



URAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

254233
(11) (B1)

(51) Int. Cl.⁴
C 07 G 1/00

(22) Prihlásené 10 04 86
(21) (PV 2627-86.E)

(40) Zverejnené 14 05 87

(45) Vydané 15 11 88

(75)

Autor vynálezu

STANÍK VOJTECH ing. CSc., DANIŠ LUDOVÍT ing.,
BISTRICKÁ MARGITA ing., BRATISLAVA

(54) Spôsob výroby stabilizovaného lignínsulfonanu železnatého

1

2

Riešenie sa zaoberá spôsobom výroby stabilizovaného lignínsulfonanu železnatého. Jeho podstata spočíva v tom, že sulfitové výluhy a/alebo sulfitové výpalky prípadne s obsahom sacharidov sa v kyslom prostredí stabilizujú kyselinou sírovou a/alebo hydroxidom vápenatým pri teplote 30 až 105 °C po dobu 1 až 24 h pri pH 0,1 až 5, pričom vzniklý roztok sa upraví na pH 2 až 3 hydroxidom sodným, hydroxidom amónnym alebo kyselinou sírovou, potom sa pri teplote 30 až 90 °C po dobu 15 min. až 48 h pridá síran železnatý v takom množstve, aby roztok vzniklého lignínsulfonanu železnatého po úprave s hydroxidom sodným na pH 2,5 až 3,5 obsahoval 0,1 až 13 g železa na 100 g sušiny reakčného roztoku. Riešenie sa dá využívať v geologickom priemysle, stavebnom priemysle ako retardér tuhnutia cementovej malty a pod.

Predmetom vynálezu je spôsob výroby stabilizovaného lignínsulfonanu železnatého ako aditíva výplachu pre geologický prieskum.

Pri geologickom prieskume pôdy hlbinným vŕtaním odvrtnú horninu zo sondy na povrch vynáša vrtný výplach. Tento je vháňaný do sondy výkonnými čerpadlami. Vrtný výplach pri hĺbení sondy recirkuluje a ako recirkulujúce médium musí vykazovať počas vŕtania určité reologické vlastnosti ako sú: viskozita, čerpatelnosť, filtrovateľnosť, hrúbka filtračného koláčť a tixotropia.

Aby výplach vykazoval uvedené vlastnosti, pridávajú sa do vrtného výplachu aditíva, napr. organické zlúčeniny s obsahom chrómu, ako je Metalignit X-30, Adisol, Adisol AF alebo obdobné chróm obsahujúce zlúčeniny, ako je Q Broxin. Aj keď uvedené činidlá zabezpečujú vrtnému výplachu požadované reologické vlastnosti, ich spoločnou nevýhodou je, že obsahujú chróm, ktorý je toxický. Z tohto dôvodu sú uvedené činidlá hygienicky závadné pri hľadaní podzemných zásob pitnej vody, pri navŕtaní nových zdrojov a studní na pitnú vodu. Okrem toho pri kalovom hospodárstve vrtného výplachu je možnosť, že jeho časť sa dostáva do pôdy, presahuje až do spodných vôd a ich znečisťuje. Zo zdravotníckeho hľadiska zvlášť chróm v spodných vodách je nevítanou zložkou. Z toho dôvodu sa ukázalo najvyššie žiadúce nahradiť v aditívach, ktoré obsahujú toxický kation chrómu, netoxickým kationom železa.

Doterajšie známe postupy prípravy lignínsulfonanu železnatého sa zakladajú na pôsobení síranu železnatého na roztok sulfitového výluhu alebo sulfitových výpalkov, a to za tepla. Nedostatky takéhoto postupu spočívajú v tom, že sulfitové výluhy a sulfitové výpalky sa pred vlastnou reakciou nestabilizovali a tvorba lignínsulfonanu železnatého sa nepreviedla pri optimálnom pH reakčného prostredia.

Uvedené nevýhody odstraňuje spôsob, ktorého podstata spočíva v tom, že sa sulfitové výluhy a/alebo sulfitové výpalky popri prípade s obsahom sacharidov v kyslom prostredí stabilizujú kyselinou sírovou a/alebo hydroxidom vápenatým pri teplote 30 až 105 °C po dobu 1 hodiny až 24 hodín pri pH 0,1 až 5, pričom vzniklý roztok sa upraví na pH 2 až 3 hydroxidom amónnym alebo kyselinou sírovou, potom sa pri teplote 30 až 90 °C po dobu 15 min. až 48 hodín pridá síran železnatý v množstve 0,03 až 30 g na 100 g reakčného roztoku tak, aby roztok vzniklého lignínsulfonanu železnatého po úprave s hydroxidom sodným na pH 2,5 až 3,5 obsahoval 0,1 až 13 g železa na 100 g sušiny reakčného roztoku.

