

12 października 1926 r.

URZĄD PATENTOWY



BIBLIOTEKA

Urząd Patentowy
Warszawa

RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ OPIS PATENTOWY

Nr 3893.

Ernst Waldemar Jungner
(Kneippbaden, Szwecja).

Kl. 12-1-13

128, 7/02

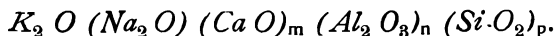
Sposób wytwarzania węglańu alkalicznego i równocześnie przytem hydraulicznego cementu z mineralnych krzemianów zawierających alkalia.

Zgłoszono 31 grudnia 1920 r.

Udzielono 8 stycznia 1926 r.

Pierwszeństwo: 7 stycznia 1916 r. (Szwecja).

Wiadomo, że szpat polny i inne alkaliczne minerały krzemianowe mogą być związane z wapnem lub związkami wapniowymi, jeżeli minerały zostaną w stanie pyłu zmieszane z wapnem, a mieszanina zostanie zagrzana do temperatury około 1000° C, lub wyżej. Tworzą się wtedy zasadowe krzemiany alkaliczno - wapniowo - glinowe, których skład można empirycznie przedstawić ogólnym wzorem:



W tych połączeniach może być zastąpiona część tlenku glinowego tlenkiem żelaza $Fe_2 O_3$, a część wapna tlenkiem magnezowym MgO lub innym zasadowym tlenkiem dwuwartościowego metalu.

W rozżarzonym stanie mieszaniny alkalia są nietrwale związane, a w kąpeli chemicznej alkalia te są tem mniej trwale związane im bardziej zwiększona jest ilość wapna (zasadowość) i również im bardziej wzrasta temperatura. Po ochłodzeniu mieszaniny, jak wiadomo, może być odciągnięta większa lub mniejsza część alkaliów i rozpuszczona w wodzie.

W razie gdy temperatura zostanie podwyższona na 1400° C lub wyżej (temperatura ta dla minerałów alkalicznych rozmaitego zestawienia jest nieco różna) zachodzi tego rodzaju reakcja, że alkalia wydzielone zostają z wapna w postaci gazu.

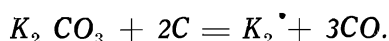
Przy przeprowadzaniu tego procesu w większej mierze należy stosować znacznie

wyższe temperatury, a mianowicie od 1450° C do 1500° C lub wyżej. Te wysokie temperatury zwiększają znacznie koszty prowadzenia procesu.

Według niniejszego wynalazku wykryto, że alkalja mogą być w bardzo prosty sposób łatwo i zupełnie oddzielone w postaci gazu już przy o wiele niższych temperaturach.

Sposób niniejszy polega na tem, że do mieszaniny wapna i alkalicznego związku mineralnego dodaje się pewną, oznaczoną, zwykle małą, ilość delikatnie rozdrobnionego węgla lub związku, zawierającego węgiel, poczem mieszanina zostaje ogrzana w atmosferze, zawierającej kwas węglowy.

Do wytwarzania metali alkalicznych stosowano już oddawna proces według następującego dobrze znanego równania:



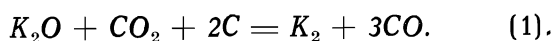
Jak wiadomo, reakcja ta wymaga ogrzania do jasnego czerwonego żaru (około 1200°C).

W wyżej opisanej mieszaninie wapna i alkalicznego minerału krzemianowego, alkalja występują w bardzo nietrwale związanej postaci.

W razie gdy ogrzewanie odbywa się przy wolnym ogniu, to znaczy w atmosferze gazów spalinyowych, zawierających kwas węglowy (np. w piecu, używanym do wypalania cementu) i w razie gdy do mieszaniny dodana jest odpowiednia ilość delikatnie rozdrobnionego ciała, zawierającego węgiel, to otrzymuje się następujące związki.

1. luźno związane alkalja ($K_2 O, Na_2 O$).
2. kwas węglowy CO_2 .
3. węgiel.

