

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS

PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN

FINNISH PATENT AND REGISTRATION OFFICE

(10) **FI 910140 A7**

(12) **JULKISEKSI TULLUT PATENTTIHAKEMUS
PATENTANSÖKAN SOM BLIVIT OFFENTLIG
PATENT APPLICATION MADE AVAILABLE TO THE
PUBLIC**

(21) Patentihakemus - Patentansökan - Patent application 910140

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation -
International patent classification
C01B 33/22

(22) Tekemispäivä - Ingningsdag - Filing date 10.01.1991

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date 10.01.1991

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public 13.07.1991

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date 13.06.2019

(32) (33) (31) Etuoikeus - Prioritet - Priority

12.01.1990 DE 4000705

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 •Hoechst Aktiengesellschaft, 65926 Frankfurt am Main, SAKSA, (DE)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 •Schimmel, Günther, BRD, SAKSA, (DE)

2 •Kotzian, Michael, Germany, SAKSA, (DE)

3 •Gradl, Reinhard, BRD, SAKSA, (DE)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Kolster Oy Ab, Salmisaarenaukio 1, 00180 Helsinki

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning - Title of the invention

Menetelmä kiteisten natriumsilikaattien valmistamiseksi

Förfarande för framställning av kristallina natriumsilikater

Menetelmä kiteisten natriumsilikaattien valmistamiseksi

Tämä keksintö koskee menetelmää sellaisten kiteisten natriumsilikaattien valmistamiseksi, joilla on kaavan $\text{Na}_2\text{Si}_x\text{O}_{2x+1}$ mukainen kerrosrakenne, jolloin x on välillä 2 - 3.

DE-hakemusjulkaisusta 37 18 350 on tunnettua valmistaa kiteisiä vedettömiä kerrosrakenteen ja moolisuhteen $\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O} = (1,9 - 3,5) : 1$ omaavia natriumsilikaatteja siten, että vesilasiliuoksia, joiden kiintoainepitoisuus on 20 - 65 paino-%, käsitellään sumutuskuivausvyöhykkeessä, niin että muodostuu vesipitoista amorfista natriumsilikaattia, jolloin sumutuskuivausvyöhykkeestä poistuvan jätekaasun lämpötila on vähintään 140 °C. Vesipitoista amorfista natriumsilikaattia lämpökäsitellään hehkutusvyöhykkeessä 1 - 60 min ajan lämpötilassa 500 - 800 °C, niin että läsnä on vähintään 10 paino-% palautettua ainesta, joka on saatu pienentämällä mekaanisesti aiemmin hehkutusvyöhykkeestä poistettua kiteistä natriumsilikaattia.

Tunnetussa menetelmässä on haitallista se, että se kuluttaa paljon energiaa on vaatii paljon investointeja. Tällöin hydrotermisesti valmistetuista vesilasiliuoksista vapautetaan taas vesi kahdessa vaiheessa, jolloin ensimmäistä vaihetta, nimittäin vesilasiliuoksen muuttamista kiintoaineeksi, varten tarvitaan sumutuskuivauslaitteisto.

Sen vuoksi tämän keksinnön tarkoituksena on esittää sellainen menetelmä kerrosrakenteen omaavien natriumsilikaattien valmistamiseksi, joka on toteutettavissa, niin että energiankulutus on vähäistä ja laitteistot yksinkertaisia.

Tähän päästään keksinnön mukaisesti niin, että sulatetaan hiekkaa ja soodaa moolisuhteessa $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} = 2 - 3,5$ lämpötiloissa 1200 - 1400 °C; että sulatteen jäähtymisen jälkeen muodostuva palamainen vesilasi jauhetaan hiukkaskokoon alle 2 mm; että jauhettu vesilasi käsitellään

pitkässä reaktiovyöhykkeessä pyörittämällä mekaanisesti 10 - 120 min lämpötiloissa 600 - 800 °C; ja että reaktiovyöhykkeestä poistuva materiaali jauhetaan hiukkaskokoon alle 1 mm.

5 Keksinnön mukainen menetelmä voi lisäksi olla valinnaisesti muotoiltu myös siten, että

a) jauhettuun vesilasiin lisätään 2 - 30 paino-% reaktiovyöhykkeestä poistuvan materiaalin määrään nähden reaktiotuotetta, jonka hiukkaskoko on alle 1 mm,

10 b) jauhettua vesilasia käsitellään reaktiovyöhykkeessä 45 - 90 min,

c) jauhettua vesilasia käsitellään reaktiovyöhykkeessä lämpötiloissa 700 - 760 °C.

15 Keksinnön mukaisesti sulattamalla hiekkaa ja soodaa moolisuhteessa $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} = 2 - 3,5$ muodostuva vesilasi on sulatteen jäähtymisen jälkeen palasina, joiden sivun pituus on noin 5 cm. Tämä vesilasi on röntgenamorfista ja normaaleissa olosuhteissa vain hyvin hitaasti veteen liukenevaa.

