



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

234030

(11)

(B2)

(51) Int. Cl.³

C 01 B 33/12
C 01 B 33/20
C 01 B 33/193

(22) Přihlášeno 10 07 81
(21) (PV 5335-81)

(32) (31)(33) Právo přednosti od 11 07 80
(15460) od 11 02 81, (02640)

(40) Zveřejněno 13 08 84

(45) Vydáno 15 09 86

(72) Autor vynálezu RICHARD CHRISTIAN ing., CLEMECY (Francie)

(73) Majitel patentu RHONE-POULENC INDUSTRIES, PARIŽ (Francie)

(54) Způsob přípravy práškového oxidu křemičitého a křemičitanu kovu

Způsob přípravy práškového oxidu křemičitého a křemičitanu kovu, jehož podstata spočívá v tom, že se k vodnému roztoku křemičitanu alkalického kovu, případně obsahujícímu rozpustnou sůl kovu, přidá polární organická kapalina mísitelná s vodou, načež se ke vzniklé suspenzi přidá kyselina a suspendovaný podíl se oddělí.

Vynález se týká nového způsobu výroby oxidu křemičitého a křemičitanu kovu z roztoku křemičitanu alkalického kovu. Takto získané produkty je možné použít zejména ve sklářském průmyslu.

Způsob přípravy oxidu křemičitého jeho srážením z roztoku křemičitanů působením kyselého činidla, kterým může být například organická nebo anorganická kyselina, je již dlouhou dobu znám. Rovněž příprava jednoduchých nebo podvojných křemičitanů podvojným rozkladem je známa. Všechny tyto známé postupy mají určité nedostatky, mezi které lze počítat především nevyhovující čistotu, granulometrii a hustotu rezultujícího výrobku a nesnadnost a energetickou náročnost procesu výroby těchto výrobků.

Při výrobě skla se roztavený sklářský kmen získává smísením jednotlivých složek sklářského kmene a roztavením této získané směsi, což kromě vysoké energetické náročnosti, pramenící z dlouhodobého použití vysokých teplot, má také za následek špatnou reprodukovatelnost a homogenitu získaného sklářského kmene, podmíněnou nedokonalým smísením jednotlivých složek tohoto kmene před roztavením.

Za účelem snížení teploty tavení a zkrácení doby tavení bylo ve francouzském patentovém spise č. 844113 navrženo, aby jednotlivé složky sklářského kmene nebyly přidávány ve formě pevného prášku, ale aby tyto složky byly společně vysráženy z roztoku za použití vhodných chemických postupů. Tyto postupy však mají společnou nevýhodu, spočívající v nezbytnosti eliminovat spoluvysrážení nežádoucích vedlejších produktů a odpařovat velké objemy vody.

V nedávné době byl navržen postup, při kterém se v roztoku křemičitanu alkalického kovu provede alespoň částečná substituce oxidu alkalického kovu alespoň jedním oxidem jiného, popřípadě jiných kovů. V praxi se tento způsob provádí tak, že se na roztok křemičitanu sodíku nebo/a draslíku působí roztokem dusičnanu kovu, který může být připraven rozpuštěním kovu, jeho oxidu nebo hydroxidu v kyselině dusičné. Tímto způsobem se získá požadovaná amorfní a isotropní kompozice; nicméně i tento způsob má nevýhodu spočívající v tom, že vede k přípravě nereprodukovatelných křemičitanů, přičemž tato nevýhoda neguje přínos tohoto postupu, vyplývající z nezanedbatelné úspory energie.

Výše uvedené nedostatky nemá způsob výroby práškového oxidu křemičitého a křemičitanu kovu podle vynálezu, jehož podstata spočívá v tom, že se k vodnému roztoku křemičitanu alkalického kovu, případně obsahujícímu rozpustnou sůl kovu, přidá polární organická kapalina mísitelná s vodou, načež se ke vzniklé suspenzi případně přidá kyselina a suspendovaný podíl se oddělí.

Výhodně se vytvoří roztok oxidů kovů nebo solí kovů v organické kapalině mísitelné s vodou a k tomuto organickému roztoku se přidá roztok alespoň jednoho křemičitanu alkalického kovu.

Organická kapalina může být také přidána přímo k roztoku křemičitanu.

Rovněž je možné vytvořit alkalický roztok obsahující oxid křemičitý a kyselý roztok oxidů nebo solí kovů, načež se uvedené roztoky uvedou do styku v přítomnosti polární organické kapaliny mísitelné s vodou.

Jako polární organické kapaliny se s výhodou použije methanolu. Jako zdroje oxidů se výhodně použije přírodního nerostného materiálu s obsahem těchto oxidů.

Výhodou způsobu podle vynálezu je, že je jím možné získat dokonale homogenní směs křemičitanů kovů, přičemž tato homogenita už není pouze fyzikální, ale zejména chemické povahy. Navíc se produkt získá v jediném stupni, což vede k úspoře investičních nákladů. Vynález lze výhodně aplikovat tam, kde je zapotřebí připravit podvojně, potrojně nebo vyšší křemičitan s vysokou homogenitou jednotlivých složek. Kromě toho bylo zjištěno, že ve srovnání s dosud

známými postupy mohou být snadněji eliminovány nežádoucí nečistoty udržením ve vodné fázi ve formě komplexů.