Produkty te reagują z sobą, a mianowicie według następującego równania:



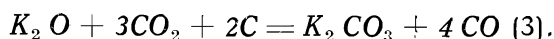
Reakcja odbywa się przytem wskutek chemicznego powinowactwa węgla, ponieważ została osiągnięta temperatura, przy

której alkalja — jak wyżej wspomniano, usunięto przez wapno i odgazowanie. Tlenek alkali i kwas węglowy tworzą węglany, wskutek powinowactwa węgla, chociaż w rzeczywistości ten wypadek nie zachodzi. Reakcja (1) jest przeto, jak widoczne, w gruncie rzeczy identyczna z wyżej wspomnianą znaną reakcją wytwarzania metali alkalicznych z węglanów i węgla.

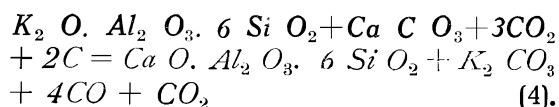
Zgazowany metal alkaliczny łączy się wtenczas z nowemi ilościami kwasu węglowego na węglan według równania:



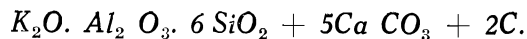
Powyższe reakcje mogą być sumarycznie przedstawione według następującego równania:



Przypuściwszy, że np. krzemian glinowo-potasowy (ortoklaz) został użyty w postaci czystej, jak również i czysty węglan wapniowy, reakcja może być sumarycznie ujęta we wzór:



Jednakże w praktyce zaleca się użyć przynajmniej pięć razy tyle części wagowych wapna ($Ca O$) równoważnego potasowi. Skład materiału surowego w tych okolicznościach można przedstawić następującym wzorem:



z czego widać, że zawartość węgla powinna wynosić przynajmniej 2,5%. W praktyce stosuje się jednak przedewszystkiem taką ilość węgla, która wynosi 4 do 10% materiału surowego.

Przy użyciu większych ilości węgla, niż

te które wymagane są do reakcji, zostaje naturalnie nadmierna ilość spalcą na kwas węglowy, który przytem, jak wynika z reakcji, bierze udział w reakcji całkowicie lub częściowo i szczególnie łatwo wstępuje w te reakcje.

Reakcja przebiega tem szybciej i zupełniej, im delikatniej rozdrobniony jest węgiel. Przy użyciu koksu, węgla kamiennego, antracytu i t. d. muszą być one tak drobno zmielone, że powinny zupełnie przejść przez tkaninę drucianą o 5000 oczek na cm^2 .

Zamiast węgla można użyć, jak wspomniano, odpowiedniego materiału, zawierającego węgiel (organiczny produkt) jak np. trocin lub podobnych materiałów.

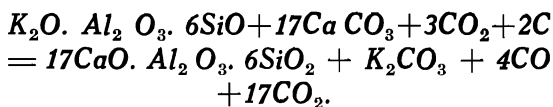
Zamiast minerału krzemianowego, zawierającego alkalię—co naturalnie może obejmować także rodzaje skał, zawierające tego rodzaju minerały, stosować można także mniej zwietrzałe produkty tego rodzaju minerałów i rodzajów skał, jak ił, łupek iłowy i podobne materiały.

Związany z wapnem kwas węglowy ulatnia się wcześniej, zanim zostanie osiągnięta temperatura wyżej opisanej reakcji, a tem samem nie bierze żadnego udziału w reakcji.

W razie gdy zamierzone jest równoczesne wytwarzanie hydraulicznego cementu (cement portlandzki), należy użyć tak wielką ilość wapna (CaO), że stosunek pomiędzy wapnem a całą zawartością mieszaniny do kwasu krzemowego i tlenków (to znaczy hydrauliczny moduł)

$$\frac{\text{CaO}}{\text{SiO}_2 \quad \text{Al}_2 \text{O}_3 \quad \text{Fe}_2 \text{O}_3}$$

powinien wynosić najmniej 1, 7. W praktyce stosuje się jednak przeważnie moduł około 2, 1. Przypuściwszy, że zostały użyte czyste składniki, wtedy reakcja i względne ilości będą:



Jak wynika z tego równania, ilość węgla, która potrzebna jest do reakcji, wynosi teoretycznie przyjąwszy około 1,5% surowej mieszaniny, przyczem kwas węglowy zostaje pobrany z paliwą pieca.

