

ROMANIA

(19) **OFICIUL DE STAT
PENTRU INVENȚII ȘI MĂRCI**
București



(11) **Nr. brevet: 111565 B1**
(51) **Int.Cl.⁶ C 01 B 33/32**

(12)

BREVET DE INVENȚIE

Hotărârea de acordare a brevetului de invenție poate fi revocată
în termen de 6 luni de la data publicării

(21) **Nr. cerere: 95-01597**

(22) **Data de depozit: 13.09.1995**

(30) **Prioritate:**

(41) **Data publicării cererii:**
BOPI nr.

(42) **Data publicării hotărârii de acordare a brevetului:**
29.11.1996 BOPI nr. **11/1996**

(45) **Data eliberării și publicării brevetului:**
BOPI nr.

(61) **Perfecționare la brevet:**
Nr.

(62) **Divizată din cererea:**
Nr.

(86) **Cerere internațională PCT:**
Nr.

(87) **Publicare internațională:**
Nr.

(56) **Documente din stadiul tehnicii:**
CBI FR 2462390; FR 2 525 204

(71) **Solicitant: S.C. ALCHIM-S.R.L., Tulcea, RO**

(73) **Titular: (71)**

(72) **Inventatori: Gheorghică Maria, Bușilă Maria-Ana, Mara Eleonora-Luminița, Popescu Dumitru Dan,
Modan Marin, Stanciu Paul, Ionescu Vișan-Liviu, Antonescu Lucian-Adrian-Ioan, RO**

(74) **Mandatar:**

(54) **Procedeu de obținere a silicatului de sodiu lichid**

(57) **Rezumat:** Prezenta invenție se referă la un procedeu de obținere a soluției de silicat de sodiu, prin solubilizarea în autoclavă a cuarțului sau opalului, din nisipuri, cu o soluție de sodă caustică, amestecată cu o fracție recirculată, soluția rezultată fiind apoi încălzită și decantată, obținându-se silicatul de sodiu lichid, opalescent și o fracție recirculabilă. Produsul este folosit ca liant la prepararea

miezurilor în turnătorie, la fabricarea materialelor pentru sudură, în flotație ca dispersant în prepararea substanțelor nemetalice, în industria hârtiei, a detergenților.

Revendicări: 6

RO 111565 B1



Prezenta invenție se referă la un procedeu de obținere a silicatului de sodiu lichid, din materii prime, cu conținut ridicat de dioxid de siliciu de tip cuarț sau opal.

Invenția urmărește obținerea silicatului de sodiu lichid prin reacția dintre materia cu un conținut ridicat de dioxid de siliciu de tip cuarț sau opal, cum sunt nisipurile cuarțoase de Arghirești sau Miorcani, cu sodă caustică (hidroxid de sodiu) în mediu apos, sub presiune. Produsul este solicitat în multe domenii ale economiei: în special, în industria chimică, a hârtiei, ca liant la prepararea miezurilor în turnătorie, la fabricarea materialelor pentru sudură, în flotație ca dispersant în prepararea substanțelor nemetalifere.

Pentru obținerea silicatului de sodiu lichid, se cunosc până în prezent o serie de procedee ce constau într-o primă etapă, în topirea unui amestec de nisip cu carbonat de sodiu, la temperaturi mai mari de 1100°C în cuptoare speciale, precum și cele utilizate în industria sticlei și a silicaților, obținându-se silicat de sodiu solid și într-o a doua etapă ce constă în solubilizarea silicatului solid în mediu apos, de obicei apă, sub presiune la aproximativ 6 bari și o temperatură de 150°C. Produsul obținut este supus, în continuare, filtrării pentru eliminarea reziduurilor. Aceasta este singura metodă industrială utilizată în prezent.

Un astfel de procedeu este costisitor, deoarece topirea necesită un consum semnificativ de combustibil, gaze sau cărbune. Pe de altă parte secția de topire necesită o întreținere importantă, datorită faptului că există posibilitatea de atacare a cărămidilor de către carbonatul de sodiu.

De asemenea, silicatul de sodiu pentru a fi solubilizat necesită o operație suplimentară de măcinare până la dimensiuni de aproximativ 10 ... 20 mm, ceea ce se traduce printr-un consum suplimentar de energie electrică.