Způsob podle vynálezu je dokumentován připojenými výkresy, na kterých

obr. 1. představuje čerčící křivku sklářského kmene při teplotě 1 350 °C; na ose x je nanesena doba čerčení v hodinách a na ose y je nanesen počet bublin v jednom krychlovém centimetru;

obr. 2 představuje graf diferenciální tepelné analýzy, ve kterém je na ose úseček nanesen čas v hodinách a odpovídající teplota ve stupních Celsia a na ose pořadnic je nanesena endo- nebo exotermická změna ΔT , pozorovaná v analyzovaném vzorku ve srovnání s alfa-modifikací kysličníku hlinitého, který nejeví žádnou tepelnou změnu v rozsahu teplot 20 až 1 200 °C; analýza se provádí na vzduchu při rychlosti zvyšování teploty 300 °C.h⁻¹; dvě ostře spadající křivky jsou experimentální křivky teplota/čas; a

obr. 3 představuje graf infračervené absorpce s matricí KBr obsahující 2 % práškového produktu získaného způsobem podle vynálezu a finálního skla, kde na ose úseček je nanesena vlnová délka v nanometrech a na ose pořadnic je nanesen extinkční koeficient.

Vodný roztok křemičitanu alkalického kovu, kterého je použito jako výchozího produktu, obsahuje zejména křemičitan sodný a křemičitan draselný. Tento roztok může také s výhodou obsahovat četné pomocné látky, jakými jsou například specifická komplexotvorná činidla, zejména 1,2-dihydroxybenzen-3,5-disulfonát sodný, které jsou použity za účelem eliminace nežádoucích nečistot jejich převedením do ve vodě rozpustných komplexů. Tímto způsobem se eliminují například nežádoucí těžké kovy a zejména železa.

Jako polární organické kapaliny mísitelné s vodou se výhodně použije alkoholu, zejména methyalkoholu.

V případě, že se jedná o pouhou výrobu oxidu křemičitého, smísí se vodný roztok křemičitanu alkalického kovu s methanolem a rezultující směs se smísí s kyselinou. Touto kyselinou může být jak minerální, tak i organická kyselina.

V případě, že se jedná o získání křemičitanů jiných kovů, než jakými jsou alkalické kovy, postupuje se následujícím způsobem. Nejprve se určí molární poměr R_m molární koncentrace oxidu křemičitého k úhrnné molární koncentraci oxidů alkalických kovů a ostatních oxidů modifikujících kovů:

$$R_m = \frac{\text{molární koncentrace sklotvorného oxidu křemičitého}}{\text{úhrnná molární koncentrace } K_2O, Na_2O, \dots \dots \dots PbO, CaO, ZnO, \dots \dots \dots}$$

Jsou-li sklotvorné prvky k dispozici ve formě oxidů, jako například ve formě B_2O_3 , P_2O_5 nebo Al_2O_3 , je možné připravit alkalický roztok tvořený roztokem boritanu sodného, fosforečnanu sodného nebo hlinitanu sodného nebo kyselý roztok ve formě roztoku kyseliny borité nebo kyseliny fosforečné. V případě hliníku je zapotřebí použít ve vodě rozpustného dusičnanu hlinitého. Zavede-li se oxid hlinitý ve formě uvedeného dusičnanu hlinitého, potom bude molární poměr R_m vypočten v případě molární koncentrace $Al_2O_3/3$, tedy:

$$R_m = \frac{\text{molární koncentrace sklotvorného oxidu křemičitého}}{\text{úhrnná molární koncentrace } K_2O, Na_2O, \dots \dots \dots Al_2O_3/3}$$

Potom se připraví alkalický roztok s následujícím molárním poměrem R_m :

$$R_m = \frac{SiO_2}{Na_2O \text{ nebo } K_2O}$$

a roztok směsi modifikujících oxidů v kyselině, například v kyselině dusičné. Substituce alkalického kovu modifikujícím kovem probíhá podle následujícího reakčního schématu:

Soli modifikujících kovů + křemičitan alkalického kovu $\xrightarrow{\text{methanol}}$ křemičitany
modifikujících kovů + sůl alkalického kovu.

Po smíšení uvedených roztoků se získá suspenze, která se zfiltruje. Na filtru se získá pevný podíl křemičitanů modifikujících kovů, který se promyje vodou za účelem odstranění ve vodě rozpustné soli alkalického kovu. Přitom dojde k vytvoření směsi křemičitanů, obsahujících jednotlivé prvky ve výše uvedeném molárním poměru. V případě, že výchozí směs obsahovala boritany, fosforečnany nebo hlinitan, potom se vytvoří boritany, fosforečnany nebo hlinitan modifikujících kovů, které jsou v matečném louhu nerozpustné.

Získaný produkt může být použit buď přímo ve vlhkém stavu, anebo může být usušen nebo převeden do skelného stavu podle toho, k jaké následující aplikaci má být použit. Při jeho převedení do skelného stavu se zahřeje na teplotu, která je jen nepatrně vyšší než teplota, při které dochází k ireversibilní přeměně na sklo.

