



Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 09.VII.1962 (P 99 233)

Pierwszeństwo: _____

Opublikowano: 15.X.1966

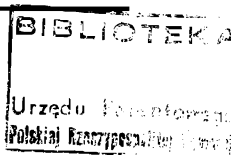
Kl. 12 i, 33/12

MKP C 01 b 33/12

UKD 661.68:
:546.284—
—31/—32

Współtwórcy wynalazku: mgr inż. Jan Nowacki, mgr Barbara Ciechomska

Właściciel patentu: Polska Akademia Nauk (Instytut Chemii Fizycznej),
Warszawa (Polska)



Sposób przeróbki glinokrzemianów i krzemianów jak kaolinów, ilów, glin, łupków na drodze roztworzenia kwasem siarkowym

1

Minerały ilaste składają się głównie ze związków glinu i krzemionki, obok których występują związki żelaza, tytanu, magnezu, manganu, wapnia, potasu oraz substancje organiczne jak torf, węgiel brunatny, korzenie roślin itp.

Surowce te przerabiane są głównie na materiały budowlane i wyroby ceramiczne. Produkuje się również z nich siarczany i tlenek glinu, przy których powstaje odpad składający się z krzemionki, nierozłożonych glinokrzemianów, krzemianów i związków żelaza, tytanu, magnezu, wapnia oraz substancji organicznych, szczególnie w postaci węgla brunatnego.

Znane i stosowane w przemyśle metody rozkładu glinokrzemianów polegają na prażeniu ich w temperaturze 700—900°C w celu przeprowadzenia związków glinu w formę rozpuszczalną w kwasach nieorganicznych, lub na ekstrakcji ciśnieniowej rozcieńczonym kwasem siarkowym.

Znane jest również roztwarzanie glinokrzemianów za pomocą stężonego kwasu siarkowego w temperaturach wyższych od temperatury wrzenia kwasu siarkowego. Celem tej metody jest wyłącznie uzyskanie siarczanu glinowego wolnego od związków żelaza. Wykorzystując to, że siarczany glinu jest bardziej trwałe w wyższych temperaturach od siarczanych żelaza, surowiec glinokrzemianowy roztwarza się kwasem siarkowym w temperaturze 400—500°C, przy czym siarczany żelaza rozkładają się z wydzielaniem tlenków. Krzemionka otrzymana

2

w tym procesie jako produkt uboczny, jest silnie zanieczyszczona tlenkami żelaza i praktycznie stanowi bezużyteczny odpad.

Celem wynalazku było opracowanie takiej metody roztwarzania surowca glinokrzemianowego, która pozwoliłaby równocześnie na otrzymanie czystej krzemionki, a z drugiej strony na pełne wykorzystanie soli zawartych w roztworze po ługowaniu.

Stwierdzono, że zachowanie określonej temperatury przy roztwarzaniu glinokrzemianów wpływa nie tylko na stopień roztworzenia minerału, ale z drugiej strony decyduje zarówno o czystości, ciężarze nasypowym i aktywności otrzymanej krzemionki.

Według wynalazku surowiec glinokrzemianowy roztwarza się stężonym kwasem siarkowym w temperaturze 300—400°C, najkorzystniej w temperaturze 350°C. Kwas siarkowy stosuje się w nadmiarze 10—25%-owym w stosunku do ilości rozpuszczalnych składników występujących w surowcu. Z tak traktowanego surowca po następnym wylugowaniu wodą odsadza się krzemionkę, z której po kilkukrotnym przepłukaniu wodą do zaniku jonów SO_4^{2-} , wysuszeniu i zmieleniu uzyskuje się czysty, jasny produkt o silnie rozwiniętej powierzchni i niskim ciężarze nasypowym. Dzięki tym właściwościom krzemionkę tę można stosować jako wypełniacz w przemyśle gumowym, kosmetycznym, przy wyrobie kabli i w innych gałęziach przemysłu chemicznego.

Roztwór po ługowaniu zawiera siarczany glinu, tytanu, żelaza dwu- i trójwartościowego, manganu, uranylu, potasowców, nieznaczną ilość siarczany wapniowego oraz wolny kwas siarkowy w ilości 1—3% w stosunku do masy roztworu.

