



FEDERÁLNY ÚRAD
PRE VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

270 828

(21) PV 3139-88.K
(22) Prihlásené 10 05'88

(40) Zverejnené 13 12 89
(45) Vydané 04 07 91

(11)

(13) 81

(51) Int. Cl.⁵
B 01 J 20/30

(75) Autor vynálezu NOVÁČEK PETER ing. CSc.,
KOPINIČ VLADIMÍR ing., BRATISLAVA
MACKO JOZEF ing. CSc., PEZINOK

(54) Spôsob kontinuálnej protiprúdnej
aktivácie bentonitu

(57) Riešenie sa týka spôsobu aktivácie bentonitu minerálnymi kyselinami. Vychádza sa zo suspenzie bentonitu, v ktorej je min. 70 % častíc menších ako 200 μm , ktorá sa protiprúdne kontinuálne extrahuje kyselinou soľnou a/alebo kyselinou sírovou v prítomnosti solí extrahovaných kovov vznikajúcich v jednotlivých stupňoch extrakčného procesu, do vyextrahovania max. 65 % hmot. z pôvodného obsahu kovov v bentonite a dosiahnutia merného povrchu min. 150 m^2/g a objemu pórov menších ako $1,4 \cdot 10^{-8}$ m najmenej 0,1 ml/g, pričom do posledného stupňa extrakcie vstupuje samotná kyselina.



Vynález sa týka spôsobu kontinuálnej aktivácie bentonitu minerálnymi kyselinami. Vychádza sa zo suspenzie bentonitu, v ktorej je min. 70 % častíc menších ako 200 μm , ktorá sa protiprúdne kontinuálne extrahuje kyselinou soľnou a/alebo kyselinou sírovou v prítomnosti solí extrahovaných kovov vznikajúcich v jednotlivých stupňoch extrakčného procesu, do vyextrahovania max. 65 % hm z pôvodného obsahu kovov v bentonite a dosiahnutia merného povrchu min. 150 m^2/g a objemu pórov menších ako $1,4 \cdot 10^{-8}$ m minimálne 0,1 ml/g, pričom do posledného stupňa extrakcie vstupuje samotná kyselina.

Porézne silikátové materiály nachádzajú široké použitie v procesoch sorpcie, separácie látok v plynnom a kvapalnom stave a v katalytických premenách uhľovodíkov. Ich vlastnosti sú podmienené charakterom ich matrice ako aj štruktúrou pórov, ktoré sú matricou uhraničené. Medzi takéto materiály možno zaradiť i vrstevnaté prírodné hydrosilikáty, íly, ktorých základnými štruktúrnymi stavebnými jednotkami sú vrstvy tetraédrov kremíka a oktaédrov hliníka. Štruktúrne jednotky minerálov zo skupiny montmorillonitov, sľud, ilitov a vermikulitov sú tvorené dvomi vrstvami tetraédrov kremíka a medzivrstvou oktaédrov hliníka. Izomorfné zastúpenie centrálnych atómov v oktaédroch a tetraédroch inými atómami je príčinou širokej variability vlastností a chovania takýchto ílov.

Sorpčná schopnosť týchto minerálov sa zvýši chemickou úpravou kyselinami za zvýšených teplôt resp. tlakov, pričom sa selektívne vyextrahuje určitá časť zo štruktúry matrice a tým sa získajú materiály so zvýšeným merným povrchom s katalyticky aktívnymi kyslými centrami a so zvýšeným objemom mikropórov.

V závislosti od druhu a podielu kyseliny, teploty a doby extrakcie sa kyslo aktivované bentonity vyrábajú s rozdielnou sorpčnou schopnosťou a katalytickou aktivitou. Samotná aktivácia bentonitu sa uskutočňuje v šaržovitých aktivátoroch za intenzívneho miešania suspenzie. Za prítomnosti kyseliny dochádza k vyextrahovaniu určitej časti matrice bentonitu, pričom soli vyextrahovaných kovov a nadbytočná kyselina sa oddelia od tuhej fázy dekantáciou a/alebo filtráciou, produkt sa premyje vodou, suší, melie a triedi.

Patent ZSSR č. 638544 uvádza šaržovitú výrobu aktivovaného bentonitu, kde po oddelení matečného lúhu sa uskutočňuje dodatočná extrakcia 15 - 30 % kyselinou chlorovodíkovou. Patent ZSSR č. 882927 uvádza, že vyššie uvedený patent ZSSR č. 638544 nie je hospodárny a doporučuje aktiváciu kusového bentonitu v rektifikačných kolónach s čiastočným využitím matečného lúhov.

Uvedenými známymi spôsobmi šaržovitej aktivácie v dôsledku zvýšenej koncentrácie matečného roztoku na konci aktivácie t.j. solí extrahovaných kovov v zmesi s nezreagovanou kyselinou, sa znižuje adsorpčná schopnosť matrice aktivovaného bentonitu.