Není nezbytné, aby sůl, popřípadě soli substitučních kovů byly přítomny v nadbytku; je dokonce možný i mírný nedostatek těchto solí vzhledem k tomu, že výměnná reakce probíhá kvantitativně. To je zejména výhodné u směsi na bázi olova, neboť veškeré olovo přejde do vyloučeného pevného podílu a z matečného podílu je potom možné získat dusičnan alkalického kovu s relativně velkou čistotou, přičemž reziduální médium nekontaminuje prostředí, do kterého je vypuštěno.

Jednotlivé reakční složky se spolu přivádí do styku tak, aby se vytvořila velmi jemná suspenze křemičitanů.

Podle jedné z výhodných forem způsobu podle vynálezu se nejdříve smísí roztok křemičitanu alkalického kovu s polární organickou kapalinou a potom se případně přidají vodné roztoky kyseliny a soli substitučních kovů.

Koncentrace reakční směsi je omezena pouze stupněm nasycení roztoku reakčních složek při dané teplotě; tato teplota je zpravidla teplotou okolí. Po oddělení suspendovaného podílu může být polární organická kapalina recirkulována zpět do stupně tvorby křemičitanů substitučních kovů. U tohoto provedení je množství použitého methanolu alespoň rovné množství vytvořeného pevného podílu. Výhodně jde o hmotnostní poměr 1,5 až 3. Tak například se použije 150 až 300 g methanolu na 100 g získaného pevného podílu, přičemž množství výchozího křemičitanu lze vypočítat z výše uvedeného vzorce.

Podle jiného provedení způsobu podle vynálezu se připraví organický roztok, výhodně methanolvý roztok alespoň z jednoho oxidu substitučního kovu a solí těchto oxidů a tento roztok se potom přidá roztoku křemičitanu nebo křemičitanů alkalických kovů.

Bylo zjištěno, že při průmyslovém provádění způsobu podle vynálezu postačí méně intenzivní míchání reakční směsi, čímž se uspoří určitá část energie.

U tohoto způsobu provedení je možné zlepšit homogenitu výrobku a snížit obsah vlhkosti ve výrobku tím, že se pracuje s nadbytkem polární organické kapaliny vůči množství získaného pevného podílu, přičemž tento nadbytek, jak již bylo uvedeno výše, činí 1,5 až 3násobek polární organické kapaliny vůči získanému pevnému podílu.

Je známo, že u běžného sklářského kmene mají jeho jednotlivé složky tendenci chovat se tak, jako kdyby byly samostatné a směs se stane homogenní pouze v okamžiku její roztavení při vysoké teplotě. Oproti tomu je směs získaná způsobem podle vynálezu homogenní již v okamžiku svého vzniku a z výsledků diferenciální tepelné analýzy lze předpokládat, že jde o dokonalou eutektickou směs.

Kromě toho je teplota tání této směsi nižší ve srovnání s obvyklou dosud známým sklářským kmenem. Je známo, že vážným problémem při výrobě skla je úplné roztavení zrn oxidu křemičitého, čehož se dosahuje přidáním relativně velkého množství tavidel, zejména ve formě derivátů alkalických kovů. Při způsobu podle vynálezu je však možné toto množství tavidel podstatně redukovat. Postačí pouze přihlídnout k diagramům udávajícím teploty tavení pro jednotlivé směsi.

Kromě toho bylo zjištěno, že čerení začíná ve srovnání se známým stavem techniky mnohem dříve, jelikož sklo se vytvoří již v okamžiku, kdy se dosáhne teploty tavení eutektika. Při přidání čerícího činidla, které se rozkládá při teplotě nepatrně vyšší, než je teplota tavení skla, se vytvoří rychle velké bubliny, které mohou být snadno odstraněny. Tento jev umožňuje použít podstatně nižší čerící teploty, jelikož bubliny umožňují provádět čerení skla při vyšší viskozitě skla.

Jak již bylo výše uvedeno, umožňují směsi získané způsobem podle vynálezu vyrábět skla vysoké jakosti, která jsou homogenní, prostá nečistot a mají mimořádně přesná složení. Samotný výrobní postup výroby skla je tím podstatně zjednodušen a dosáhne se značných energetických úspor.

Kromě toho je možné při přípravě sklářského kmene v širší míře používat přírodních surovin. Mnohé modifikující oxidy jsou k dispozici ve formě přírodních surovin. V těchto surovinách jsou však kombinovány ve velmi rozmanitých poměrech a obsahují také pro výrobu skla nežádoucí nečistoty. V tomto případě se jednoduchým zpracováním těchto přírodních materiálů, zahrnujícím hydrometalurgické zpracování a čisticí stupně, připraví přímo roztoky modifikujících oxidů, které se používají při způsobu podle vynálezu. Při volbě vhodné přírodní suroviny se bere zřetel na poměr přítomných kovů nezbytný pro dosažení vlastností finálního skla, kterými jsou například index lomu, barva, obrobiteľnosť, způsobnosť řezání, rytí nebo leptání.

