

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY PATENTU TYMCZASOWEGO

78690

Patent tymczasowy dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 07.10.1972 (P. 158144)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 01.06.1973

Opis patentowy opublikowano: 30.10.1975

Kl. 22f, 1/28

MKP C09c 1/28

Twórcy wynalazku: Aurelia Woźnicka, Maria Gierymska, Wiesław Widerski

Uprawniony z patentu tymczasowego: Zakłady Chemiczne „Rudniki”,
Rudniki Częstochowskie (Polska)

Sposób wytwarzania aktywnej krzemionki, krzemianu glinowo-sodowego i krzemianu wapniowego, nie zbrylających się podczas operacji technologicznych stosowanych jako napełniacze do gum i tworzyw, oraz jako środki zapobiegające zbrylaniu

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania aktywnej krzemionki, krzemianu glinowo-sodowego i krzemianu wapniowego o wysokiej dyspersji i nie zbrylających się podczas operacji technologicznych i transportu.

Stosowane są one jako napełniacze do gum i innych tworzyw, oraz jako środki zapobiegające zbrylaniu, zwłaszcza do nawozów fosforowych.

Znany sposób wytwarzania aktywnej krzemionki polega na wytrącaniu jej z wodnych roztworów krzemianów alkalicznych roztworami kwasów mineralnych, w obecności 1–4% soli, takich jak chlorek amonu, siarczan amonu lub siarczany sodu, magnezu, chlorek wapnia. W celu otrzymania krzemianu glinowo-sodowego do medium strącającego dodaje się 8–25% siarczanu glinu, a dla otrzymania krzemianu wapniowego dodaje się 8–25% chlorku wapnia. Wytrącony osad oddziela się przez filtrację, repulpuje, ponownie filtruje i suszy.

Otrzymane produkty podczas suszenia i transportu zbrylają się, co powoduje konieczność wprowadzenia dodatkowej operacji – mielenia.

Celem wynalazku jest usunięcie tej wady, a zagadnieniem technicznym, które należy rozwiązać – opracowanie sposobu wytwarzania napełniaczy w stanie sypkim, nie wymagających mielenia. Sposób według wynalazku polega na wprowadzeniu do krzemionki lub wspomnianych krzemianów niewielkich ilości niejonowych środków powierzchniowo-czynnych, takich jak polioksyetylowane lub alkilowane alkohole oleilowe lub olbrotowe, lub alkilofenole, lub ich mieszaniny, względnie kationowych środków powierzchniowo-czynnych, zwłaszcza soli alkilowanych zasad amoniowych, takich jak bromek laurylopirydyniowy, monostearynian trójetano-loaminy, chlorek dwuetyloamino-etylo-amidu kwasu olejowego. Substancje te dodaje się bezpośrednio do oddzielonego przez filtrację i przemytego osadu wytrąconej krzemionki względnie krzemianu, mieszając całość w mieszalniku, lub rozpuszcza je w wodzie stosowanej do repulpacji i/lub przemywania tych osadów, bądź też wprowadza je do roztworu strącającego lub do roztworu krzemianu alkalicznego.

Ilość dodawanych środków powierzchniowo-czynnych wynosi 0,0001–1%, w przeliczeniu na produkt. Otrzymane po wysuszeniu w temperaturze nie przekraczającej 105°C produkty: krzemionka, krzemian glinowo-

sodowy lub wapniowy są sypkie oraz wolne od nierozpadających się bryłek i spieków. Mielenie ich jest niepotrzebne, gdyż charakteryzują się dużą dyspersją. Nie ulegają one zupełnie zbrylaniu podczas transportu i magazynowania.

Stwierdzono również, że dodatek wymienionych środków powierzchniowo-czynnych jest korzystny w przypadku suszenia krzemionki lub krzemianów w urządzeniach rozpyłowych, gdyż ułatwia fluidyzację. Ponadto nieoczekiwanie okazało się, że krzeminka i krzemiany otrzymane sposobem według wynalazku, wykazują własności antyzbrylające, zwłaszcza wprowadzone do nawozów fosforowych. Zmieszanie nawozu z 0,6–2% jednej z tych substancji zabezpiecza go całkowicie przed zbrylaniem.

Przykład I. Do reaktora o pojemności 200 litrów zaopatrzonego w mieszadło propelerowe o 1600 obrotów na minutę wprowadza się 20 litrów wody i 2 g niejonowego środka powierzchniowo-czynnego polioksyetylowanego alkilofenolu, ogrzewa do temperatury 70°C i przy ciągłym mieszaniu dozuje 50 kg roztworu szkła wodnego sodowego o module 3 i zawartości 6% SiO_2 i 2,5% Na_2SO_4 z innego dozownika dozuje się równoległe około 30 kg kwasu siarkowego o zawartości 3,8% H_2SO_4 . Czas dozowania reagentów trwa około 50 minut. W czasie dozowania utrzymuje się 8–9 pH zawiesiny, a w końcowej fazie strącania obniża pH do 3. Otrzymaną zawiesinę filtruje się na urządzeniu filtracyjnym (prasie filtracyjnej komorowej). Zdjętą zaś z prasy filtracyjnej pastę repulpuje się w reaktorze z mieszadłem propelerowym, dodając 20 litrów wody o twardości 2°n. Po uruchomieniu mieszadła miesza się 20 minut, a następnie ponownie filtruje na prasie filtracyjnej, skąd po zdjęciu kieruje do suszarki tunelowej. Otrzymana krzemionka jest sypka, posiada masę nasypową 100–130 g/dm³, masę utrzoną 180–240 g/dm³, przesiew na sicie 125 = 0%, na sicie Nr 63 mniej niż 0,3%.