Stwierdzono, że z roztworu tego można wydzielić w sposób prosty i ekonomiczny sole żelaza w postaci błękitu pruskiego o wysokiej czystości i odpowiedniej sile krycia. W tym celu należy z roztworu usunąć najpierw związki tytanu. Związki te wytrąca się z roztworu w znany sposób na drodze hydrolytycznej przez rozcieńczenie roztworu w takim stopniu, ażeby stężenie kwasu siarkowego wynosiło 0,25—0,75% i podgrzanie go do temperatury 20—100 °C. Wytrącone związki tytanu można po odsączeniu z roztworu dalej przerabiać na biel tytanową.

W kwaśnym roztworze po wydzieleniu związków tytanu pozostaje głównie siarczan glinowy, siarczany żelazawy żelazowy obok nieznaczących ilości siarczany magnezu, manganu, sodu, potasu, wapnia i śladowych ilości siarczany uranylu, jeśli surowiec ilasty zawiera uran. Z roztworu tego wytrąca się następnie sposobem według wynalazku błękit pruski.

Przed procesem strącania należy roztwór ewentualnie rozcieńczyć tak, ażeby stężenie obecnych w nim soli żelazawych i żelazowych nie przekraczało 200 g/l, gdyż w przeciwnym razie wytrącony następnie błękit pruski źle sedymentuje.

Stwierdzono, że obecność siarczany glinowego w tym roztworze warunkuje właściwy przebieg procesu wytrącania błękitu pruskiego. Sole glinowe dzięki działaniu koagulującemu ułatwiają bowiem sedymentację, przemywanie i filtrację soli żelaza w postaci błękitu pruskiego.

Znane jest wprawdzie z niemieckiego opisu patentowego nr 611290 wytrącanie błękitu pruskiego w obecności soli glinowych, jednak w tym przypadku sole glinowe ulegają współwytrącaniu. Różnica w zachowaniu się soli glinowych w sposobie według wynalazku i w sposobie opisanym w niemieckim opisie patentowym, polega na tym, że w pierwszym przypadku stosowany w procesie żelazocyjanek sodowy lub potasowy nie tworzy soli zespolonych z glinem, natomiast wprowadzony do reakcji w znanym sposobie żelazocyjanek amonowy tworzy sole zespolone z magnezem i glinem, które ulegają wytrącaniu.

Według wynalazku do roztworu dodaje się stechiometryczną ilość żelazocyjanu sodowego lub potasowego, bez uprzedniego dodawania środków utleniających w przeciwieństwie do znanych metod. Wyeliminowanie normalnie stosowanych środków utleniających możliwe jest dzięki temu, że w roztworze obecne są sole żelazawe i żelazowe. Przy działaniu bowiem na surowiec glinokrzemianowy parami kwasu siarkowego w temperaturze 300—400 °C nastąpiło częściowe utlenienie soli żelazawych do żelazowych.

Z roztworu kwaśnego wytrąca się błękit pruski o żądanym kolorze wysokiej czystości i odpowiedniej sile krycia. Dzięki obecności w roztworze soli glinowych osad ten dobrze sedymentuje, dobrze się filtruje i dobrze przemywa. Wytrącony błękit prus-

ki suszy się w temperaturze 40 °C i następnie rozdrabnia.

W roztworze po wydzieleniu tytanu i żelaza w postaci błękitu pruskiego pozostaje głównie siarczan glinowy, z którego wytrąca się wodorotlenek glinowy znaną metodą amoniakiem. Uzyskany produkt jest czysty, wolny od żelaza i tytanu.

Roztwór po odfiltrowaniu wodorotlenku glinowego zawiera głównie siarczan amonowy oraz ślady siarczany uranylowego, jeśli przerabiany był surowiec, zawierający uran jak np. ility turoszowskie. W roztworze znajdują się również wszystkie inne siarczany metali, które znajdowały się w przerabianym surowcu.

Roztwór ten może znaleźć zastosowanie jako płynny azotowy nawóz sztuczny z domieszką mikronawozu uranylowego, siarczany magnezowego, potasowego, manganowego, sodowego i śladowych ilości siarczany wapniowego.

Sposobem według wynalazku można przerabiać nie tylko naturalne glinokrzemiany, ale również odpady powstające przy otrzymywaniu soli glinowych, żelazowych i żelazawych, magnezowych, wapniowych i innych z krzemianowych surowców mineralnych.