Se cunosc și alte procedee de obținere a silicatului de sodiu solid,

utilizat ulterior ca materie primă la obținerea silicatului de sodiu lichid. Conform unor asemenea procedee, sunt necesare temperaturi cuprinse între 1200 și 1400°C, sticla solubilă obținută sub formă de bucăți după tratamentul termic trebuie răcită și măcinată până la dimensiuni sub 2 mm, ceea ce determină consumuri energetice importante.

Procedeele menționate mai sus, prezintă unele dezavantaje specifice sau comune cum sunt :

- consumuri energetice mari, necesitatea calcinării la temperaturi ridicate, produsul obținut are un domeniu restrâns pentru valorile modului silicic exprimat de raportul $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ determinat de compoziția inițială a șarjei introdusă la topire ;

- evacuarea unor cantități semnificative de reziduuri poluante în mediul înconjurător ;

- obținerea unor soluții de silicat de sodiu impurificate cu oxizi de calciu și de fier, în cantități determinate de conținutul acestora în materiile prime utilizate, impurități care influențează negativ calitatea soluțiilor de silicat de sodiu ce urmează a fi utilizate în diferite domenii în care se impun diverse restricții legate de acestea (de exemplu, în industria detergenților la fabricarea zeoliților foarte albi).

Se cunoaște, de asemenea, din literatura de specialitate, procedeu industrial de fabricare a soluției de silicat de sodiu, plecând de la materii prime cu cuarț, prin solubilizarea în soluții apoase de sodă caustică și carbonat de sodiu, la temperaturi ridicate de 220 ... 240°C și presiuni corespunzătoare de 27 ... 32 bari.

Procedeu constă în amestecarea continuă a unei părți din soluția de sodă caustică și carbonat cu nisipul cuarțos, care este apoi trimisă la operația de solubilizare, unde se amestecă cu restul de soluție caustică și carbonică, încălzită în prealabil.

Acest procedeu prezintă dezavantajul că, prin utilizarea sodei caustice cu carbonat de sodiu în ea, aceasta

crează condițiile depunerii de cruste pe pereții autoclavelor, care necesită o dezincrustare repetată și costisitoare. De asemenea, sunt necesare pompe de presiune ridicată, care determină investiții și costuri ridicate.

Procedeu conform invenției înăltură dezavantajele menționate, prin ceea că are loc solubilizarea în autoclavă a cuarțului sau opalului din nisipuri, cu o soluție de sodă caustică amestecată cu o fracție recirculată, amestecul obținut fiind apoi încălzit cu abur, urmat de limpezirea soluției rezultate prin decantare, când se obține soluția de silicat de sodiu opalescentă și o fracție recirculată.

Noul procedeu conform invenției constă într-o primă fază de preparare a pulpei crude, prin amestecarea materiei prime cuarțoase cu o soluție de sodă caustică (fără adaus de carbonat de sodiu) și cu o fracție recirculată. Frația recirculată, care reprezintă 1 ... 3 %, se compune din soluție de silicat de sodiu și nisip nereacționat, separate prin decantare după solubilizarea în autoclavă. Materia primă, care este nisipul cuarțos, nu este supusă nici unei operații pregătitoare de calcinare sau măcinare și are o greutate medie de 0,15 mm.

Pulpa crudă este încălzită prin barbotarea directă a aburului de detentă de la faza de solubilizare, până în apropierea punctului de fierbere. Pulpa încălzită este trecută la operația de solubilizare în autoclavă, unde este încălzită prin barbotare cu abur viu până la 220 ... 240°C și apoi menținută timp de o jumătate de oră până la 2 h. La încheierea solubilizării, vaporii de detentă sunt barboțiți la faza de pregătire a șarjei, iar soluția de silicat de sodiu rezultată este descărcată la faza de decantare. Aici se separă o fracție compusă din nisip nereacționat împreună cu o mică parte din soluția de silicat (între 1 și 3 %).

Avantajele procedurii constau în protecția autoclavei și reducerea proceselor de încrustare și a consumurilor energetice. De asemenea în funcție de dozajul efectuat la pregătirea pulpei

crude, se poate obține după autoclavizare orice raport ponderal între silicea și oxidul de sodiu (Na_2O) din soluție cuprins în domeniul 1,9 ... 3,5. De asemenea, se obțin soluții care conțin sub 40 mg/l fier.

