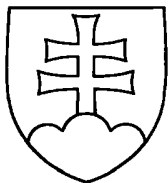


SLOVENSKÁ REPUBLIKA

(19) SK



ÚRAD
PRIEMYSELNÉHO
VLASTNÍCTVA
SLOVENSKEJ REPUBLIKY

ZVEREJNENÁ PRIHLÁŠKA VYNÁLEZU

- (22) Dátum podania prihlášky: 2. 2. 2000
(31) Číslo prioritnej prihlášky: 99/01406, 99/16297
PCT/FR00/00091
(32) Dátum podania prioritnej prihlášky: 5. 2. 1999
22. 12. 1999
18. 1. 2000
(33) Krajina alebo regionálna organizácia priority: FR, FR, FR
(40) Dátum zverejnenia prihlášky: 11. 6. 2001
Vestník ÚPV SR č.: 06/2001
(62) Číslo pôvodnej prihlášky v prípade vylúčenej prihlášky:
(86) Číslo podania medzinárodnej prihlášky podľa PCT: PCT/FR00/00239
(87) Číslo zverejnenia medzinárodnej prihlášky podľa PCT: WO00/46161

(21) Číslo dokumentu:

1580-2000

(13) Druh dokumentu: A3

(51) Int. Cl.⁷:

C03B 5/235

C03B 3/00

C03B 5/04

(71) Prihlasovateľ: SAINT-GOBAIN GLASS FRANCE, Courbevoie, FR;

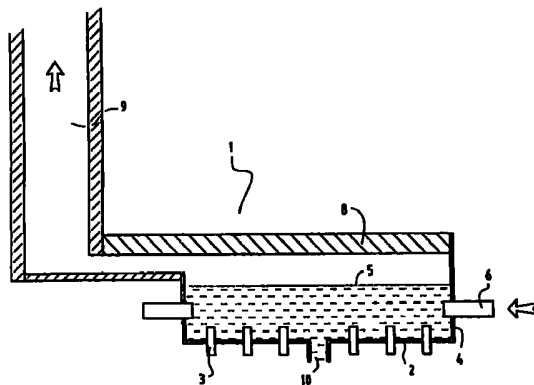
(72) Pôvodca: Jeanvoine Pierre, Poissy, FR;

(74) Zástupca: Hörmannová Zuzana, Ing., Bratislava, SK;

(54) Názov: Spôsob výroby vsádzkových materiálov na výrobu skla a zariadenie na vykonávanie tohto spôsobu

(57) Anotácia:

Opísaný je spôsob výroby zlúčenín na báze jedného alebo viacerých kremičitanov alkalických kovov, ako je Na alebo K, a/alebo kovov alkalických zemín, ako je Ca alebo Mg, a/alebo vzácnych zemín, ako je Ce, prípadne vo forme zmesových kremičitanov, v ktorých sa kombinujú kovy alkalických zemín, ako je Ca s alkalickými kovmi a so vzácnymi zeminami, konverziou oxidu kremičitého a halogenidov, hlavne jedného chloridu alebo viacerých chloridov, alebo síranu, alebo dusičnanu uvedených alkalických kovov, a/alebo uvedených vzácnych zemín, a/alebo uvedených kovov alkalických zemín, ako je NaCl, KCl alebo CeCl₄. Teplo potrebné na konverziu sa aspoň čiastočne dodáva ponorenými horákmi. Predmetom vynálezu je rovnako zariadenie na uskutočnenie tohto spôsobu a na jeho využitie.



SK 1580-2000 A3

SPÔSOB VÝROBY VSÁDZKOVÝCH MATERIÁLOV NA VÝROBU SKLA A ZARIADENIE NA USKUTOČŇOVANIE TOHTO SPÔSOBU

Oblasť techniky

Vynález sa týka spôsobu prípravy určitých materiálov, ktoré sa môžu použiť na výrobu skla a zariadenia na uskutočnenie tohto spôsobu a rovnako využitia tohto postupu podľa vynálezu na ďalšie účely.

Doterajší stav techniky

V súvislosti s predmetným vynálezom je potrebné predovšetkým upozorniť na to, že termínom „vsádzkové materiály“, sa myslia všetky materiály, zoskoviteľné materiály, prírodné rudy alebo syntetické produkty, materiály pochádzajúce z recyklovania črepov, atď., ktoré sa môžu použiť v kompozíciách predstavujúcich východiskový materiál pre sklárske pece. Podobne je nutné uviesť, že pojem „sklo“, znamená sklo v najširšom slova zmysle, to znamená akékoľvek materiály so skleným základom, sklokeramické alebo keramické materiály. Pod pojmom „výroba“, je treba rozumieť, že znamená nevyhnutný krok tavenia vsádzkových materiálov a prípadne všetky nasledujúce alebo doplnkové kroky zamerané na rafinovanie a úpravu roztaveného skla na účely dodania konečného tvaru, hlavne výrobku vo forme plochého skla (zasklievania), dutého tovaru (fľaše a nádoby), sklo vo forme minerálnej vlny (sklená vlna, strusková vlna), používané pre svoje tepelné a akustické izolačné vlastnosti, alebo prípadne i sklo vo forme tzv. textilných vlákien, používaných na spevnenie.

Vynález sa týka hlavne vsádzkových materiálov potrebných na výrobu skla s významným obsahom alkalických kovov, hlavne sodíka, napríklad skiel kremičitano-vápenato-sodného typu, používaného na výrobu plochého skla. V súčasnej dobe najčastejšie používaným vsádzkovým materiálom pre dodanie sodíka je uhličitan sodný Na_2CO_3 , čo je riešenie, ktoré nie je bez nedostatkov. Na jednej strane je to preto, že táto zlúčenina poskytuje len jednu základnú zložku skla a pritom všetky ostatné zložky obsahujúce uhlík sa rozkladajú a

vyprchajú počas tavenia vo forme CO_2 . Na druhej strane je to v porovnaní s inými materiálmi drahý vsádzkový materiál, pretože sa jedná o syntetický produkt získaný Solvayovým postupom z chloridu sodného a vápna a tento postup obsahuje rad výrobných krokov a energeticky nie je príliš úsporný.