Jak wyżej wspomniano, praktyczniej jest użyć większą ilość węgla, która wynosi tutaj 4 do 10% ciężaru mieszaniny surowej. Ilość paliwa do pieca może być zmniejszona przytem w stosunku do tego zwiększenia.

Minerały krzemianowe, zawierające alkalię, często zawierają znaczną ilość wolnego kwasu krzemowego w postaci kwarcu, a ponieważ wskutek tego tak zwany moduł krzemianowy (stosunek pomiędzy kwasem krzemowym — SiO_2 z jednej strony, a całą zawartością tlenków: $\text{Al}_2 \text{O}_3 + \text{Fe}_2 \text{O}_3$ z drugiej strony) często bywa za mały, praktycznie jest przytem dodać do surowej mieszaniny małe ilości tlenków żelaza, lub tlenku glinowego (jak bauksyt) lub podobnych materiałów. Tego rodzaju sposoby są dobrze znane w chemii cementu.

Temperatura jest naturalnie przy niniejszym procesie bardzo wysoka, a opalenie odbywa się bez przerwy podczas tak długiego czasu, że uzyskuje się dobrze znany cement. Dlatego wymagane stosownie do okoliczności temperatury od 1250° do 1400°C . Wielkie znaczenie oprócz tego ma to, że temperatura i czas opalania wystarczają do osiągnięcia, praktycznie biorąc, wolnego od alkaliów cementu, ponieważ jego właściwości okazałyby się w przeciwnym razie wadliwemi.

Proces może być przeprowadzony, czy to dla równoczesnego wytwarzania cementu lub też nie, przedewszystkiem w piecu tego rodzaju, który używany jest przy zwyczajnem wypalaniu cementu.

Węglan alkaliczny uchodzi przytem w postaci dymu, który przedewszystkiem zostaje zebrany i odzyskiwany w ten sposób, że gazy spalinowe, praktycznie przez oziębianie, w odpowiedni sposób doprowadzane są do wody, poczem węglan alkaliczny po-

chłonięty przez wodę otrzymany zostaje przez odparowanie.

Przy wykonaniu procesu w piecu szybowym musi być materiał surowy w odpowiedni sposób zbrykietowany. To można uskutecznić w ten sposób, że materiał surowy rozrobiony na ciasto w mleku wapiennym zostaje zbrykietowany w odpowiedni sposób. Można także stosować do przeprowadzenia procesu elektryczne piece o stosownej budowie, przyczem jednak naturalnie musi być doprowadzany kwas węglowy lub, w razie dostatecznie wielkiej zawartości węgla w brykiecie, dostateczna ilość powietrza.

Temperatura nie powinna być w żadnym wypadku tak wysoka, ażeby minerały topiły się i oddzielały od węgla, ponieważ w tym wypadku nie byłaby możliwa reakcja chemiczna.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób wytwarzania węglanu alkaliów, znamienny tem, że mieszanina spro-

szkowanego, alkalicznego minerału krzemianowego, sproszkowanego materiału, zawierającego wapno, i delikatnie rozdrobnionego węgla lub delikatnie rozdrobnionego, zawierającego węgiel materiału (organiczna substancja) ogrzana zostaje w obecności kwasu węglowego względnie gazów spalinowych lub powietrza, do takiej temperatury, że alkalia oddestylowuje się jako węglan alkaliczny, który w odpowiedni sposób zostaje gromadzony i odzyskiwany.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tem, że zawartość wapna (CaO) w mieszaninie surowej wynosi przynajmniej 1,7 całej zawartości kwasu krzemowego (SiO_2) i tlenków ($\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$), przyczem jako pozostałość po zgazowaniu alkaliów otrzymuje się klinkier cementowy, który po zmieleniu tworzy hydrauliczny cement (cement portlandzki).

Ernst Waldemar Jungner.

Zastępca: M. Kryzan,
rzecznik patentowy.