Se dau, în continuare, exemple de realizare a procedurii conform invenției:

Exemplul 1. Se prepară o suspensie denumită "pulpă crusă" formată din : 154,3 g nisip cuarțos, 279,4 g leșie de sodă caustică, 50,1 g apă, 9,2 g fracție recirculată de la decantare, adică un total de 493 g. Această pulpă crudă, care conține : 156,6 g nisip cuarțos, 99,5 g hidroxid de sodiu (NaOH), 6,9 g silicat de sodiu, restul apă se introduce într-o autoclavă de 0,7 l și se încălzește din exterior la o temperatură de 230°C și o presiune de 28 atmosfere. După 40 min. se răcește autoclava și se obține o soluție stabilă, care se decantează. Se separă 0,308 l soluție de silicat de sodiu slab opalescentă, având raportul ponderal $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} = 1,945$ și conținutul de fier de 35,7 mg/l. De la decantare mai rezultă 9,2 g amestec format din 2,3 g nisip nereacționat și 6,9 g soluție silicat de sodiu, care se recirculă.

Exemplul 2. Într-o autoclavă de 10 l, prevăzută cu agitare mecanică și încălzire exterioară cu baie de ulei se încarcă o "pulpă crudă" formată din : 2,41 kg nisip cuarțos, 4,46 kg leșie caustică cu 35% NaOH , 0,12 kg recirculație (silicat de sodiu și nisip nereacționat), 5,01 kg apă. Se încălzește la 240°C și 34 at, apoi se menține temperatura timp de 35 min. Se oprește încălzirea și se descarcă prin detentă în atmosferă presiunea de vaporii, când temperatura scade la 150°C (la presiune atmosferică). Se vaporizează circa 4 kg apă și apoi presiunea atmosferică se descarcă din autoclavă 8 kg soluție, care se decantează. Se obțin prin limpezire, 7,85 kg soluție de silicat de sodiu, având un raport ponderal $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} = 2$ și un conținut de fier de 31,5 mg/l. De la decantare se mai separă 0,12 kg re

circulație.

Exemplul 3. Într-o autoclavă de 200 l, prevăzută cu barbotare directă cu abur, se încarcă 225 kg pulpă crudă care conține : 54,4 kg nisip cuarțos, 100,5 kg leșie caustică 35%, 2,3 kg recirculație, restul apă. Se barbotează abur viu până la temperatura de 240°C și se menține timp de 30 min. Se descarcă presiunea în atmosferă și rezultă o cantitate de 179,8 kg soluție care se decantează. Se obține după limpezire o cantitate 2,3 kg recirculație și 177 kg soluție de silicat de sodiu cu un raport ponderal $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} = 2,02$ și un conținut de fier de 28,7 mg/l.

Revendicări

1. Procedeu de obținere a silicatului de sodiu lichid, care se desfășoară la temperaturi de 220 ... 245°C și presiuni de 28 ... 32 bari, **caracterizat prin aceea că** are loc solubilizarea, în autoclavă, a cuarțului sau opalului din nisipuri cu o soluție de sodă caustică, amestecată cu o fracție recirculată, amestecul obținut fiind apoi încălzit cu abur, urmat de limpezirea soluției rezultate prin decantare când se obține

soluția de silicat de sodiu opalescentă și o fracție recirculată.

2. Procedeu conform revendicării

1, **caracterizat prin aceea că** fracția recirculată este compusă din nisipul nesolubilizat în autoclavă și din soluția de silicat de sodiu rezultată, fracția recirculată reprezentând 1 ... 3 % din amestecul autoclavizat.

3. Procedeu conform revendicării

1, **caracterizat prin aceea că** folosește ca materie primă nisipuri cuarțoase sau opal de puritate fără tratamente prealabile, cum ar fi măcinarea sau calcinarea.

4. Procedeu conform revendicării

1, **caracterizat prin aceea că** amestecul de nisip, soluție de sodă caustică și fracție recirculată este încălzit prin barbotarea directă a aburului rezultat la detenta vaporilor din autoclavă.

5. Procedeu conform revendicării

1, **caracterizat prin aceea că** se utilizează autoclavă din oțel obișnuit.

6. Procedeu conform revendicării

1, **caracterizat prin aceea că** se obține silicatul de sodiu lichid ce conține sub 40 mg Fe la litru, iar silicea solubilizată are un raport ponderal $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ cuprins între 1,9 și 2,5.

Președintele comisiei de examinare: **ing. Barbu Mara**

Examinator: **ing. Constantinescu Elena**