To je tiež dôvod, prečo už bola navrhnutý rad riešení s použitím nie uhličitanu, ale kremičitanu ako zdroja sodíka, prípadne vo forme zmesového kremičitanu alkalických kovov (Na) a kovov alkalických zemín (Ca), ktorý sa pripraví vopred. Použitie tohto typu medziproduktu má výhodu v tom, že súčasne poskytuje rad zložiek skla a odstraňuje fázu dekarbonizácie. Rovnako umožňuje urýchliť tavenie vsádzkových materiálov ako celku a podporuje ich homogenizáciu počas tavenia, ako je napríklad uvedené v patentoch FR-1 211 098 a FR-1 469 109. Tento postup však vyvoláva problém s výrobou tohto kremičitanu a nenavrhuje celkom uspokojivú metódu syntézy.

Podstata vynálezu

Cieľom vynálezu je teda vývoj nového spôsobu výroby tohto typu kremičitanu, ktorý je hlavne vhodný na docielenie spoľahlivosti, efektívnosti procesu a vynaložených nákladov, všeobecne prijateľných pre priemyselnú výrobu.

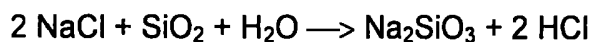
Predmetom vynálezu je predovšetkým spôsob výroby zlúčenín na báze kremičitanov alkalických kovov ako je Na, K, a/alebo na báze kovo alkalických zemín ako je Mg alebo Ca, a/alebo na báze vzácnych zemín, ako je cer Ce, prípadne vo forme zmesových silikátov, v ktorých sa spájajú aspoň dva prvky z alkalických kovov, kovov alkalických zemín a vzácnych zemín, hlavne kremičitany v ktorých sa spájajú alkalické kovy s kovmi alkalických zemín a/alebo vzácnych zemín. Tento spôsob spočíva v syntéze týchto zlúčenín konverziou oxidu kremičitého a jedného halogenidu alebo viac halogenidov (hlavne chloridov) uvedených alkalických kovov a/alebo uvedených kovov alkalických zemín a/alebo uvedených vzácnych zemín, typu NaCl, KCl alebo CeCl_4 (a prípadne zmesových kremičitanov, ktoré ich obsahujú), pričom teplo potrebné na túto konverziu, je dodávané, aspoň čiastočne, jedným ponorným horákom, alebo viacerými takýmito horákmi.

V rámci vynálezu môže byť časť halogenidov, alebo všetky halogenidy, nahradené síranmi alebo i dusičnanmi ako zdrojmi alkalických kovov, kovov alkalických zemín alebo vzácnych zemín. V tejto súvislosti sa môže jednať hlavne o síran sodný Na_2SO_4 . V praktickom uskutočnení predmetného vynálezu je tak treba tieto rôzne východiskové suroviny (halogenidy, dusičnany, sírany) považovať za rovnocenné.

Termín „silika, (oxid kremičitý) je treba chápať v kontexte predmetného vynálezu vo význame akejkoľvek zlúčeniny obsahujúcej prevažne siliku (oxid kremičitý) SiO_2 , i keď môže rovnako obsahovať i ďalšie prvky alebo iné menšinové zlúčeniny, čo sa najčastejšie stáva pri použití prírodných materiálov typu piesku.

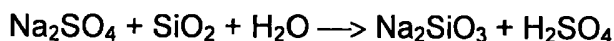
Výraz „ponorné horáky,“ znamená v popise predmetného vynálezu horáky usporiadané tak, aby sa „plamene,“ alebo spalné plyny z týchto plameňov vytvárali vo vnútri reaktora, v ktorom prebieha konverzia, v skutočnej hmote, ktorá podlieha konverzii. Všeobecne sú umiestnené v rovine bočných stien alebo dna použitého reaktora, alebo z nich mierne vystupujú (na zjednodušenie sa v texte tohto vynálezu hovorí o „plameňoch,“ i keď to presnejšie nie sú rovnaké „plamene,“ ktoré sa vytvárajú na vrchných horákoch).

Vynález teda vedie ku zvlášť výhodnému technologickému riešeniu, pri ktorom je možné v priemyselnom meradle využiť chemickú premenu, ktorú už navrhli Gay-Lussac a Thénard, teda k priamej premene NaCl na sódu pomocou reakcie NaCl s oxidom kremičitým pri vysokej teplote v prítomnosti vody podľa nasledujúcej reakcie :



kde princíp spočíva v extrakcii sódy vytváraním kremičitanu, pričom rovnováha sa vždy posúva v smere rozkladu NaCl , pretože obidve fázy sú nemiešateľné.

V prípade, že sa namiesto NaCl použije síran, je reakcia nasledujúca :



V skutočnosti najprv vzniká SO_3 , ktorý sa potom teplom a vodou, vzniknutou spaľovaním v ponorných horákoch, premieňa na kyselinu sírovú.

Doposiaľ táto reakcia vyvolávala značné pracovné problémy spojené s problémami vytvárania dokonalých zmesí reagujúcich látok a so zaistením ich dopĺňovania počas výroby, a rovnako spojené s problémami s odvádzaním HCl (alebo H_2SO_4), bez toho, že by tieto znovu reagovali so vzniknutým kremičitanom s odvádzaním kremičitanu a so schopnosťou dodávať dostatok tepelnej energie.

Použitie ponorných horákov na dodávanie tejto tepelnej energie súčasne rieši väčšinu z týchto problémov.

V skutočnosti už bolo navrhnuté použitie zahrievania ponornými horákmi pre tavenie zoskoviteľných materiálov pri výrobe skla. V tomto smere je možné napríklad odkázať na patenty Spojených štátov amerických č. US 3 627 504, US 3 260 587 a US 4 539 034. Avšak používanie takýchto horákov v špecifickej súvislosti s vynálezom, teda so syntézou kremičitanov zo solí, je mimoriadne výhodné a síce z nasledujúcich dôvodov :

- Pri tomto spôsobe spaľovania sa vytvára voda, ktorá je ako je vidieť vyššie, nevyhnutná pri požadovanej konverzii. Pôsobením ponorných horákov je teda možné aspoň čiastočne vyrábať *in situ* vodu, potrebnú na konverziu (i keď v niektorých prípadoch môže byť nutné dodávať ďalšiu vodu). Rovnako je isté, že voda sa zavádza do ďalších východiskových látok, teda do oxidu kremičitého a do soli (alebo solí) (na skrátenie sa bude používať výraz „solí“, vo význame halogenidov typu chloridov alkalických kovov), vzácnych zemín a prípadne kovov alkalických zemín, používaných ako východiskové materiály), čo je samozrejme priaznivé na podporu reakcie;