Tak například pro výrobu křišťálového skla, obsahujícího více než 24 % oxidu olovnatého, se pro přípravu směsi způsobem podle vynálezu použije olověné rudy nebo olověného koncentrátu, získaného pro flotaci této rudy. Vzhledem k tomu, že existují různé olověné rudy, je třeba nejdříve určit vhodné hydrometalurgické zpracování uvedené rudy a potom určit přesné složení získaného roztoku. Potom se provede oddělení nežádoucích oxidů. Jsou to především zabarvující oxidy jako oxid železitý, oxid železnatý, oxid měďnatý, oxid nikelnatý a podobně. Tím se získá roztok, obsahující zejména oxid olovnatý a také další oxidy, které mohou ve skle sehrát příznivou úlohu. Těmito oxidy jsou zejména oxid zinečnatý, oxid vápenatý a oxid barnatý. Ekonomická přitažlivost způsobu podle vynálezu pramení právě z možnosti použití takto získaného roztoku. Postačí ještě určit poměrné zastoupení oxidu křemičitého, oxidu boritého, oxidu sodného, oxidu draselného a oxidu lithného tak, aby tato zastoupení odpovídala složení křišťálového skla.

U skel na bázi toxických látek, zejména u olovnatých skel, eliminuje poloprodukt ve skelném stavu získaný způsobem podle vynálezu jakoukoliv kontaminaci okolního prostředí. Kromě toho je možné formulovat nová skla s menším obsahem alkalických kovů.

V průmyslu výroby povlaků na bázi nerostných látek, zejména na bázi keramických materiálů a skel, umožňují směsi získané způsobem podle vynálezu používat nové výrobní postupy a hydratované sklo se může chemicky sloučit s podkladem, a zlepšit tak mechanické vlastnosti rezultujícího laminátu.

V průmyslu minerálních katalyzátorů na bázi oxidu křemičitého lze využít jedné z vlastností směsi křemičitanů získané způsobem podle vynálezu, které spočívá v tom, že směs při převedení do skelného stavu pění. Tímto způsobem je možné získat křemičitany kovů s velkým specifickým povrchem. Pěnění se dosáhne kondenzačními reakcemi a eliminací vzduchu okludovaného při určitých teplotách.

V průmyslu lepidel lze použít směsí získaných způsobem podle vynálezu jako pojív při vysokých teplotách. Těchto směsí lze výhodně použít při zpracování toxického minerálního odpadu, který může být tímto způsobem například nevymývatelně fixován.

V následujících příkladech bude způsob podle vynálezu objasněn s přihlédnutím k praktickému provádění tohoto způsobu.

P ř í k l a d 1

Tento příklad se týká výroby křemičitanu sodného s molárním poměrem $R_m = 3,45$ v práškové formě.

Roztok 366 kg křemičitanu sodného, obsahujícího 23,1 % oxidu křemičitého a 6,9 % oxidu sodného, se předloží do nádoby o obsahu 600 l. K tomuto roztoku se při teplotě 20 °C přidá 150 kg methanolu a rezultující suspenze, obsahující 18,4 % vyloučeného křemičitanu sodného, se zfiltruje. Přitom se získá jednak

356 kg matečného louhu obsahujícího:

221,3 kg vody,

5,01 kg rozpuštěného křemičitanu sodného a

130 kg methanolu,

a jednak

160 kg vlhké sraženiny obsahující:

104 kg pevného křemičitanu sodného a

56 kg matečného louhu.

Po promytí, rozemletí za mokra a vysušení suspendovaného podílu se získá 110 kg práškového křemičitanu sodného, jehož ztráta žiháním činí 5,4 %. Je rovněž možné získaný produkt prosít a odpad vrátit zpět do procesu.

P ř í k l a d 2

Při tomto příkladu se postupuje stejně jako v příkladě 1 s výjimkou, že se k výchozímu roztoku křemičitanu sodného přidá 500 g 1,2-dihydroxybenzen-3,5-disulfonátu sodného. Přítomné železo přejde do ve vodě rozpustného komplexu a po vyloučení suspendovaného křemičitanu sodného zůstane v matečném louhu. Tímto způsobem se připraví práškový křemičitan sodný prostý železa. Také zde se matečný loup destiluje za účelem opětovného získání methanolu.

P ř í k l a d 3

Tento příklad se týká přípravy práškovitého oxidu křemičitého.

Roztok 366 kg křemičitanu sodného, obsahujícího 23,1 % oxidu křemičitého a 6,9 % oxidu sodného, se předloží do reakční nádoby o objemu 600 l. Za míchání tohoto roztoku se přidá 150 kg methanolu při teplotě 20 °C. Potom se suspenze neutralizuje pomalým přidáváním koncentrované kyseliny dusičné. Může také být použito 30% nebo 60% kyseliny dusičné.

Získaná suspenze obsahuje:

84,5 kg pevného oxidu křemičitého,

69,2 kg rozpuštěného dusičnanu sodného,

150 kg methanolu a alespoň

256,2 kg vody; v případě uvedeného použití zředěné kyseliny dusičné obsahuje suspenze vody více.

Po odfiltrování suspendovaného oxidu křemičitého, jeho vymytí a vysušení se získá práškovitý oxid křemičitý s následujícími vlastnostmi:

ztráta žiháním je rovna 6 % a obsah dusičnanu sodného je nižší než 100 ppm.

Za účelem získání práškového produktu s užším rozmezím velikosti částic může být získaný produkt proset na odpovídajícím sítu. Volba použité kyseliny závisí na rozpustnosti resultující soli ve vodném methanolu. K neutralizaci je samozřejmě možné použít i jiné anorganické nebo organické kyseliny. Kyselina dusičná je v tomto ohledu výhodná vzhledem k vysoké rozpustnosti dusičnanu sodného v použitém methanolu.