V prípade patentov ZSSR č. 638544 a č. 882927 sa aktivácia bentonitu uskutočňuje šaržovite a neekonomicky s redestilovaným extrahovadlom, extrakčná rýchlosť sa výrazne znižuje hrubozrnnosťou extrahovaného materiálu a jeho pevným uložením nevýhodným z hľadiska difúzie. Z týchto dôvodov uvedené patenty ZSSR č. 638544 a 882927 nedávajú predpoklad priemyselného využitia.

Teraz sme zistili a vyvinuli nový, progresívny, priemyselne využiteľný spôsob kontinuálnej a protiprúdnej aktivácie uskutočnenej postupne v dvoch až štyroch stupňoch, pričom do prvého stupňa vstupuje jemnozrnná suspenzia bentonitu a vystupuje z neho prúd koncentrovaného roztoku solí vyextrahovaných kovov a zbytkovej kyseliny a do posledného stupňa vstupuje roztok kyseliny a vystupuje suspenzia extrahovaného bentonitu, ktorý sa v nadväzných operáciách ďalej separuje, premýva vodou, suší, melie a prípadne i triedi. V medzistupňoch protiprúdnej extrakcie bentonitu kyselinou zároveň dochádza hydrodynamickou separáciou, s výhodou uskutočnenou v hydrocyklónoch, ku kontinuálnemu oddeleniu tuhých častíc od roztoku vyextrahovaných solí kovov a extrahovadla, ktorý postu-

puje do predchádzajúceho extrakčného stupňa a suspenzie s cca 30 % podielom tuhých častíc do nasledujúceho stupňa.

Predmetom vynálezu je spôsob kontinuálnej protiprúdnej aktivácie bentonitu kyselinami vyznačený tým, že postupne v dvoch až štyroch stupňoch z matrice bentonitu vstupujúceho do prvého stupňa vo forme suspenzie s obsahom 150 až 500 g/l sušiny, v ktorej min. 70 % častíc je menších ako 200 μm , sa roztokom kyseliny soľnej a/alebo kyseliny sírovej s obsahom 0,1 až 5 gramkvivalentov vodíkových iónov v litri protiprúdne a kontinuálne pri teplote od 50 $^{\circ}\text{C}$ do bodu varu suspenzie extrahujú katióny kovov v prítomnosti solí extrahovaných kovov o koncentrácii 1 až 30 g katiónov kovov v jednom litri vznikajúcich v jednotlivých stupňoch extrakčného procesu, do vyextrahovania maximálne 65 % hm z pôvodného obsahu kovov v bentonite a dosiahnutia merného povrchu min. 150 m^2/g a objemu pórov menších ako $1,4 \cdot 10^{-8}$ m najmenej 0,1 ml/g, pričom do posledného stupňa extrakcie vstupuje samotná kyselina.

Tento spôsob aktivácie bentonitu umožňuje oproti šaržovitému spôsobu výroby výrazne zvýšiť extrakčnú rýchlosť, pretože sa aktivuje jemnozrnný materiál s veľkým povrchom prístupným pre chemické reakcie a difúziu. S časom aktivácie sa v extrakčnom prostredí kontinuálne zvyšuje koncentrácia kyseliny a znižuje koncentrácia vyextrahovaných kovov z matrice bentonitu v dôsledku čoho extrahovaný bentonit získa vyššie úžitkové vlastnosti ako v prípade diskontinuálneho procesu aktivácie. Kontinualizáciou procesu aktivácie bentonitu sa znížením požiadavok na reakčné objemy oproti šaržovitému spôsobu výroby znižujú materiálove náklady, zvyšuje sa špecifický výkon zariadenia, dochádza k lepšiemu zhodnoteniu kyseliny, zníženiu merných spotrieb surovín a energií. Navyše sa získava koncentrovaný roztok solí s minimálnym obsahom nezreagovanej kyseliny, ktorý sa dá využiť, ako flokulant odpadových vôd. Ďalej uvedené príklady bližšie ilustrujú, ale neobmedzujú predmet vynálezu.

