OH})_2$ oraz 1 gramem siarczanu żelazowego w postaci 20% -owego roztworu i usuwa otrzymany osad. Roztwór wy-

kazuje zawartość SiO_2 wynoszącą 15 części na milion oraz zawartość manganu wynoszącą 0,19 części na milion.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób oczyszczania wodnych roztworów wodorotlenku potasowców, zawierających do 45 — 50% na wagę wodorotlenku potasowca, przez usuwanie związków krzemu, zawartych w tych roztworach, znamieny tym, że roztwór zadaje się dwoma lub większą liczbą odczynników przynajmniej po jednym z każdej z grup następujących a) grupy składającej się z uwodnionych tlenków, wodorotlenków, soli trójwartościowego żelaza oraz soli kwasów pochodzących od tlenku żelaza, np. żelazianu sodowego, b) grupy składającej się z tlenku, wodorotlenku i soli wapnia, przy czym odczynników tych dodaje się bądź to w dowolnej kolejności, bądź jednocześnie w ilości dostatecznej do strącenia znacznej stosunkowo ilości krzemianu, a ilość związku żelaza (po przeliczeniu na Fe_2O_3) wynosi około 1,3 mola lub więcej na każdy mol krzemianu, jaki ma być usunięty.

2. Sposób według zastrz. 1, znamieny tym, że jako odczynnik pierwszej grupy stosuje się wodorotlenek żelazowy lub siarczan żelazowy, a jako odczynnik drugiej grupy — wodorotlenek lub węglan wapnia.

3. Sposób według zastrz. 1 i 2, w zastosowaniu do oczyszczania roztworów wodorotlenku potasowca, uzyskanego przez kaustyzację wapnem roztworów odpowiednich węglanów, znamieny tym, że do papki zawierającej już stały węglan lub wodorotlenek wapnia, wytworzony podczas kaustyzacji, dodaje się tylko odczynnika pierwszej grupy.

4. Sposób według zastrz. 1 — 3, znamieny tym, że trójwartościowy związek żelaza wytwarza się in situ, np. przez utlenianie związku żelaza dwuwartościowego.

5. Sposób według zastrz. 1 — 4, znamienny tym, że na 1 mol krzemionki przeznaczony do usunięcia z roztworu stosuje się 1,3 moli odczynnika pierwszej grupy, przeliczonego na Fe_2O_3 , oraz 5 moli odczynnika drugiej grupy, obliczonego jako CaO .

6. Sposób według zastrz. 1 — 5, znamienny tym, że traktowanie przeprowadza się w temperaturze podwyższonej, np. $100^{\circ}C$.

Solvay & Cie.
Zastępca: M. Skrzypkowski,