20 Keksinnön mukaisesti röntgenamorfinen vesilasi muutetaan kvantitatiivisesti kiteiseksi natriumsilikaatiksi siten, että se hienoksi jauhettuna käsitellään termisesti liikuttamalla mekaanisesti, minkä vaikutuksesta ulompi, jokaisen hiukkasen jo kiteytynyt kuori murskautuu ja tarvittava lämpö voi tunkeutua riittävällä nopeudella jokaiseen hiukkaseen edistäten kiteytymistä.

25 Keksinnön mukainen hienoksi jauhettun reaktiotuotteen (palautusaines) lisäys jauhettuun vesilasiin reaktiovyöhykkeessä saa aikaan kiteytymisnopeuden kasvamisen ja estää jauhettun vesilasin palamisen lämpökäsittelyn aikana.

30 Palamaisen vesilasin jauhaaminen suoritetaan edullisesti tukevilla, hitaasti pyörivillä iskumyllyillä, esimerkiksi vasaramyllyillä, jossa on seulasarja. Reaktiotuotteen jauhaaminen hienoksi voidaan suorittaa tärymyllyillä, kuulamyllyillä tai ilmasuihkumyllyillä.

Esimerkki 1

121 kg hiekkaa ($99 \% \text{SiO}_2$) ja 106 kg soodaa (moolisuhde $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} = 2$) sulatettiin allasuunissa ja vesilasisulate valettiin lämpötilassa 1300°C laakeisiin metallimuotteihin. Jäähdytynyt sulate murskautui palasiksi, joiden sivun pituus oli noin 5 cm. Palaset jauhettiin nopeudella 2100 min^{-1} pyörivässä vasaramyllyssä hiukkaskokoon alle 2 mm ja käsiteltiin pyörivässä kiertouunissa lämpötilassa n. 750°C , jolloin uunin seinämille muodostui heikkoja takertumia. Lopuksi kiertouunista poistuva materiaali jauhettiin hiukkaskokoon alle 1 mm.

Röntgenmittausten avulla ilmoitettiin, että materiaali koostui pääasiassa $\alpha\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$:sta ja sisälsi vähän $\delta\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$:ä.

Esimerkki 2

Esimerkki 1 toistettiin, mutta sitä muutettiin siten, että jauhettuun vesilasiin lisättiin sen tullessa pyörivään uuniin 20 kg palautettua ainesta (11 paino-%), jonka hiukkaskoko oli alle 1 mm. Sen johdosta pyörivän uunin sisäseinämällä ei tapahtunut minkäänlaista tarttumista.

Saatu materiaali koostui samoin pääasiassa $\alpha\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$:sta ja sisälsi vähän $\delta\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$:ä; sillä oli kuitenkin suurempi kiteisyys kuin esimerkin 1 mukaisesti saadulla materiaalilla.

Esimerkki 3

Esimerkki 1 toistettiin, mutta sitä muutettiin siten, että sulatettiin 192 kg hiekkaa 106 kg:n kanssa soodaa (moolisuhde $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} = 3,2$) ja että käsittely pyörivässä uunissa suoritettiin lämpötilassa 710°C .

Röntgentutkimuksien perusteella ilmoitettiin, että materiaali koostui pääasiassa $\text{Na}_2\text{Si}_3\text{O}_7$:stä, jossa oli pienet osuudet SiO_2 :a.

Patenttivaatimukset:

1. Menetelmä kaavan $\text{Na}_2\text{Si}_x\text{O}_{2x+1}$ mukaisen kerrosrakenteen omaavien kiteisten natriumsilikaattien valmistamiseksi, t u n n e t t u siitä, että sulatetaan hiekkaa ja soodaa moolisuhteessa $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} = 2 - 3,5$ lämpötiloissa $1200 - 1400^\circ\text{C}$; että sulatteen jäähtymisen jälkeen muodostuva palamainen vesilasi jauhetaan hiukkaskokoon alle 2 mm; että jauhettu vesilasi käsitellään pitkässä reaktiovyöhykkeessä pyörittämällä mekaanisesti 10 - 120 min lämpötiloissa $600 - 800^\circ\text{C}$; ja että reaktiovyöhykkeestä poistuva materiaali jauhetaan hiukkaskokoon alle 1 mm.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että jauhettuun vesilasiin lisätään 2 - 30 paino-% reaktiovyöhykkeestä poistuvan materiaalin määrästä reaktiotuotetta, jonka hienorakeisuus on alle 1 mm.

3. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että jauhettua vesilasia käsitellään reaktiovyöhykkeessä 45 - 90 min.

4. Vähintään yhden patenttivaatimuksen 1 - 3 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että jauhettua vesilasia käsitellään reaktiovyöhykkeessä lämpötiloissa $700 - 760^\circ\text{C}$.