Resultující matečný louh se destiluje za účelem zpětného získání methanolu a dusičnan sodný se z matečného louhu vykryštalizuje v odpařováku.

P ř í k l a d 4

Tento příklad se týká přípravy práškového křemičitanu vápenatého s molárním poměrem $R_m = 3,45$.

Roztok 183 kg křemičitanu sodného obsahujícího 23,1 % oxidu křemičitého a 6,9 % oxidu sodného se předloží do nádoby o objemu 600 l. Při teplotě 20 °C a za míchání se k uvedenému roztoku přidá 75 kg methanolu a 30% vodný roztok dusičnanu vápenatého, obsahujícího 33,4 kg dusičnanu.

Z roztoku se vyloučí suspenze, která obsahuje:

53,8 kg pevného křemičitanu vápenatého,
34,6 kg rozpuštěného dusičnanu sodného,
75 kg methanolu a
205,1 kg vody.

Po odfiltrování suspendovaného podílu, jeho promytí a vysušení se získá 58 kg práškového křemičitanu vápenatého. Stejně jako v předcházejícím příkladu se matečný louh destiluje za účelem získání methanolu a odpaří k získání dusičnanu sodného.

P ř í k l a d 5

Tento příklad se týká přípravy křemičitanu draselného-olovnatého-vápenatého.

Roztok křemičitanu draselného, obsahujícího 21,2 % oxidu křemičitého a 8,8 % oxidu draselného, se předloží do nádoby o objemu 600 l. Za míchání se k tomuto roztoku při teplotě 20 °C přidá 80 kg methanolu a roztok obsahující:

19,4 kg dusičnanu olovnatého,
9,6 kg dusičnanu vápenatého a
71 kg vody.

Takto získaná suspenze obsahuje:

19,5 kg pevného křemičitanu draselného,
17,4 kg pevného křemičitanu vápenatého,
27,2 kg pevného křemičitanu olovnatého,
0,5 kg rozpuštěného křemičitanu draselného,
23,7 kg rozpuštěného dusičnanu draselného,
211 kg vody a
80 kg methanolu.

Po odfiltrování suspendovaného podílu, jeho promytí vodným roztokem methanolu (26% methanol) a vysušení se získá homogenní prášek, tvořený dokonale promíšenou směsí křemičitanu draselného, olovnatého a vápenatého. Když se tento prášek suspenduje v kapalině o hustotě 3 (tato hustota leží nad hustotami křemičitanu draselného a křemičitanu vápenatého, ale pod

hustotou křemičitanu olovnatého), nerozdělí se na jednotlivé křemičitany a zůstává všechen na hladině. Uvedené křemičitany jsou zastoupeny ve výše uvedeném molárním poměru.

Při způsobu podle vynálezu lze použít i jiných rozpustných křemičitanů, například křemičitanu lithného, draselného a amonného. Také je možné použít i jiných rozpustných solí modifikujících kovů, jako například dusičnanu barnatého, dusičnanu hlinitého, chloridu vápenatého a síranu železnatého.

P ř í k l a d 6

Tento příklad se týká výroby skla následujícího složení:

oxid křemičitý	57 %
oxid olovnatý	29,5 %
oxid draselný	12,1 %
oxid sodný	2 %
oxid antimonitý	0,4 %.

Na základě tohoto složení se určí složení roztoku křemičitanů alkalických kovů, kterého se použije jako výchozího roztoku. Kromě toho se počítá s 1% množstvím oxidu draselného, zavedeného do skla v podobě dusičnanu draselného za účelem vyčerení skla. Molární poměr směsi křemičitanů kovů je následující:

$$R_m = \frac{\frac{57}{60,08}}{\frac{29,5}{223,19} + \frac{11,1}{94,2} + \frac{2}{61,98}} \approx 3,3.$$

Připraví se tedy dva roztoky křemičitanů alkalických kovů: první obsahuje 20,3 % oxidu křemičitého a 9,66 % oxidu draselného, zatímco druhý obsahuje 26,7 % oxidu křemičitého a 8,33 % oxidu sodného.

Oxid olovnatý se při způsobu podle vynálezu zavádí ve formě roztoku dusičnanu olovnatého, získaného buď rozpuštěním kovového olova, nebo oxidu olovnatého v 15 až 25% kyseliny dusičné.

Výroba 25 kg skla probíhá následujícím způsobem. Do nádoby o objemu 200 l se předloží 31,27 kg roztoku o koncentraci 35 % dusičnanu olovnatého. Nádoba se opatří míchadlem. K roztoku se přidá 50 kg methanolu. Získaná směs se promíchává po dobu několika minut, načež se k ní přidá během 60 minut 67,8 kg výše uvedeného roztoku křemičitanu draselného. Po dalším dvouhodinovém míchání se suspenze zfiltruje, přičemž se získá jednak mokrá filtrační koláč, který po promytí obsahuje:

- 21,6 kg směsného křemičitanu draselno-olovnatého,
- 0,54 kg dusičnanu draselného a
- 22 kg vodného roztoku methanolu,
- a jednak matečný louh včetně promývacích vod, obsahující:
- 6,14 kg dusičnanu draselného a
- 120 kg vodného roztoku methanolu.