- Navyše spaľovanie v ponorných horákoch vyvoláva v materiáloch, vstupujúcich do reakcie, silné turbulentné a konvekčné pohyby okolo každého „plameňa“, alebo okolo všetkých „plameňov“, a/alebo okolo každého prúdu plynov vychádzajúcich z každého horáka. V dôsledku tejto skutočnosti je preto zaistené, aspoň čiastočné, prudké miešanie reagujúcich látok, čo je potrebné na zaistenie intenzívneho miešania rôznych reagujúcich látok, hlavne tých,

ktoré sa zavádzajú v pevnej (práškovej) forme, ako je napríklad oxid kremičitý a soli;

- Ponorné horáky sú rovnako obzvlášť výhodné z čisto tepelného hľadiska, pretože dodávajú teplo tam, kde je potrebné, teda do hmoty produktov prechádzajúcich reakciou, a teda minimalizujú všetky straty energie a tým sú dostatočne výkonné a účinné, aby reagujúce látky boli schopné dosiahnuť relatívne vysoké teploty potrebné na ich roztavenie a konverziu, teda teploty aspoň 1000° C, výhodne asi 1200° C;

- Navyše tento spôsob predstavuje ohrievanie, ktoré je hlavne priaznivé pre okolie, hlavne tým, že čo najviac znižujú všetky emisie typu NO_x.

Preto je možné dospieť k názoru, že účinnosť týchto horákov vo všetkých smeroch (kvalita miešania, vynikajúci prenos tepla a vytváranie jednej reagujúcej látky *in situ*) znamená, že konverzia je ovplyvnená vysoko výhodným spôsobom i keď požiadavka docielenia krajne vysokých teplôt nie je nevyhnutne nutná.

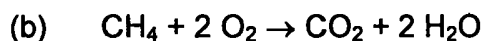
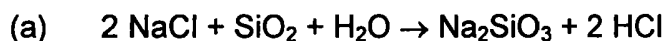
Oxidačnou látkou, zvolenou na napájanie ponorných horákov, môže byť v jednoduchom usporiadaní vzduch. Výhodná je však oxidačná látka vo forme vzduchu obohateného kyslíkom, a ešte lepšie vo forme samotného kyslíka. Vysoká koncentrácia kyslíka je výhodná z mnohých dôvodov: zníži sa objem dymových plynov, čo je výhodné z energetického hľadiska, a zabraňuje sa rizikám s nadmernou fluorizáciou materiálov, vstupujúcich do reakcie, čo by mohlo spôsobiť ich vytrysknutie na konštrukciu alebo na strop reaktora, v ktorom konverzia prebieha. Navyše sú získané „plamene“, kratšie a majú vyššiu emisivitu, čo umožňuje rýchlejší prenos ich energie do materiálov, ktoré sa tavia a konvertujú.

Pokiaľ sa týka voľby paliva pre tieto ponorné horáky, sú možné dva prístupy, ktoré sú alternatívne, alebo sa môžu kombinovať:

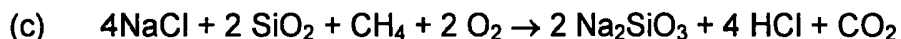
- je možné zvoliť kvapalné palivo typu vykurovacieho oleja, alebo palivo plynné typu zemného plynu (väčšinou metán), propán alebo vodík;

- rovnako je možné použiť palivo v pevnej forme, napríklad uhlie, alebo akýkoľvek materiál, obsahujúci uhľovodík, prípadne chlórované polyméry.

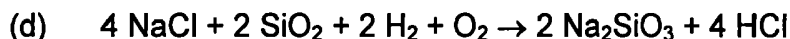
Voľba oxidačnej látky a voľba paliva pre ponorné horáky ovplyvňujú povahu získaných produktov, nehladiac na kremičitany. Pokiaľ sú teda horáky napájané kyslíkom a zemným plynom, prebiehajú schematicky nasledujúce dve reakcie: (počínajúc najjednoduchšou situáciou, kde je žiaduce vyrobiť kremičitan sodný z NaCl, ale je možné upraviť ho i pre všetky ostatné prípady, či už na výrobu kremičitanu draselného, kremičitanu ceritého, alebo kremičitanov, obsahujúcich Ca alebo Mg, atď.):



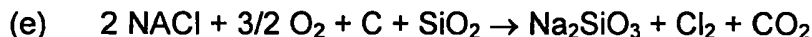
Tieto dve reakcie je možné spojiť do reakcie jedinej :



V prípadoch, kedy sa ako palivo namiesto zemného plynu použije vodík, nedochádza k emisiám CO_2 a celková reakcia sa môže popísať takto :



V prípadoch, kedy sa použije uhlíkaté pevné palivo pevného typu, vždy s oxidačnou látkou typu kyslík, sa môže reakcia uviesť takto:



Tentokrát ako vedľajší produkt konverzie už nevzniká HCl, ale chlór Cl_2 .

Z týchto rôznych rovníc je jasné, že sa pri konverzii navrhnuť podľa vynálezu rovnako vytvárajú deriváty obsahujúce halogén, najmä použiteľné deriváty obsahujúce chlór, ako je HCl alebo Cl_2 (alebo H_2SO_4), ktoré sa potom nachádzajú v dymových plynach. Možné sú dva spôsoby prevádzky:

- jeden spočíva v ich spracovaní ako odpadových plynov. Je teda možné HCl neutralizovať uhličitanom vápenatým CaCO_3 , čo vedie k výrobe CaCl_2 , ktorý je možno použiteľný (napríklad na odstraňovanie snehu z ciest);

- druhá cesta spočíva v posudzovaní konverzie podľa vynálezu ako prostriedku na výrobu HCl alebo Cl_2 v priemyselnom meradle, čo sú chemikálie v chemickom priemysle široko používané. (To je hlavne možné u chlóru, ktorý sa získava elektrolýzou a ktorý je potrebný na výrobu chlórovaných polymérov typu PVC alebo polyvinylchlorodu, a môže byť nahradený Cl_2 vyrábanom podľa vynálezu). V takomto prípade bude nutné ho oddeľovať z dymových plynov a teda mať priemyselnú výrobnú linku na HCl alebo Cl_2 , napríklad začlenením zariadenia na vykonávanie spôsobu podľa vynálezu priamo do miesta chemického priemyslu, ktorý potrebuje tieto typy produktov chlóru. Využitie vytvorených derivátov chlóru teda umožňuje ďalej znížiť náklady na vsádzkové materiály, obsahujúce alkalické kovy, potrebné na výrobu skla.

