

**POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA**



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

O P I S P A T E N T O W Y P A T E N T U T Y M C Z A S O W E G O

80 953

Patent tymczasowy dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 13.07.1970 (P. 142 001)

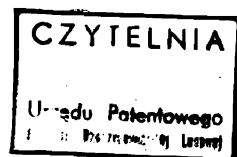
Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 05.04.1973

Opis patentowy opublikowano: 15.10.1975

Kl. 12i,33/12

MKP C01b 33/12



Twórcy wynalazku: Tadeusz Wiśniewski, Stefan Mosiński

Uprawniony z patentu tymczasowego: Instytut Przemysłu Organicznego, Warszawa (Polska)

Sposób oczyszczania krzemionki pochodzenia mineralnego

Przedmiotem wynalazku jest sposób oczyszczania krzemionki pochodzenia mineralnego przez jej trawienie kwasem nieorganicznym, przemywanie i suszenie lub prażenie. Sposób uszlachetniania różnych krzemionek pochodzenia mineralnego przez ich trawienie kwasem mineralnym jest znany od dawna, ale ze względu na złożoność problemu istnieje wiele różnych sposobów szczegółowego przeprowadzenia procesu uszlachetniania.

Istotnym ogniwem procesu uszlachetniania krzemionki jest etap jej wymywania po wytrawieniu i dalsze związane z tym postępowanie. Wymycie krzemionki jest procesem bardzo trudnym. Wskutek swoich dużych zdolności sorpcyjnych wiąże ona znaczne ilości wody, 50 i więcej procent wagowych, które praktycznie nie można od niej oddzielić na drodze mechanicznej. W tej sytuacji proces wymywania żelu krzemionkowego sprowadza się do stopniowego rozcieńczania wody w nim zawartej, co znacznie przedłuża i utrudnia jego wymycie. Związki metali, zwłaszcza żelaza, zawarte w krzemionce przechodzą podczas trawienia w sole i znaczna ich część utrzymywana jest siłami sorpcyjnymi na rozwiniętej powierzchni krzemionki, co również utrudnia wymycie. Ponadto warstwa krzemionki znajdująca się na filtrze stawia znaczny opór podczas filtracji, który nieproporcjonalnie szybko wzrasta ze wzrostem grubości warstwy oraz stopnia rozdrobnienia krzemionki i dlatego proces wymywania jest procesem długotrwałym, w którym występują korzystne warunki dla hydrolizy soli i wtórnego zanieczyszczenia krzemionki produktami hydrolizy. Według brytyjskiego opisu patentowego nr 696 943 proponuje się odmycie wytrawionej krzemionki z soli i kwasu za pomocą rozpuszczalników organicznych takich jak metanol, etanol albo alkohol izopropylowy. Patent holenderski Nr 6 506 027 zaleca w tym celu dodawanie do zawiesiny krzemionki w wodzie wymienniczy jonowych.

Oba te znane rozwiązania są kosztowne i uciążliwe w stosowaniu. Nie zapewniają one również dokładnego wymycia krzemionki, bowiem rozpuszczalniki organiczne mają mniejsze zdolności wymywania soli metali z krzemionki od wody, a za pomocą wymienniczy jonowych trudno usunąć jony metali związane siłami sorpcyjnymi z powierzchnią krzemionki a także z roztworu znajdującego się wewnątrz żelu krzemionkowego.

Celem wynalazku jest opracowanie takiego sposobu oczyszczania wytrawionej krzemionki, aby zachowując odpowiednią jakość końcowego produktu wyeliminować trudności związane z przemywaniem krzemionki zwłaszcza w skali przemysłowej.

Sposób oczyszczania krzemionki pochodzenia mineralnego według wynalazku polega na tym, że po zakończonym trawieniu dodaje się do mieszaniny reakcyjnej roztworu flokulantu, odsącza się wytrawioną

krzemionkę i kolejno przemywa się ją małą ilością stężonego kwasu solnego, wodą i ewentualnie małą ilością rozcieńczonego roztworu węglanu sodowego, po czym się ją suszy w temperaturze wyższej od 110° lub korzystniej praży w temperaturze wyższej od 400°C. Sposób według wynalazku dotyczy różnych rodzajów krzemionki pochodzenia naturalnego, w tym także krzemionki odpadowej powstałej w wyniku obróbki fizycznej lub chemicznej różnych minerałów takich jak gliny lub ity.