Kolísavý obsah voľnej a aldehydickej viazanej kyseliny siričitej, viazanej na kyselinu lignínsulfonovú a monosacharidy v použitých sulfitových výluhoch a sulfitových vý-

palkoch, sú príčinou ich neštandardných reologických vlastností. Odstránením tohto nedostatku podľa vynálezu, sa reologické vlastnosti východzej suroviny stabilizujú, stávajú sa vhodnou surovinou a dávajú možnosť z nich vyrobiť vysokoúčinné aditívum štandardných reologických vlastností.

Pri stabilizácii v kyslom prostredí, účinkom kyseliny sírovej z reakčného roztoku, prchá plyný kyslík siričitý. Tento vzniká rozkladom voľnej kyseliny siričitej, pritomnej v reakčnom roztoku, ako aj rozkladom kyseliny siričitej aldehydickej viazanej na kyselinu lignínsulfonovú a monosacharidy, obsiahnuté v použitých sulfitových výluhoch a sulfitových výpalkoch. Pri stabilizácii v kyslom prostredí, účinkom hydroxidu vápenatého za tepla, dochádza k reakcii použitej zásady s kyselinou siričitou, pritomnou v roztoku k odštiepovaniu aldehydickej viazanej kyseliny siričitej za súčasnej tvorby siričitanov.

V prípade, že reakčné prostredie lignínsulfonanu železnatého neleží v oblasti pH 2,5 až 3,5, nezíská sa lignínsulfonan železnatý optimálnych reologických vlastností. Pri pH vyššom ako 3,5 z reakčného roztoku sa vylučuje železo a získa sa zmes lignínsulfonanu železnatého, hydroxidu železnatého a hydroxidu železitého. Pri pH nižšom ako 2,5 získaný lignínsulfonan železnatý nevykazuje dostatočnú schopnosť znižovať viskozitu suspenzií. V oboch prípadoch sa získa lignínsulfonan železnatý, ktorý nevykazuje maximálne reologické vlastnosti.

Príklad 1

850 l zahustených sulfitových výluhov konc. 51,3 hmot. percent s obsahom monosacharidov 23 hmot. percent sa podľa AO č. 234 808 pri teplote 95 °C desulfituje a desacharizuje za neustáleho miešania účinkom 145 litrov hydroxidu sodného o koncentrácii 330 g v 1 litri pri pH = 13 po dobu 2 hodín. Reakčný roztok sa zriedi 1 000 l teplej vody a kyselinou sírovou koncentracie 95,02 hmot. % upraví sa za miešania na pH = 2,5. Do desacharizovaného a desulfitovaného roztoku sa postupne pripustí 64 litrov roztoku síranu železnatého teploty 60 °C a obsahu 32,5 g železa v 1 l a pri teplote reakčného roztoku 60 °C sa mieša 15 minút. Roztok sa potom neutralizuje hydroxidom sodným na pH = 2,5. Síran vápenatý ako vedľajší reakčný produkt sa oddelí od roztoku napr. sedimentáciou alebo filtráciou.

Získaný číry roztok lignínsulfonanu železnatého po prepočítaní na 100 g sušiny roztoku obsahuje 0,31 g kationu železa a vykazuje vynikajúce reologické vlastnosti. Jeden gram sušiny roztoku v 100 g sladkovodnej bentonitovej suspenzie Sabenyl o koncentrácii 6 % zníži pri 20 °C jej rela-

tívnu viskozitu o 50 %, filtráciu o 20 %, hrúbku odfiltrovaného koláča o 50 %, pričom suspenzia vykazuje tixotropné vlastnosti a je dobre čerpatelná.

Príklad 2

920 l sulfitových výluhov o konc. 11,1 hmot. % s obsahom 10,11 hmot. % monosacharidov o pH = 1,2 sa pri teplote 80 °C za miešania v teplom prostredí postupne neutralizuje na pH = 5 so 17,5 l vápenného mlieka s obsahom 13,72 % kyslíčnika vápenatého. Počas doby 1 až 24 hodín sa roztok desulfituje za vzniku siričitanu vápenatého. Nezreagované podiely hydroxidu vápenatého a vzniklý siričitan vápenatý sa oddelí sedimentáciou. Dekantáciou získaný číry roztok sa zahustí na koncentráciu 45 hmot. percent. 146 l uvedeným postupom pripraveného zahusteného sulfitového výluhu sa za miešania okyslí kyselinou sírovou o koncentrácii 93 hmot. % na pH = 2,8 zriedi sa vodou na objem 240 l, vyhreje sa na teplotu 60 °C a postupne sa pripustí 109 l síranu železnatého teploty 55 °C o obsahu 132 g železa v 1 l. Roztok sa nechá reagovať 48 hodín, pričom vzniklý síran vápenatý sa oddelí sedimentáciou.