Prvé využitie kremičitanov vyrábaných podľa vynálezu sa týka sklárskeho priemyslu; tieto kremičitany môžu aspoň čiastočne nahradiť obvyklé vsádzkové materiály, ktoré dodávajú alkalické kovy alebo vzácne zeminy, hlavne pokiaľ sa týka sodíka aspoň čiastočným nahradením Na_2CO_3 Na_2SiO_3 . Kremičitany podľa vynálezu sa preto môžu používať na zásobovanie sklárskej pece a to hlavne dvoma spôsobmi:

- Prvá cesta spočíva v spracovaní vyrobených kremičitanov tak, aby sa stali kompatibilné pri použití ako zoskloviteľný vsádzkový materiál pre sklárske pece; to vyžaduje ich odoberanie z reaktora a všeobecne ich prevedenie na „studenú“, práškovú pevnú fázu hlavne granuláciou pomocou technologických prostriedkov, ktoré sú všeobecne v sklárskom odbore známe. Je tu teda úplné oddelenie postupu výroby kremičitanu a postupu výroby skla s vhodnou výrobou a možným skladovaním a dopravou vyrobeného kremičitanu, predtým ako sa dodá do sklárskej pece;

- Druhá cesta spočíva v používaní vytvorených kremičitanov podľa vynálezu za „horúca“, čo znamená použitie postupu výroby skla, ktorý zahŕňa prvý krok výroby kremičitanu, ktorý sa dodáva v stále roztavenom stave do

sklárskej pece. Kremičitan sa teda môže vyrábať v reaktore spojenom so sklárskou pecou, ktorý tvorí jednu z ich „vstupných„ častí oproti jej možnou „koncovou„ časťou, určenou na rafináciu a úpravu už roztaveného skla.

V obidvoch prípadoch môže sklárska pec mať bežnú konštrukciu (napríklad elektrická taviaca pec s ponornými elektródami, pec s vyhrievanou klenbou pracujúcou s bočnými regenerátormi, koncovo vytápaná pec alebo akýkoľvek typ pece všeobecne známy v sklárskom odbore, teda vrátane pecí s ponornými horákmi), prípadne s konštrukciou a spôsobom prevádzky, ktoré sú mierne upravené tak, aby boli vhodné na proces tavenia bez uhličitanov alebo s menej uhličitanmi, ako je tomu v prípade obvyklých procesov tavenia.

V súvislosti s predmetným vynálezom je treba uviesť, že niektoré kremičitany, iné ako kremičitan sodný, sú rovnako veľmi výhodné na výrobu podľa vynálezu. Vynález teda umožňuje výrobu kremičitanu draselného z KCl, ktorý je aspoň ekonomicky vysoko výhodný ako vsádzkový materiál obsahujúci Si a K na výrobu skiel označovaných ako „zmesové alkalické„ sklá, teda skiel, ktoré obsahujú Na i K. Tieto sklá sú hlavne používané pri výrobe dotykových obrazoviek, sklenených častí televíznych obrazoviek, olovnatých skiel a skiel pre plazmové displeje.

Podobný vynález umožňuje ekonomickejšiu výrobu špeciálnych skiel, obsahujúcich prísady, ktorých chloridy sú lacnejšie ako oxidy. Tak je tomu v prípade vzácnych zemín ako je cér, kedy prítomnosť oxidu céru dodáva sklám tieniace vlastnosti proti UV zariadeniu, a vzácne zeminy tohto typu sú rovnako obsiahnuté v kompozíciách špeciálnych skiel pre pevné disky, ktoré majú vysoký modul pružnosti. Vynález teda umožňuje získať vsádzkový materiál obsahujúci Si a Ce, kremičitan cér, za miernu cenu.

Inou ďalšou výhodou vynálezu je to, že oxid kremičitý, zavedený na začiatku procesu do výroby, prechádza počas konverzie na kremičitan určitým odstránením železa, pretože chlorid železa je prchavý; sklo, vyrobené z takéhoto kremičitanu alebo pomocou aspoň určitého množstva tohto kremičitanu bude preto viac číre ako sklo, v ktorom sa žiaden tento kremičitan nepoužil. To je výhodné z estetického hľadiska a vedie to k rastu solárneho faktora skla (u „plochého skla„).

Druhé využitie kremičitanov vyrábaných podľa vynálezu (vedľa kremičitanov, použitých ako vsádzkový materiál sklárskych pecí) hlavne kremičitanu sodného, je v priemysle zmáčadiel, kedy sa kremičitan sodný Na_2SiO_3 často používa v prácach práškoch a kompozíciách zmáčadiel.

Tretím použitím kremičitanov vyrobených podľa vynálezu (a prípadne chlórovaných derivátov) je príprava špeciálnych oxidov kremičitých (silík), ktoré sa bežne označujú ako „zrazené siliky“, používaných napríklad v kompozíciách betónu. kremičitany vyrobené podľa vynálezu sa skutočne môžu vystaviť pôsobeniu kyselín, výhodne kyseliny chlorovodíkovej HCl , ktorá rovnako vzniká konverziou podľa vynálezu, aby sa zrazila silika vo forme častíc s určitou veľkosťou : žiaduca veľkosť častíc je všeobecne v rade nanometrov (napríklad 1 až 100 nm).

Chlorid sodný, rovnako vzniknutý počas tohto zrážania siliky, sa môže výhodne recyklovať a znovu slúži hlavne ako surovina na výrobu kremičitanov podľa vynálezu. V tomto prípade sa jedná o rozšírené uskutočnenie podľa vynálezu, pri ktorom sa vychádza zo zrnitého oxidu kremičitého s „hrubou“, veľkosťou častíc (napríklad asi 1 mikrón alebo väčšie) a získava sa opäť zrnitá silika s ďaleko menšou veľkosťou častíc a táto regulácia procesu a uvedená veľkosť častíc otvára cestu k veľkej rôznosti použitia v materiáloch, používaných v priemysle.