Przykład II. Do reaktora jak w przykładzie I, ale z przelewem dozuje się w sposób ciągły równoległe szkło wodne sodowe o module 3 i gęstości 1,4 g/cm³ z zawartością 0,1 g/l polioksyetylowanego alkilofenolu z roztworem siarczanu glinowego o zawartości 0,3% Al_2O_3 . Szybkość dozowania szkła wodnego sodowego 2,5 l/minutę, szybkość dozowania roztworu siarczanu glinowego 25 l/minutę. W reaktorze utrzymuje się temperaturę 80°C, oraz pH 9,5–10,5. Otrzymaną zawiesinę filtruje się na urządzeniu filtracyjnym lub prasie filtracyjnej komorowej. Zdjętą z prasy filtracyjnej pastę repulpuje się w reaktorze z mieszadłem propelerowym dodając 30 litrów wody o twardości 2°n. i dalej postępuje jak w przykładzie pierwszym. Otrzymany produkt charakteryzuje się masą materiału utrzonego 280–300 g/dm³.

Przykład III. Do reaktora jak w przykładzie I wprowadza się 135 litrów rozcieńczonego szkła wodnego sodowego o zawartości 7% SiO_2 ogrzanego do 70°C, następnie wprowadza 2 g polioksyetylowanego alkilofenolu, miesza przez około 5 minut i dozuje równocześnie, w ciągu 50 minut 58 litrów 5%-ego CaCl_2 oraz około 33 kg 15%-ego roztworu kwasu siarkowego, utrzymując pH mieszaniny reakcyjnej w granicach 9,5–10. Otrzymaną zawiesinę poddaje się filtracji, uzyskując osad, który repulpuje się w reaktorze z mieszadłem propelerowym dodając 30 litrów wody. Dalej postępuje się jak w przykładzie I.

Przykład IV, V, VI. Proces prowadzi się jak w przykładach I, II, III z tą różnicą, że alkilofenol wprowadza się nie do środowiska reakcji, lecz do wody stosowanej do repulpacji.

Przykład VII, VIII, IX. Proces prowadzi się jak w przykładach I, II, III, z tą różnicą, że alkilofenol wprowadza się nie do środowiska reakcji, lecz do oddzielnego przez filtrację i przemycanego osadu krzemionki lub krzemianu, przeniesionego do mieszalnika z mieszadłem propelerowym.

Stosując zamiast alkilofenolu polioksyetylowane lub alkilowane alkohole oleilowe lub olbrotowe, lub różne mieszaniny tych substancji, lub też kationowe środki powierzchniowo-czynne, zwłaszcza sole alkilowanych zasad amoniowych, takie jak bromek laurylopirydyniowy, lub monostearynian trójetanoloaminy, lub chlorek dwuetyloamino-etylo-amidu kwasu olejowego, proces prowadzi się w sposób podany w przykładach I–IX. Produkty otrzymane sposobami opisanymi w przykładach I–IX, niezależnie od rodzaju zastosowanego środka powierzchniowo-czynnego, posiadają następujące własności:

1. Krzemionka aktywna:

masa materiału nasypanego	– 100–120 g/dm ³
masa materiału utrzonego	– 240–260 g/dm ³
pozostałość na sicie o boku oczka 0,125 mm	– 0,0%
pozostałość na sicie o boku oczka 0,063 mm	– 0,2–0,3%

2. Krzemian glinowo sodowy:

masa materiału nasypanego	– 160–170 g/dm ³
masa materiału utrzonego	– 240–260 g/dm ³
pozostałość na sicie o boku oczka 0,125 mm	– 0,0%
pozostałość na sicie o boku oczka 0,063 mm	– 0,2–0,3%

3. Krzemian wapniowy:

masa materiału nasypanego	– 200–215 g/dm ³
---------------------------	-----------------------------

masa materiału utręsionego	— 300—315 g/dm ³
pozostałość na sicie o boku oczka 0,125 mm	— 0,0%
pozostałość na sicie o boku oczka 0,063 mm	— 0,2—0,5%

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania aktywnej krzemionki, lub krzemianu glonowo-sodowego lub krzemianu wapniowego, odpornych na zbrylanie, polegający na wytrącaniu ich z roztworu krzemianu alkalicznego za pomocą roztworu kwasu mineralnego zwłaszcza siarkowego i ewentualnie w obecności odpowiednich soli współstrącających, takich jak siarczan glinu lub chlorek wapnia, oddzielaniu osadu przez filtrację, przemywaniu go i suszeniu, znamienny tym, że przemyty, mokry osad miesza się z 0,0001—1% niejonowych środków powierzchniowo-czynnych, zwłaszcza takich jak polioksyetylowane lub alkilowane alkohole olejowe, lub olbrotowe lub alkilofenole, lub mieszaniny tych związków, lub kationowych środków powierzchniowo-czynnych, zwłaszcza soli alkilowanych zasad amoniowych korzystnie takich jak bromek laurylopirydyniowy, monostearynian trójetanolaminy, chlorek dwuetylo-amino-etylo-amidu kwasu olejowego, po czym suszy je w znany sposób, w temperaturze nie przekraczającej 105°C.

2. Odmiana sposobu według zastrz. 1, znamienna tym, że wspomniane środki powierzchniowo-czynne wprowadza się do wody lub roztworu stosowanego do repulpcji i/lub przemywania wytrąconego i oddzielonego osadu wspomnianej krzemionki lub krzemianu.

3. Odmiana sposobu według zastrz. 1, znamienna tym, że wspomniane środki powierzchniowo-czynne wprowadza się do wspomnianych roztworów strącających lub do wspomnianego roztworu krzemianu alkalicznego.