Číry roztok po dekantácii sa zneutralizuje koncentrovaným hydroxidom sodným na pH = 3,5 a vysuší sa na kotúčovej sušiarňi. Získa sa prášok lignínsulfonanu železnatého o sušine 82 % a s obsahom 12,7 g železa v 100 g sušiny prášku. 1 g sušiny pripraveného prášku v 100 g sladkovodnej bentonitovej suspenzii o koncentrácii 6 % znižuje jej relatívnu viskozitu o 45 %, filtráciu o 10 %, hrúbku filtračného koláča o 15 %. Pripravená bentonitová suspenzia s obsahom lignínsulfonanu železnatého má pre prax vyhovujúcu čerpatelnosť a tixotropné vlastnosti.

Príklad 3

900 l zahustených sulfitových výpalkov konc. 49,5 hmot. % sa pri teplote 50 °C počas jednej hodiny postupne acidifikuje s koncentrovanou kyselinou sírovou na pH = 1,2 a roztok sa mieša až do uniknutia kyslíčnika siričitého. Potom sa zriedi 160 l vody, zneutralizuje sa hydroxidom sodným o konc. 330 g hydroxidu sodného v 1 l na pH = 3, vyhreje sa na teplotu 60 °C a nechá sa naň účinkovať 180 l roztoku síranu železnatého o konc. 131,5 g železa v litri. Po 1 hodinovom miešaní roztok vykazuje pH = 3,5, sušinu 390 g/l, obsah 3,8 g železa na 100 g sušiny roztoku. Obsah 1 % sušiny tohto roztoku pri skúškach na sladkovodnej suspenzii bentonitu o konc. 6 % znižoval jej zdánlivú viskozitu o 40 až 50 %, filtrateľnosť o 15 % a hrúbku odfiltrovaného koláča o 15 %.

Lignínsulfonan železnatý možno použiť v geologickom prieskume ako aditívum vrtného výplachu. Udržiava recirkulujúci vrtný výplach v čerpatelnom stave, vhodne upravuje viskozitu, filtráciu a tixotropiu vrtného výplachu. Možno ho aplikovať pri geologicko-prieskumných prácach, pri hľadaní nových ložísk ropy, zemného plynu, nových zásob nerastného bohatstva. Pretože je netoxický, možno ho s výhodou použiť pri odkrývaní podzemných zásob vody, najmä pri vŕtaní studní na pitnú vodu.

Ďalej ho možno aplikovať ako retardér tuhnutia cementovej malty, ako spomalovač tuhnutia betónu a ako činidlo proti chlóroze vinnej révy, ovocných stromov a okrasných rastlín. Veľkou výhodou vynálezu je, že pri výrobe sa využije odpad celulózo-papierenského priemyslu. Využitím predmetu vynálezu dôjde ku komplexnejšiemu zužitkovaniu drevnej hmoty, zníži sa znečisťovanie životného prostredia.

PREDMET VYNÁLEZU

Spôsob výroby stabilizovaného lignínsulfonanu železnatého zo sulfitových výluhov a/alebo sulfitových výpalkov, poprípade s obsahom sacharidov, vyznačujúci sa tým, že sulfitové výluhy a/alebo sulfitové výpalky poprípade s obsahom bez obsahu sacharidov, sa v kyslom prostredí stabilizujú kyselinou sírovou a/alebo hydroxidom vápenatým pri teplote 30 až 105 °C po dobu 1 až 24 hodín pri pH 0,1 až 5, pričom vzniklý

roztok sa upraví na hodnotu pH 2 až 3 hydroxidom sodným, hydroxidom amónnym alebo kyselinou sírovou, potom sa pri teplote 30 až 90 °C po dobu 15 minút až 48 hodín pridá síran železnatý v množstve 0,03 až 30 gramov na 100 g reakčného roztoku tak, aby roztok vzniklého lignínsulfonanu železnatého po úprave s hydroxidom sodným na pH 2,5 až 3,5 obsahoval 0,1 až 13 g železa na 100 g sušiny reakčného roztoku.