Przykład I. 10 kg rozdrobnionego suchego ility z kopalni Turoszów o składzie: 30% Al_2O_3 ; 3% Fe_2O_3 ; 2,5% TiO_2 ; 58% SiO_2 ; 5—10% substancji organicznych i nieznaczących ilości związków magnezowych, manganowych i ziem alkalicznych miesza się z 15 kg stężonego kwasu siarkowego, umieszcza w piecu muflowym (może być płomienny) i podgrzewa do temperatury 300—400 °C. Zawartość pieca miesza się i masę reakcyjną utrzymuje w temp. 300—400 °C w ciągu 2 godzin. Następnie wyprażoną masę miele się w porcelanowym młynku kulowym i ługuje wodą w ilości 2—3-krotnie większej od ilości masy poreakcyjnej. Ługowanie prowadzi się pod ciśnieniem atmosferycznym. Otrzymaną zawiesinę filtruje się i przemywa na filtrze próżniowym do reakcji obojętnej, następnie suszy w temperaturze 105 °C i miele na młynie żarnowym. Otrzymany produkt przesiewa się przez sito o wymiarach oczek 0,075 mm.

Uzyskany produkt stanowi krzemionkę aktywną zwaną „białą sadzą” o ciężarze nasypowym 90—195 g/l i o dużej powierzchni właściwej, odpowiadającej normom. Filtrat po oddzieleniu krzemionki rozcieńcza się do stężenia 0,6% kwasu siarkowego i podgrzewa do temperatury 80 °C. Wydzielony osad soli tytanowych w postaci wodorotlenku tytanowego $\text{Ti}(\text{OH})_4$ odfiltruje się na filtrze próżniowym, przemywa do reakcji obojętnej, suszy i praży w temperaturze około 1000 °C. Celem zwiększenia siły krycia i uzyskania najwyższego stopnia bieli, biel tytanową rafinuje się stężonym kwasem siarkowym, przemywa, praży w temperaturze około 1000 °C, rozdrabnia i przesiewa przez sito o wymiarach oczka 0,06 mm. Uzyskany produkt posiada dużą siłę krycia i wysoki stopień bieli. Filtrat po wydzieleniu związków tytanowych wykazuje stężenie kwasu siarkowego około 0,5% oraz zawiera sole żelazawo-żelazowe w ilości około 10 g/l i sole glinowe w ilości około 100 g/l. Zadaje się go 0,35 kg żelazocyjanu sodowego rozpuszczonego w 2 l wody. Strącony

osad żelazocyjanku żelazawo-żelazowego odsącza się na filtrze próżniowym, przemywa wodą, suszy w temperaturze 40 °C, rozdrabnia na młynku żarnowym i przesiewa przez sito o wymiarach oczka 0,06 mm. Uzyskany produkt jest błękitem pruskim, odpowiadającym obowiązującym normom.

Z 10 kg suchego ilu turoszowskiego otrzymano 4,3 kg krzemionki aktywnej, 0,25 kg bieli tytanowej i 0,3 kg błękitu pruskiego.

Przykład II. 10 kg rozdrobnionego suchego odpadu przy produkcji siarczanu glinowego z ilów turoszowskich o składzie: 8% Al_2O_3 ; 5% Fe_2O_3 ; 5% TiO_2 ; 6% związków organicznych i 72% SiO_2 miesza się z 7,5 kg stężonego kwasu siarkowego (ilość zużytego kwasu siarkowego jest zależna od zawartości metali w surowcu) i postępuje identycznie jak opisano w przykładzie pierwszym. Z 10 kg suchego odpadu otrzymano 5,5 kg krzemionki aktywnej, 0,5 kg bieli tytanowej i 0,6 kg błękitu pruskiego.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób przeróbki glinokrzemianów i krzemianów jak kaolinów, ilów, glin, łupków na drodze roztwarzania stężonym kwasem siarkowym w temperaturze wyższej od temperatury wrzenia kwasu siarkowego, ługowania surowca wodą, oddzielania krzemionki i wydzielania soli obecnych w roztworze po ługowaniu, **znamienny tym**, że proces roztwarzania prowadzi się w temperaturze 300—400 °C, po czym z masy poreakcyjnej po rozcieńczeniu wodą odsącza się krzemionkę aktywną, zaś z pozostałego roztworu wytrąca się w znany sposób związki tytanu na drodze hydrolitycznej w temperaturze 20—100 °C, odsącza je, a roztwór ewentualnie rozcieńcza tak, ażeby stężenie soli żelazowych i żelazawych nie przekraczało 200 g/l i zadaje żelazocyjankiem potasowym lub sodowym w celu wytrącenia błękitu pruskiego, który odsącza się, zaś z filtratu ewentualnie oddziela się w znany sposób związki glinu.