Pre toto tretie použitie je hlavne zaujímavý postup, pri ktorom sa zvolí miesto chloridu alkalický síran: v tomto prípade sa namiesto HCl získava H_2SO_4 , ktorá slúži na kyslé pôsobenie na vzniknutý kremičitan sodný. Je to práve táto kyselina, ktorá sa používa v chemickom priemysle na prípravu zrážaných oxidov kremičitých (silík). V tomto zvláštnom prípade je výhodnejšia ako HCl , pretože zabraňuje akejkoľvek prítomnosti zvyškových chloridov v oxide kremičitom (silica), čo sú potenciálne zdroje korózie pre tento produkt.

Postup výroby zrážaného oxidu kremičitého (siliky) podľa vynálezu môže zahrňovať schematicky nasledujúce kroky:

- Reakcia v peci, vybavenej ponornými horákmi, (hlavne na kyslík a plyn alebo na kyslík a vodík), prebiehajúca medzi kremičitým pieskom s príslušnou čistotou a síranom sodným s určitým množstvom vody, pričom sa používa

riadene pridávané množstvo vody v závislosti na množstve vody vytváranej spaľovaním. Podľa vyššie uvedenej reakcie teda vzniká kremičitan sodný. Tento produkt sa kontinuálne odvádza, vzniknutý SO_3 sa premieňa na H_2SO_4 , ktorá sa ďalej rekuperuje.

- Vyrobený kremičitan sodný s vhodným modulom SiO_2/Na_2 sa potom spojí s rekuperovanou H_2SO_4 . Zrazí sa oxid kremičitý (silika) a spracuje sa tak, aby boli u tohto produktu získané príslušné vlastnosti na použitie ako „prísady do kaučuku“.

- Počas tejto reakcie sa znovu tvorí síran sodný, ktorý sa môže koncentrovať a recyklovať do pece s ponornými horákmi ako zdroj sodíka.

Je zrejmé, že tento spôsob sa vykonáva kontinuálne v „uzatvorenom okruhu“, pokiaľ sa týka kyseliny a zdroja sodíka. Umožňuje meniť granulometriu oxidu kremičitého (siliky) a spotrebováva len piesok a energiu. Teplo z odpadových plynov a z kondenzácie SO_3 sa môže rekuperovať, takže týmto spôsobom sa získa napríklad para, potrebná ku koncentrácii vodných roztokov.

Tento druh procesov sa používa veľmi podobným spôsobom vo variante, kedy sa používajú iné alkalické činidlá ako sodík, alebo iných solí, ako síran, alebo akéhokoľvek iného prvku, ktorého síran je tepelne stály a môže podstúpiť rovnaký druh reakcie.

Iné výhodné použitie tohto postupu sa týka spracovania odpadov obsahujúcich chlór, hlavne odpadov obsahujúcich chlór a uhlík, ako sú chlórované polyméry (PVC, atď.); tavenie pomocou ponorných horákov podľa vynálezu môže pyrolyzovať tento odpad s konečnými produktmi spaľovania CO_2 a HCl , kedy HCl sa môže, ako bolo uvedené vyššie, neutralizovať alebo použiť v stave v akom bola získaná. Je možné rovnako uviesť, že takýto odpad preto môže slúžiť ako pevné palivo obsahujúce uhlík, čo v skutočnosti umožňuje znížiť množstvo paliva vstrekaného do horákov. (Môžu sa použiť ďalšie druhy odpadov, ako je zlievárenský piesok). Pyrolýza týchto rôznych druhov odpadov je tu opäť z ekonomického hľadiska výhodná, pretože náklady na spracovanie, ktoré sú vždy nutné, sa odpočítajú od nákladov na výrobu kremičitanov podľa vynálezu. Miesto skutočnej pyrolýzy môže byť odpad rovnako zosklený.

Takéto odpady, ktoré obsahujú chlór i organickú látku, sa môžu previesť postupom podľa vynálezu na látky z chemického hľadiska inertné. K piesku a chloridu (alebo jeho ekvivalentu) sa môžu pridať pevné alebo tekuté odpady. Rovnako sa môžu pridať ďalšie prísady, ako je CaO, oxid hlinitý alebo ďalšie oxidy. Ide teda o skutočné zosklenie, pričom získané sklené materiály sú schopné stabilizovať prípadné minerálne látky obsiahnuté v týchto odpadoch. Vzniknutá kyselina sa môže rekuperovať v absorpčnej kolóne, v ktorej sa filtrujú dymové plyny, a potom sa môže recyklovať. Tento postup je z ekonomického hľadiska veľmi výhodný. Na jednej strane sa prostredníctvom solí vnáša do procesu hlavná taviaca zložka a aspoň časť energie potrebnej na zosklenie sa vnáša do procesu so samotným odpadom. Na druhej strane je možno recyklovať vzniknutú kyselinu.

Pri vykonávaní tohto postupu sa môžu miešať rôzne druhy spáliteľného odpadu. Pre takéto použitie je vhodnejšie vyrábať kremičitany bohaté na kovy alkalických zemín alebo i len kremičitany alkalických zemín: cieľom je previesť odpady do inertnej formy a nie vyrábať vysoko akostné sklo. Pri vykonávaní tohto procesu je výhodné použiť hlavne kremičitany kovov alkalických zemín, pretože suroviny obsahujúce tieto kovy alkalických zemín sú lacnejšie ako suroviny s alkalickými kovmi.

Predmetom vynálezu je rovnako zariadenie na uskutočňovanie postupu podľa vynálezu ktoré výhodne obsahuje reaktor vybavený jedným ponorným horákom, alebo viacerými takýmito horákmi a aspoň jedným ústrojom na dodávanie oxidu kremičitého a/alebo halogenidov (alebo ekvivalentov, ako sú sírany alebo dusičnany) pod hladinu roztavených materiálov, hlavne vo forme jedného závitkového podávača alebo viacerých takýchto podávačov. Pevné alebo tekuté horľavé látky, ako sú vyššie uvedené odpady, sa môžu do pece zavádzať rovnakým spôsobom. Je teda možné zavádzať priamo do hmoty produktu, prechádzajúceho tavením a reakciou, aspoň tie z východiskových reagujúcich látok, ktoré sa vyparia skôr ako zreagujú: tu ide hlavne o chlorid sodný. Týmto spôsobom sa zaistí dostatočný čas zdržania kvapalných alebo pevných horľavých látok a tým sa docieli ich úplné spálenie.