Mokrá filtrační koláč se vysuší v sušárně při teplotě 200 °C, přičemž se získá 24 kg pevného produktu. V nádobě opatřené míchadlem se potom těchto 24 kg produktu smísí s 0,1 kg oxidu antimonitého a 6 kg výše uvedeného roztoku křemičitanu sodného. Tato směs se potom slisuje a získaný aglomerát se případně vysuší v sušárně při teplotě 200 °C. Aglomerát se potom převede do žíhacího kelímku, kde se žíhá při teplotě 1 350 °C. Po pětihodinovém tavení obsahuje získané sklo méně než jednu bublinu na cm³, což dokumentuje vysokou rychlost čefe-

ní skla. Po dalších dvou hodinách tavení se získá vysoce homogenní sklo. Průběh čerení je znázorněn na obr. 1. Z průběhu diferenciální tepelné analýzy, znázorněné na obr. 2, je zřejmé, že kromě oddělení vody, probíhajícího mezi 20 a 500 °C, dochází zde při teplotě okolo 700 °C k nepatrné endothermické transformaci, odpovídající úplnému převedení prášku do sklovitého stavu. Z infračerveného spektra (KBr s 2 % prášku podle vynálezu) získaného prášku je zřejmé, že jeho struktura je až na přítomnost vody a dusičnanu draselného blízká struktuře finálního skla. Rovněž ze závislosti rozpustnosti produktu v kyselině dusičné při teplotě 100 °C na teplotě sušení a případné spékání je patrné, že mezi teplotami 600 a 700 °C dochází k výraznému snížení rozpustnosti oxidu olovnatého a oxidu draselného. Hodnoty rozpustnosti produktu spékaného při teplotě 800 °C odpovídají hodnotám získaným při působení uvedenou kyselinou dusičnou na rozdrčené sklo, které bylo taveno při teplotě 1 300 °C. Získané výsledky jsou shrnuty v následující tabulce:

Teplota sušení, spékání (°C)	Podíl oxidu olovnatého rozpustný v 10% kyselině dusičné při 100 °C (%)	Podíl oxidu draselného rozpustný v 10% kyselině dusičné při 100 °C (%)
200	95	90
500	86	87
600	36	75
700	6	30
800	5	29

P ř í k l a d 7

Vychází se ze sulfidického rudného koncentráту, který obsahuje vedle oxidu křemičitého, nerozpustných podílů a stopových nečistot 75 % oxidu olovnatého, 3 % oxidu zinečnatého, 2 % oxidu vápenatého, 1 % oxidu hořečnatého, 0,1 % oxidu mědnatého a 0,1 % oxidu železitého. Tento koncentrát se vylouží kyselinou dusičnou, přičemž do roztoku přejde velký podíl oxidů. V důsledku reakcí kyseliny dusičné se sulfidy je zapotřebí použít přebytku této kyseliny. Postupuje se tak, že se 120 g uvedeného koncentráту smísí se 410 g 20% kyseliny dusičné a po filtraci výluhu se získá výluh, obsahující 24 % dusičnanu olovnatého, 1,5 % dusičnanu zinečnatého, 1,3 % dusičnanu vápenatého, 0,8 % dusičnanu hořečnatého, 200 ppm $\emptyset$ oxidu mědnatého a 220 ppm oxidu železitého. Oxid mědnatý se z výluhu odstraní elektrolytickým usazením na olovu a oxid železitý se odstraní vysrážením hydroxidu železitého při pH 3,5. Tento roztok, který již neobsahuje zbarvující oxidy, může být použit při způsobu podle vynálezu.

P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

1. Způsob přípravy práškového oxidu křemičitého a křemičitanu kovu, vyznačující se tím, že se k vodnému roztoku křemičitanů alkalického kovu, případně obsahujícímu rozpustnou sůl kovu, přidá polární organická kapalina mísitelná s vodou, načež se ke vzniklé suspenzi případně přidá kyselina a suspendovaný podíl se oddělí.

2. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že vytvoří roztok skupiny oxidů kovu nebo solí kovu v organické kapalině mísitelné s vodou a k tomuto organickému roztoku se přidá roztok alespoň jednoho křemičitanu alkalického kovu.