Príklad 1

V G 1 reakčnej nádobe opatrenej miešadlom, spätným chladičom a teplomerom sa bentonit vo forme suspenzie o koncentrácii 275 g/l s časticami menšími ako 200 μm extrahoval kyselinou soľnou o koncentrácii 73 g 100 % HCl v litri za miešania pri 95 $^{\circ}\text{C}$. Extrakty získané po dvoch (E2), štyroch (E4) a ôsmych hodinách (E6) aktivácie po oddelení tuhej fázy sa použili ako solventy pri protiprúdnej aktivácii bentonitu uskutočnenej podľa obrázku, pričom najprv sa naplnila reakčná nádoba (1) suspenziou bentonitu a extraktom A6. Po aktivácii v trvaní 1,5 hodiny za miešania pri teplote 95 $^{\circ}\text{C}$ sa aktivovaný bentonit oddelil od matečného roztoku na separátore (S1) a zahustená suspenzia prešla do reakčnej nádoby č. 2 spolu s extraktom A4, kde sa suspenzia aktivovaného bentonitu extrahovala ďalších 1,5 hodiny. Po oddelení extraktu na separátore (S2) sa aktivovaný bentonit zmiešal v reakčnej nádobe (3) s extraktom A2 a po 1,5 hodinovej aktivácii za miešania a následnej separácii extraktu v separátore (S3) sa v reakčnej nádobe (4) suspenzia bentonitu získaná zo separátora (S3) aktivovala samotnou kyselinou soľnou pri 95 $^{\circ}\text{C}$ v trvaní 1,5 hodiny. Vo všetkých reakčných nádobách (1 až 4) boli zachované rovnaké koncentrácie sušiny matrice bentonitu t.j. 276 g sušiny v litri a v poslednej reakčnej nádobe bola suspenzia aktivovaná kyselinou soľnou o koncentrácii 73 g 100 % HCl v litri reakčného prostredia.

Opísaným postupom sa protiprúdna aktivácia uskutočnila trikrát, pričom sa použili extrakty získané zo separátorov S2 až S4 vždy z predchádzajúceho pokusu. Po dosiahnutí konštantnej koncentrácie obsahu solí v extrakte zo separátora (S1) t.j. ca 65 g/l bol aktivovaný bentonit zo separátora (S4) po premytí, vysušení a zomletí testovaný z hľadiska jeho sorpčnej schopnosti a porovnaný s aktivovaným bentonitom získaným po 6 hodinách zo súprúdnej aktivácie uskutočnenej horeuvedeným spôsobom (pozri tabuľku 1). Aktivovaný bentonit z protiprúdnej aktivácie mal merný povrch 280 m^2/g a objem pórov

pod $1,4 \cdot 10^{-8}$ m 0,55 ml/g. Bentonit aktivovaný supružným šaržovitým spôsobom mal merný povrch $209 \text{ m}^2/\text{g}$ a objem pórov pod $1,4 \cdot 10^{-8}$ m 0,29 ml/g.

Príklad 2 (podľa nového postupu)

V prevádzkovom usporiadaní sa vychádza zo štyroch aktivátorov, každý o reakčnom objeme 25 m^3 , a pridružených separátorov usporiadaných podľa obrázku naplnených suspenziou bentonitu o koncentrácii 250 g sušiny bentonitu v litri s časticami pod $350 \text{ }\mu\text{m}$ z toho 80 % častíc je menších ako $200 \text{ }\mu\text{m}$. Do prvého stupňa kaskády sa dávkuje zahustená suspenzia bentonitu s objemovým prietokom $0,72 \text{ l/s}$ a zmiešava horným výstupom zo separátora (S1), ktorého objemový prietok je $3,8 \text{ l/s}$. Suspenzia z aktivátora (1) sa dávkuje s objemovým prietokom ca $4,5 \text{ l/s}$ do separátora (S1), z ktorého oddelený matečný roztok sa odvádza na ďalšie spracovanie a suspenzia bentonitu sa postupne cez jednotlivé stupne kaskády protiprúdne aktivuje kyselinou chlorovodíkovou dávkovanou do posledného stupňa aktivácie (4) s objemovým prietokom $0,72 \text{ l/s}$ v koncentrácii zabezpečujúcej 73 g 100 % HCl v litri reakčného prostredia v tomto aktivačnom stupni. Za rovnovážneho stavu pri dosiahnutí konštantných prietokov a optimálnych deliacich pomerov v separátoroch, keď matečný roztok zo separátora (S1) má konštantnú koncentráciu zbytkovej kyseliny sa v aktivovanom bentonite na výstupe s kaskády po premytí vodou analyzuje úbytok 39 % hm kovovo z pôvodného obsahu kovov vo vstupnej surovine, stanovených vo forme oxidov.