Steny reaktora, hlavne tie, ktoré sú určené ku styku s rôznymi reagujúcimi látkami alebo reakčnými produktmi konverzie, sú zo žiaruvzdorných materiálov obložených kovovým obkladom. Kov musí byť schopný odolať rôznym druhom korózneho pôsobenia, hlavne vyvolaným pôsobením HCl. Výhodný je titan, kov z rovnakej skupiny alebo zliatina obsahujúca titan. Pri konštrukcii tohto zariadenia je výhodné urobiť opatrenia, aby všetky prvky vo vnútri reaktora, smerujúce dovnútra, boli na báze tohto typu kovu alebo aby boli na povrchu chránené povlakom z tohto kovu (dávkovače vsádzky a ponorné horáky). Rovnako je výhodné, aby steny reaktora a rovnako hlavne kovové časti stien boli spojené s chladiacim systémom s obehom kvapaliny typu vodných komôr. Steny rovnako môžu byť celé z kovu bez obvyklých žiaruvzdorných hmôt, používaných na konštruovanie sklárskych pecí alebo len s ich malým podielom.

Steny reaktora vymedzujú napríklad kockovú, rovnobežnostenovú alebo valcovú dutinu (ktorá má štvorcovú, pravouhlú alebo kruhovú základňu). Výhodne môže byť zriadených viac miest na zavádzanie východiskových reagujúcich látok, napríklad rovnomerne rozmiestnených v bočných stenách reaktora, hlavne vo forme určitého počtu dávkovačov. Tento vyšší počet miest dodávky umožňuje obmedziť v každom z nich množstvo dodávaných látok a získať homogénnejšiu zmes v reaktore.

Reaktor podľa vynálezu rovnako môže byť vybavený rôznymi zariadeniami na spracovanie chlórovaných odpadových plynov, hlavne na získavanie alebo neutralizáciu odpadových plynov Cl_2 alebo HCl alebo H_2SO_4 , a/alebo prostriedky na oddeľovanie tuhých častíc z plynov, hlavne na báze chloridov kovov. Tieto prostriedky sú výhodne umiestnené v dymovom kanáli (kanáloch), pomocou ktorého sa odťahujú odpadové plyny z reaktora.

Konečne do rozsahu predmetného vynálezu patrí rovnako spôsob výroby skla obsahujúceho oxid kremičitý a oxidy alkalických kovov typu Na_2O alebo K_2O alebo oxidy vzácnych zemín druhu CeO_2 tavením zoskloviteľných materiálov, pri ktorom teplo, potrebné pre uvedené tavenie, pochádza aspoň čiastočne z ponorných horákov. V tomto prípade vynález spočíva na skutočnosti, že vsádzkové materiály obsahujúce alkalický kov, ako je Na alebo

K alebo vzácne zeminy, ako je Ce, sú aspoň z časti vo forme halogenidov, hlavne chloridov uvedených prvkov, ako je napríklad NaCl, KCl alebo CeCl_4 . Tento aspekt predstavuje druhý hlavný znak vynálezu, pričom pri tomto uskutočnení všetko prebieha tak, ako keby kremičitan, vyššie popísaný ako vzniknutý „*in situ*“, sa vyrábal počas skutočného tavenia zoskloviteľných materiálov, aby sa vyrobilo sklo. Ekonomické výhody z nahradení akéhokoľvek uhličitanu sodného, alebo jeho časti, NaCl sú jasné. V tomto prípade ide o rovnaké výhody, ako boli uvedené vyššie vo vzťahu k výrobe kremičitanu nezávisle na výrobe skla, totiž hlavne nižší obsah železa v skle, možné použitie vyrobených chlórovaných (halogenovaných) derivátov, pyrolýza alebo zosklenie odpadov, ktoré môžu prípadne slúžiť ako palivo, atď..

Popis obrázku na výkrese

Vynález bude ďalej vysvetlený podrobne na uskutočnení znázornenom na priloženom obrázku:

Obrázok 1: schéma zariadenia na výrobu kremičitanu sodného podľa vynálezu.

Tento obrázok nezodpovedá skutočnému merítku, pričom vyobrazenie bolo pre jednoduchosť čo najviac zjednodušené.

Na tomto obrázku je znázornený reaktor 1, ktorý má dno 2 pravouhlého tvaru, ktoré je pravidelne prerazené otvormi, aby bolo vybavené radmi horákov 3, ktoré dnom prechádzajú a mierne prenikajú do reaktora. Horáky sú výhodne potiahnuté titanom a sú chladené vodou. Bočné steny sú rovnako chladené vodou a majú poťah z elektricky tavených žiaruvzdorných hmôt 4, alebo sú celé zhotovené z kovu na báze titanu. Hladina 5 materiálov, ktoré prechádzajú reakciou a tavením, je v takej polohe, aby slimákové podávače a dávkovače 6 zavádzali reagujúce zložky bočnými stenami pod túto hladinu.

Dno s horákmi môže mať väčšiu hrúbku elektricky tavených žiaruvzdorných hmôt ako bočné steny. Je rovnako vybavené otvorom 10 pre odber kremičitanu.

Klenba 8 môže byť plochá zavesená klenba, vyrobená zo žiaruvzdorného materiálu typu mullita alebo zirkónia-mullita, alebo AZS (hliník-

zirkónium-oxid kremičitý) alebo z akéhokoľvek keramického materiálu, ktorý je odolný voči HCl a/alebo NaCl. Je konštruovaná tak, aby bola nepriepustná pre odpadové plyny obsahujúce HCl: neobmedzujúce riešenie na zaistenie tejto nepriepustnosti spočíva v použití voštinovej keramickej štruktúry, tvorenej dutými šesťuholníkovými dielcami, v ktorých je uložená izolácia. Nepriepustnosť sa preto docieľuje na zadnom povrchu dielcov pomocou nízkotepelného tmelu, odolnému voči pôsobeniu HCl. Takto chráni nosnú kovovú štruktúru. Dymový odťah 9 je rovnako vyrobený z materiálov, odolných voči pôsobeniu HCl a NaCl (oxidové žiaruvzdorné hmoty, karbid kremíka, grafit). Je vybavený systémom na oddeľovanie tuhých častíc, ktoré sú náchylné na kondenzáciu (chloridy kovov) a veží na získavanie HCl, čo nie je znázornené.