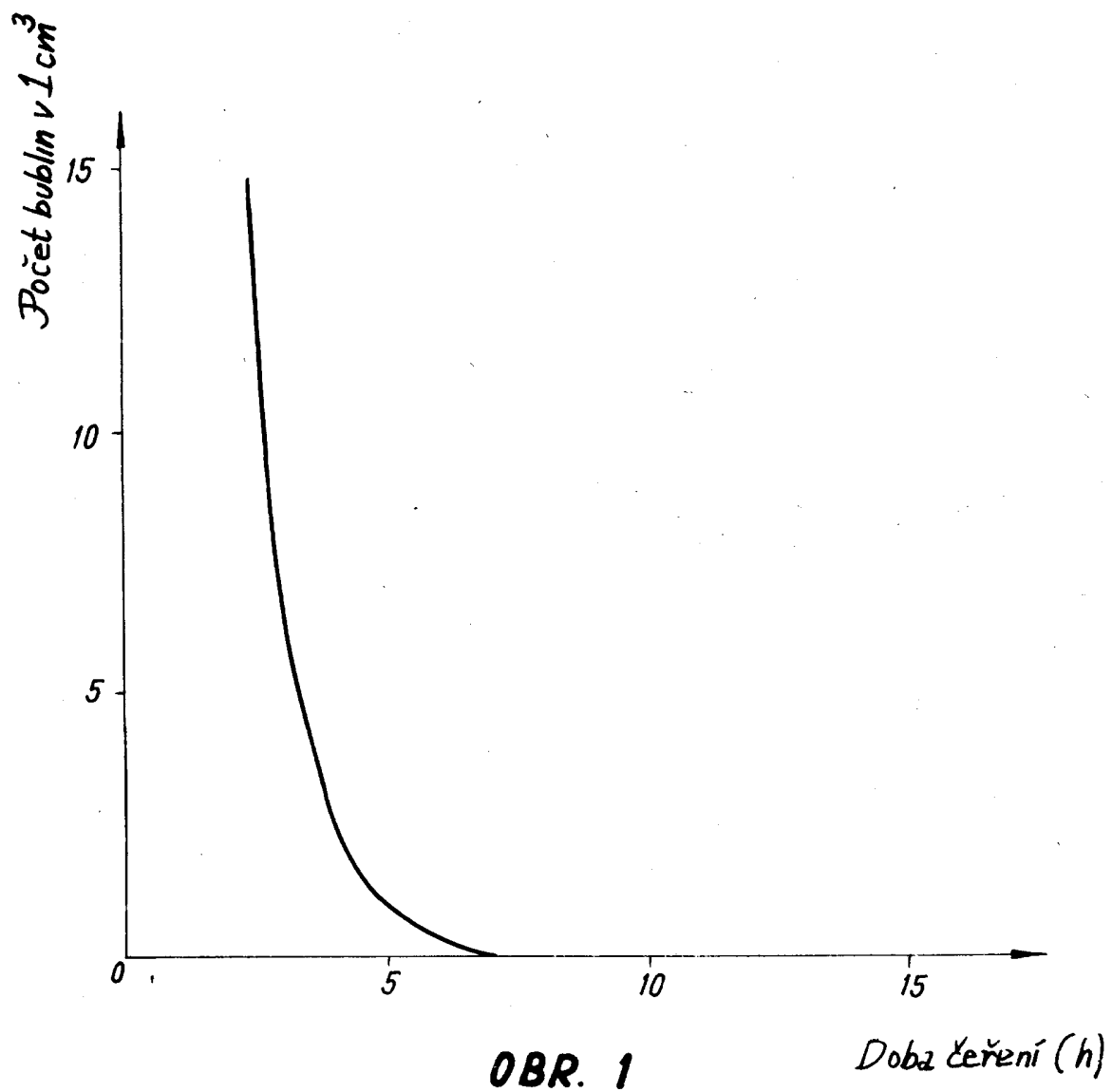
3. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že organická kapalina se přidá přímo k roztoku křemičitanu.

4. Způsob podle kteréhokoliv z bodů 1 až 3, vyznačující se tím, že se vytvoří alkalický roztok obsahující oxid křemičitý a kyselý roztok oxidů nebo solí kovů a uvedené roztoky se uvedou v reakci v přítomnosti polární organické kapaliny, mísitelné s vodou.