W sposobie według wynalazku trawi się surową krzemionkę kwasem siarkowym lub solnym, w ilości 30–50% wagowych w stosunku do krzemionki, w temperaturze 95–150°C, korzystnie w temperaturze 120–140°C, pod ciśnieniem 1–4 atmosfer, korzystnie 2–3 atmosfer, w ciągu 0,5–7 godzin, korzystnie 0,5–1,5 godziny. Po zakończonym procesie trawienia do mieszaniny reakcyjnej dodaje się flokulanta w ilości 0,1–0,4% wagowych w stosunku do krzemionki w postaci 1% roztworu wodnego. Mieszaninę reakcyjną z flokulantem odsącza się, po czym kolejno przemywa się stężonym kwasem solnym, ewentualnie rozcieńczonym małą ilością wody w ilości 0,5–4% wagowych, wodą w ilości około 10-krotnie większej od ilości krzemionki i ewentualnie około 0,5% roztworem węglanu sodowego w ilości 0,1–0,4% wagowych węglanu sodowego w stosunku do ilości krzemionki. Jako flokulant stosuje się kationoczynne, czwartorzędowe związki amoniowe lub pirydynowe takie jak siarczany lub wodorosiarczany dodecylopirydyniowy albo chlorek dodecylobenzylodwumetyloamoniowy. Dzięki zastosowaniu flokulanta skraca się czas przemywania wytrawionej krzemionki co najmniej 2-krotnie, co ma istotne znaczenie dla ekonomiki procesu uszlachetniania ze względu na to, że jest to najbardziej pracochłonny etap tego procesu. Sflokulowana krzemionka przemyta wodą wykazuje, po wyprażeniu podwyższoną zawartość żelaza i zabarwiona jest na różowo. Dzięki wstępnemu przemyciu wytrawionej i sflokulowanej krzemionki małą ilością stężonego kwasu solnego uzyskuje się, po przemyciu w skróconym czasie, produkt końcowy o barwie białej, zawierający minimalną ilość żelaza. Dodatek sody ma na celu skrócenie czasu wymywania, a następnie prażenia wytrawionej krzemionki, bowiem krzemionka nie przemywana roztworem węglanu sodowego wykazuje niekiedy zbyt niską wartość pH i jej podwyższenie do około 7,0 wymaga stosunkowo długiego czasu wymywania wodą i prażenia. Przemytą krzemionkę suszy się w temperaturze wyższej od 110°C, a korzystnie praży się w temperaturze wyższej od 400°C. Wyprażona krzemionka ma zdecydowanie bielszy odcień barwy w porównaniu z krzemionką suszoną, bowiem spalają się wówczas zawarte w niej substancje organiczne. Jeżeli jednak krzemionka jest niedostatecznie wytrawiona lub przemyta to podczas prażenia jej barwa staje się różowa o tym bardziej intensywnym odcieniu, im więcej zawiera ona związków żelaza.

W podanych niżej przykładach zawartość żelaza w krzemionce oznaczona metodą kolorymetryczną za pomocą rodanku sodowego w roztworze po wytrawieniu krzemionki stężonym kwasem solnym i podano w % wagowych w stosunku do krzemionki. Wartość pH krzemionki oznaczono w 20% zawiesinie wodnej na pehametrze. Oczyszczona sposobem według wynalazku krzemionka o stosunkowo dużej zdolności sorpcyjnej nadaje się do zastosowania w szeregu przemysłach, takich jak przemysł spożywczy, naftowy, a zwłaszcza jako nośnik dla preparatów pestycydowych.

Przykład I. W kolbie szklanej zaopatrzonej w mieszałko i chłodnicę zwrotną umieszcza się 170 g surowej ziemi krzemionkowej (około 100 g suchej) zawierającej 2–5% związków żelaza i miesza się ze 100 ml wody. Do otrzymanej zawiesiny dodaje się 25 ml stężonego kwasu siarkowego, ogrzewa się za pomocą płaszcza grzejnego do temperatury wrzenia i utrzymuje w tej temperaturze, stale mieszając, w ciągu 6 godzin. Następnie do mieszaniny reakcyjnej dodaje się 20 ml 1% roztworu siarczany dodecylopirydyniowego odsącza się krzemionkę, kolejno przemywa się ją roztworem 3 ml stężonego kwasu solnego w 10 ml wody i 1 litrem wody na lejku Büchnera. Czas przemywania przy różnicy ciśnienia około 540 mm słupa rtęci wynosi około 3 godzin. Przemytą krzemionkę praży się w stanie mokrym w piecu muflowym w temperaturze 500–800° w ciągu 2 godzin. Otrzymany produkt o barwie białej zawiera 0,05% żelaza. Wartość pH produktu wynosi 6,0.