Po odobratí kremičitanu z reaktora odberným otvorom 10 sa kremičitan dopravuje do granulátora (neznázornený) typu používaného v sklárstve alebo vo výrobe zmáčadiel s kremičitanom sodným.

Cieľom postupu je výroba kremičitanu, ktorý má vysokú koncentráciu sodíka, čo je známym spôsobom kvalifikované molárnym pomerom Na_2O k celkovému množstvu ($\text{SiO}_2 + \text{Na}_2\text{O}$) v oblasti 50 %, zavádzaním zmesi piesku (oxidu kremičitého) a NaCl dávkovači do reaktora. Tieto dve reagujúce zložky sa rovnako môžu dodávať oddelene a môžu byť pred zavedením do reaktora prípadne predhriate.

Horáky 3 sú výhodne napájané kyslíkom a zemným plynom alebo vodíkom.

Viskozita vsádzky počas tavenia a reakcia a vysoká reakčná rýchlosť dosiahnutá pôsobením ponorných horákov, umožňujú docieľiť vysoký špecifický výkon, rádovo napríklad aspoň 10 ton za deň.

Zároveň je teda možné uviesť, že spôsob podľa vynálezu otvára novú cestu k výrobe kremičitanov, hlavne kremičitanu sodného, draselného a kremičitanu céru, pri miernych nákladoch. Do kontextu predmetného vynálezu rovnako patria rovnakým spôsobom i použitie tohto postupu na výrobu nielen alkalických kremičitanov alebo kremičitanov vzácnych zemín, ale tiež na výrobu titaničitanov, zirkoničitanov a hlinitanov týchto prvkov (prípadne v zmesi s kremičitanmi).

Kremík sa teda môže aspoň čiastočne nahradiť kovom, hlavne kovom patriacim do skupiny prechodných kovov a hlavne do skupiny kovu skupiny IVB periodickej tabuľky, ako je napríklad Ti alebo Zr, alebo kovom zo skupiny IIIA periodickej tabuľky, ako je Al. Výhodou tejto substitúcie je, že získaný produkt je rozpustný vo vode. Selektívne pôsobenie na tieto produkty vo vodnom roztoku, hlavne kyselinou chlorovodikovou, vedie ku zrážaniu častíc už nie oxidu kremičitého, ako bolo uvedené vyššie, ale častíc zodpovedajúcich oxidu kovu, ako je TiO_2 , ZrO_2 a Al_2O_3 všeobecne s veľkosťou v nanometroch, ako v prípade oxidu kremičitého, ktoré majú v priemysle mnohé použitia. Je teda možné ich použiť ako plnidiel do polymérov alebo betónov a pridávať ich do keramických alebo sklokeramických materiálov. Rovnako je možné využiť ich fotokatalytické vlastnosti: hlavne vhodné sú častice TiO_2 (ktoré sa môžu pridávať do fotokatalytických povlakov s nešpiniacimi vlastnosťami pre ktorýkoľvek architektonický materiál, zasklenie, atď..)

Na výrobu týchto titaničitanov, zirkoničitanov a hlinitanov podľa vynálezu sa použije postup vyššie popísaný aplikovaný na kremičitany, pričom sa vychádza z halogenidov typu NaCl a z oxidov príslušných kovov (TiO_2 , ZrO_2 , Al_2O_3 , atď).

Alternatívne je možné ako východiskový produkt obsahujúci kov použiť na konverziu priamo halogenid uvedeného kovu a už nie oxid. Hlavne to môže byť chlorid, ako je TiCl_4 , ZrCl_4 alebo AlCl_3 (rovnako je možné zvoliť ako východiskový produkt obsahujúci kov zmes oxidu a chloridu daného kovu). V takom prípade môže byť materiál, obsahujúci alkalické kovy halogenidom rovnakého typu ako NaCl a táto soľ môže byť doplnená alebo nahradená sódou, ak ide o sodík ako alkalický kov.

Rovnako ako v prípade „zrážanej siliky (oxidu kremičitého)“, sa toto rozšírenie spôsobu podľa vynálezu môže považovať za prostriedok na úpravu, hlavne na zmenšenie, veľkosť častíc oxidu kovu, a tým je možné ho používať v priemyselných materiáloch.

Rovnako je treba uviesť, že vynález umožňuje recykláciu odpadov. Hlavne sa môže použiť na vyčistenie a spracovanie pieskov znečistených

olejom tak, že sa tento znečistený piesok zhromaždí a použije ako východiskový materiál pre oxid kremičitý, čo prináša dve veľké výhody:

- po prvé piesok prichádza spolu s organickými spáliteľnými odpadmi (palivo, uhľovodíkové zlúčeniny),
- po druhé je to možná cesta na čistenie pobrežia a pláží od tohto znečisteného piesku, lebo iné ďalšie metódy sú príliš zdĺhavé a príliš nákladné.

Postup podľa vynálezu teda umožňuje celkom odstrániť palivo. U takto aplikovaného postupu je výhodné vyrábať kremičitany alkalických zemín alebo kremičitany s prevahou alkalických zemín: podobne ako pri prevedení chlórovaných a organických odpadov do inertného stavu, uvedeného vyššie, pretože je ekonomicky zaujímavejšie používať suroviny obsahujúce kovy alkalických zemín ako suroviny obsahujúce alkalické kov.

PATENTOVÉ NÁROKY

1. Spôsob výroby zlúčenín na báze jedného kremičitanu alebo viacerých kremičitanov alkalických kovov, ako je napríklad Na, K, alebo kovov alkalických zemín, ako je Ca, Mg a/alebo vzácnych zemín, ako je Ce, prípadne vo forme zmesových kremičitanov, ktoré obsahujú aspoň dva z týchto prvkov, konverziou oxidu kremičitého a halogenidov alebo síranov alebo dusičnanov, hlavne jedného chloridu alebo viacerých chloridov uvedených alkalických kovov, a/alebo uvedených vzácnych zemín a/alebo uvedených kovov alkalických zemín, ako je napríklad NaCl, KCl alebo CeCl₄, **vyznačujúci sa tým, že** teplo potrebné na túto konverziu je dodávané aspoň z časti jedným ponorným horákom alebo viacerými takýmito horákmi.