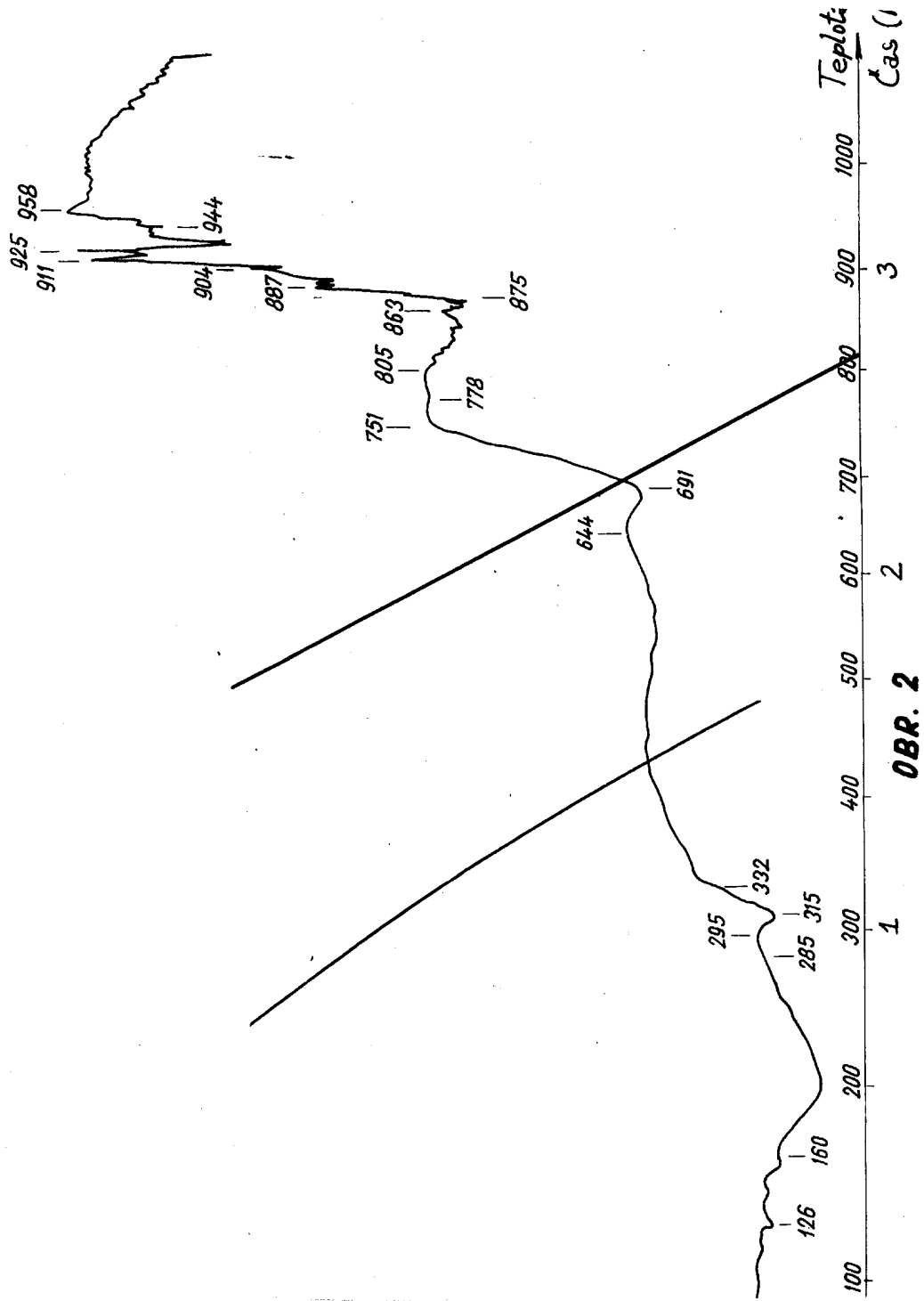
5. Způsob podle bodů 1 až 4, vyznačující se tím, že se jako polární organické kapaliny použije methanolu.

6. Způsob podle bodů 1 až 5, vyznačující se tím, že zdroj oxidů obsažený ve sklo-tvorné kompozici obsahuje přírodní nerostný materiál.

3 výkresy

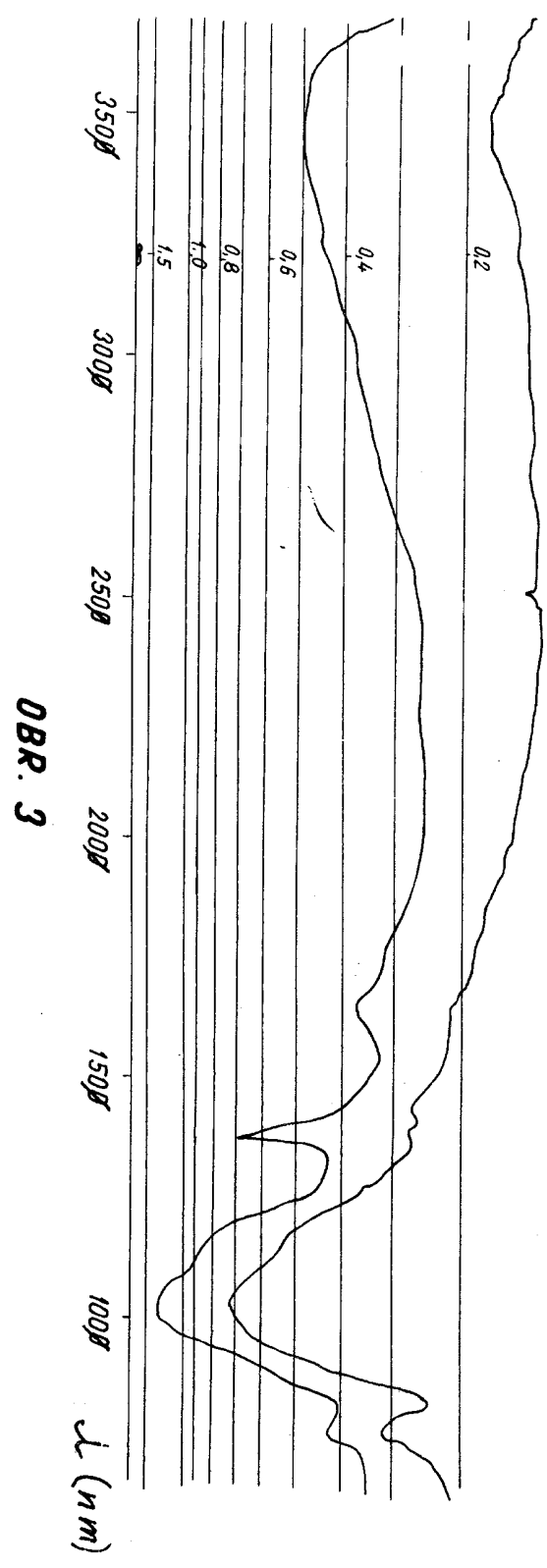


234030



234030

Extinkční koeficient



OBR. 3