Prowadząc oczyszczenie krzemionki bez dodatku siarczany dodecylopirydyniowego zachowując pozostałe parametry procesu bez zmian otrzymuje się produkt o tej samej wartości pH i takiej samej zawartości żelaza jednak czas przemywania jest dłuższy i wynosi 6 godzin. Prowadząc proces wytrawiania krzemionki w sposób analogiczny po dodaniu siarczany dodecylopirydyniowego odsączeniu krzemionki i przemyciu jej 1 litrem wody w ciągu około 3 godzin ale bez przemywania roztworem kwasu solnego otrzymuje się produkt o barwie różowej zawierający 0,12% żelaza i wartości pH około 6,0.

Przykład II. Do zawiesiny wytrawionej ziemi krzemionkowej otrzymanej w sposób opisany w przykładzie I dodaje się 30 ml 1% roztworu chlorku dodecylobenzylodwumetyloamoniowego, odsącza krzemionkę i przemywa ją w sposób opisany w przykładzie I. Przemytą krzemionkę praży się w stanie mokrym w piecu muflowym w temperaturze 500–800° w ciągu 2 godzin. Otrzymany produkt, o barwie białej zawiera 0,05% żelaza. Jego wartość pH wynosi około 6,0.

Przykład III. 17,5 kg surowej ziemi krzemionkowej, 8,5 l wody i 2 l stężonego kwasu siarkowego umieszcza się w autoklawie kwasoodpornym zaopatrzonym w mieszałko i płaszcz parowo-wodny. Po zamknię-

ciu autoklawu mieszaninę reakcyjną ogrzewa się stale mieszając za pomocą pary o ciśnieniu 4–5 atmosfer do temperatury 130–135°C, przy czym ciśnienie wewnątrz autoklawu wzrasta do 2,3–2,5 atmosfer, i utrzymuje się w tych warunkach w ciągu 1 godziny. Po oziębieniu autoklawu wodą do temperatury niższej od temperatury wrzenia mieszaniny reakcyjnej obniża się ciśnienie do atmosferycznego przez otwarcie zaworu odpowietrzającego i opróżnia się zawartość autoklawu. Do mieszaniny reakcyjnej dodaje się 2 l 1% roztworu wodnego siarczanu dodecylopirydyniowego, odsącza krzemionkę, kolejno przemywa roztworem 300 ml stężonego kwasu solnego w 1 l wody i 100 l wody w warunkach opisanych w przykładzie I w ciągu około 3 godzin, po czym praży się ją w temperaturze 500–800°C w ciągu 2 godzin. Sucha krzemionka o barwie białej zawiera 0,025% żelaza. Wartość pH produktu wynosi około 6,0.

P r z y k ł a d IV. Do mieszaniny reakcyjnej otrzymanej w sposób opisany w przykładzie III dodaje się 2 l 1% roztworu wodnego siarczanu dodecylopirydyniowego, odsącza krzemionkę, kolejno przemywa ją roztworem 300 ml stężonego kwasu solnego w 1 l wody, 100 l wody i 5 l 0,5% roztworu wodnego węgla sodowego. Przemytą krzemionkę praży się w stanie mokrym w temperaturze 500–800°C w ciągu 2 godzin. Otrzymany produkt o barwie białej zawiera 0,025% żelaza. Wartość pH produktu wynosi około 8,0.

P r z y k ł a d V. Do mieszaniny reakcyjnej otrzymanej w sposób opisany w przykładzie III dodaje się 2 l 1% roztworu wodnego siarczanu dodecylopirydyniowego i przemywa w sposób opisany w przykładzie III. Przemytą krzemionkę suszy się w temperaturze 125°C do stanu wagi. Otrzymany produkt o barwie szarobiałej zawiera 0,05% żelaza, a wartość jego pH wynosi około 5,0.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób oczyszczania krzemionki pochodzenia mineralnego przez jej trawienie kwasami nieorganicznymi w temperaturze wrzenia mieszaniny reakcyjnej lub w temperaturze podwyższonej i pod podwyższonym ciśnieniem, znamienny tym, że po zakończeniu procesu trawienia do mieszaniny reakcyjnej dodaje się jako flokulanta kationocenne czwartorzędowe związki pirydyniowe lub amoniowe takie jak siarczan lub wodorosiarczan dodecylopirydyniowy albo chlorek dodecylobenzylodwumetyloamoniowy w ilości 0,1–0,4% wagowych w stosunku do krzemionki, a następnie odsącza się krzemionkę, przemywa ją stężonym kwasem solnym w ilości 0,5–4,0% wagowych w stosunku do krzemionki potem wodą i ewentualnie roztworem węgla sodowego w ilości 0,1–0,4% wagowych w stosunku do krzemionki, po czym suszy w temperaturze wyższej od 110°C albo korzystniej praży w temperaturze wyższej od 400°C.