Príklad 3 (podľa nového postupu)

Vychádza sa zo štyroch aktivátorov každý o reakčnom objeme 17 m^3 a pridružených separátorov usporiadaných podľa schémy 1 naplnených suspenziou bentonitu o koncentrácii 250 g sušiny bentonitu v litri s časticami pod $350 \text{ }\mu\text{m}$, z toho 80 % častíc je menších ako $200 \text{ }\mu\text{m}$. Do prvého stupňa kaskády sa dávkuje zahustená suspenzia bentonitu objemovým prietokom $0,72 \text{ l/s}$ a zmiešava horným výstupom zo separátora (S2), ktorého objemový prietok je $3,8 \text{ l/s}$. Suspenzia je z aktivátora (1) dávkovaná s objemovým prietokom ca $4,5 \text{ l/s}$ do separátora (S1), z ktorého oddelený matečný roztok je odvádzaný na ďalšie spracovanie a suspenzia bentonitu sa postupne cez jednotlivé stupne kaskády protiprúdne aktivuje kyselinou sírovou dávkovanou s objemovým prietokom $0,72 \text{ l/s}$ do posledného stupňa aktivácie (4) v koncentrácii zabezpečujúcej 98 g 100 % H_2SO_4 v litri reakčného prostredia v tomto aktivačnom stupni. Za rovnovážneho stavu pri dosiahnutí konštantných prietokov a optimálnych deliacich pomerov v separátoroch, keď matečný roztok zo separátora (S1) má konštantnú koncentráciu zbytkovej kyseliny je v aktivovanom bentonite na výstupe s kaskády po premytí vodou analyzovaný úbytok 48 % hm kovov z pôvodného obsahu kovov vo vstupnej surovine, stanovených vo forme oxidov.

Príklad 4 (slúži na ilustráciu a porovnanie súčasného postupu aktivácie)

V aktivátore o objeme 34 m^3 je kyselinou chlorovodíkovou o počiatočnej koncentrácii 73 g 100 % HCl v litri reakčného prostredia aktivovaná suspenzia bentonitu s koncentraciou 250 g sušiny bentonitu v litri s časticami pod $350 \text{ }\mu\text{m}$, z nich 80 % bolo menších ako $200 \text{ }\mu\text{m}$ počas 6 hodín pri bode varu suspenzie. Z takto aktivovanej matrice bentonitu po odfiltrovaní matečného roztoku a premytí vodou bol analyzovaný úbytok 18 % hm kovov z pôvodného obsahu kovov vo vstupnej surovine stanovených vo forme oxidov.

Príklad 5 (slúži na ilustráciu a porovnanie súčasného postupu aktivácie)

V aktivátore o objeme 6 l je kyselinou sírovou o počiatočnej koncentrácii 98 g 100 % H_2SO_4 v litri reakčného prostredia aktivuje suspenzia bentonitu s koncentraciou 250 g sušiny bentonitu v litri s časticami pod $350 \text{ }\mu\text{m}$, z nich 80 % bolo menších ako $200 \text{ }\mu\text{m}$, počas 4 hodín pri bode varu suspenzie. Z takto aktivovanej matrice bentonitu po odfiltrovaní matečného roztoku a premytí vodou bol analyzovaný úbytok 25 % hm kovov

z pôvodného obsahu kovov vo vstupnej surovine stanovených vo forme oxidov.

Z tabuľky č. 1, kde je porovnávaná sorpčná schopnosť aktivovaných bentonitov pripravených podľa príkladov 1 až 5 je zrejmé, že protiprúdnu kontinuálnu aktiváciou oproti diskontinuálnej šaržovitej aktivácii sa zvyšuje sorpčná schopnosť aktivovaného bentonitu.

Tabuľka č. 1 Sorpčná schopnosť aktivovaných bentonitov

Príklad	1	2	3	4	5
	suprúd	protiprúd			
Odfarbovací účinok na rast. olej podľa ČSN 721599 v %	96,9	102,1	101,8	102,3	97,8
Odfarbovací účinok na ropný olej podľa ČSN 721599 v %	86,2	118,0	129,0	133,4	84,0

P R E D M E T V Y N Á L E Z U

Spôsob kontinuálnej protiprúdnej aktivácie bentonitu kyselinami vyznačený tým, že postupne v dvoch až štyroch stupňoch z matrice bentonitu vstupujúceho do prvého stupňa vo forme suspenzie s obsahom 150 až 500 g/l sušiny, v ktorej min. 70 % častíc je menších ako 200 μm , sa roztokom kyseliny soľnej a/alebo sírovej s obsahom 0,1 až 5 gram-ekvivalentov vodíkových iónov v litri protiprúdne a kontinuálne pri teplote od 50 °C do bodu varu suspenzie extrahujú kationy kovov v prítomnosti solí extrahovaných kovov o koncentrácii 1 až 30 g kationov kovov v jednom litri vznikajúcich v jednotlivých stupňoch extrakčného procesu, do vyextrahovania maximálne 65 % hm z pôvodného obsahu kovov v bentonite a dosiahnutia merného povrchu min. 150 m^2/g a objemu pórov menších ako $1,4 \cdot 10^{-6} \text{ m}$ najmenej 0,1 ml/g, pričom do posledného stupňa extrakcie vstupuje kyselina.

1 výkres