2. Spôsob podľa nároku 1, **vyznačujúci sa tým, že** ponorný horák (alebo ponorné horáky) je (alebo sú) napájaný (napájané) oxidujúcou látkou vo forme vzduchu, vzduchu obohateného kyslíkom alebo kyslíkom.

3. Spôsob podľa niektorého z predchádzajúcich nárokov, **vyznačujúci sa tým, že** ponorný horák (ponorné horáky) je (sú) napájané palivom vo forme zemného plynu, vykurovacieho oleja alebo vodíka, a/alebo tým, že tuhé alebo kvapalné palivo, hlavne palivo na báze polymérov, i chlórovaných polymérov, alebo na báze uhlia, sa dodáva v blízkosti uvedeného horáka (uvedených horákov).

4. Spôsob podľa niektorého z predchádzajúcich nárokov, **vyznačujúci sa tým, že** spaľovanie vyvolané ponorným horákom (ponornými horákmi) aspoň z časti zaisťuje miešanie oxidu kremičitého a halogenidov.

5. Spôsob podľa niektorého z predchádzajúcich nárokov, **vyznačujúci sa tým, že** spaľovanie v ponornom horáku (v ponorných horákoch) aspoň z časti vytvára vodu potrebnú na konverziu.

6. Spôsob podľa niektorého z prechádzajúcich nárokov, **vyznačujúci sa tým, že** sa pri konverzii rovnako vytvárajú halogénové deriváty, hlavne využiteľné deriváty chlóru, ako je napríklad HCl alebo Cl₂, alebo H₂SO₄.

7. Spôsob podľa niektorého z predchádzajúcich nárokov, **vyznačujúci sa tým, že** kremičitan (kremičitany) vzniknutý (vzniknuté) sa spracuje (spracujú) tak, aby sa stal (i) kompatibilný (é) pri použití ako jedného alebo viacerých zoskoviteľných vsádzkových materiálov pre sklársku pec, kde spracovanie predovšetkým zahŕňa krok granulácie.

8. Spôsob podľa niektorého z nárokov 1 až 6, **vyznačujúci sa tým, že** vytvorený kremičitan (vytvorené kremičitany) sa horúci (e) dodáva (jú) do sklárskej pece.

9. Zariadenie na vykonávanie spôsobu podľa niektorého z predchádzajúcich nárokov, **vyznačujúci sa tým, že** je vytvorený aspoň jedným reaktorom (1) vybaveným jedným ponorným horákom alebo viacerými ponornými horákmi (3) a aspoň jedným ústrojenstvom, hlavne vo forme jedného závitovkového podávača, alebo viacerých takýchto podávačov (6), na zavádzanie oxidu kremičitého alebo halogenidov alebo dusičnanov alebo síranov a prípadne kvapalnými alebo pevnými palivami pod hladinu materiálov, ktoré sa tavia.

10. Zariadenie podľa nároku 9, **vyznačujúce sa tým, že** steny (2,4) reaktora (1), hlavne steny, ktoré sú určené ku styku s rôznymi reagujúcimi látkami a reakčnými produktmi sú pri konverzii opatrené žiaruvzdornými materiálmi, napríklad elektricky tavenými alebo žiaruvzdornými materiálmi, potiahnutými kovovým povlakom z titanu alebo zirkónia alebo sú na báze tohto

druhu kovu alebo sú výhodne kombinované aspoň v prípade bočných stien (4) s chladiacim systémom, ktorý používa cirkuláciu kvapalín, napríklad vody.

11. Zariadenie podľa nároku 9 alebo 10, **vyznačujúce sa tým, že steny reaktora (1) vymedzujú približne kockovú, rovnobežnostenovú alebo valcovitú dutinu.**

12. Zariadenie podľa niektorého z nárokov 9 až 11, **vyznačujúce sa tým, že reaktor (1) je vybavený zariadením na spracovanie chlórovaných odpadových plynov, hlavne zariadením na získanie HCl alebo Cl₂ alebo H₂SO₄ alebo na neutralizáciu HCl a/alebo na oddeľovanie pevných častíc, napríklad častíc na báze chloridov kovov, z odpadových plynov.**

13. Použitie spôsobu podľa niektorého z nárokov 1 až 8, alebo zariadení podľa niektorého z nárokov 9 až 12 na prípravu zoskloviteľných vsádzkových materiálov na výrobu skla.

14. Použitie spôsobu podľa niektorého z nárokov 1 až 8, alebo zariadenia podľa niektorého z nárokov 9 až 12 na prípravu surovín, hlavne kremičitanu sodného Na₂SiO₃ na výrobu zmáčadiel.

15. Použitie spôsobu podľa niektorého z nárokov 1 až 8, alebo zariadení podľa niektorého z nárokov 9 až 12 na prípravu surovín, hlavne kremičitanu sodného Na₂SiO₃, na výrobu zrážanej siliky (oxidu kremičitého) hlavne z oxidu kremičitého a síranu sodného.

16. Použitie spôsobu podľa niektorého z nárokov 1 až 8, alebo zariadení podľa niektorého z nárokov 9 až 12 na zosklenie odpadov, hlavne organochloridového druhu, výhodne konverziou oxidu kremičitého a suroviny obsahujúcej aspoň kovy alkalických zemín.

17. Použitie spôsobu podľa jedného z nárokov 1 až 8, alebo zariadení podľa niektorého z nárokov 9 až 12 na spracovanie piesku znečisteného palivom alebo podobnou uhľovodíkovou zlúčeninou, výhodne konverziou oxidu kremičitého a suroviny obsahujúcej aspoň kovy alkalických zemín.

- 18. Spôsob získavania skla obsahujúceho oxid kremičitý a oxid alkalického kovu typu Na_2O alebo K_2O a/alebo oxidy kovov alkalických zemín typu CaO alebo MgO a/alebo oxidy vzácnych zemín druhu CeO_2 tavením zoskloviteľných materiálov, pri ktorom teplo pre uvedené tavenie pochádza aspoň čiastočne z ponoreného horáka (ponorených horákov), **vyznačujúci sa tým, že** zoskloviteľné materiály obsahujúce alkalické kovy typu Na alebo K alebo vzácne zeminy typu Ce alebo kovy alkalických zemín, sú aspoň čiastočne vo forme halogenidov, hlavne chloridov uvedených prvkov, ako je napríklad NaCl, KCl alebo CeCl_4 .
-

1/1

