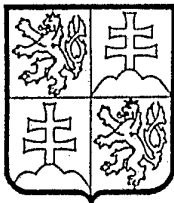


ČESKÁ A SLOVENSKÁ
FEDERATIVNÍ
REPUBLIKA
(19)



FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

PATENTOVÝ SPIS 276 432

(11) Číslo dokumentu :

(21) Číslo přihlášky : 415-90. X
(22) Přihlášeno : 29 01 90
(30) Prioritní data : 31 01 89 - DE -
89/3902754

(13) Druh dokumentu : B6

(51) Int. Cl.⁵ :

C 01 B 33/32

(40) Zveřejněno : 15 01 91
(47) Uděleno : 20 03 92
(24) Oznámeno udělení ve Věstníku : 13 05 92

(73) Majitel patentu : HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN, DUSSELDORF (DE)

(72) Původce vynálezu : NOVOTNY RUDOLF dr., DUSSELDORF,
HOFF ALFRED dr., MOERS-SCHWAFHEIM,
SCHURTZ JOST dr., SOLINGEN (DE)

(54) Název vynálezu : Způsob výroby roztoků křemičitanu sodného

(57) Anotace :

Řešení spočívá ve způsobu výroby roztoku křemičitanu sodného s vysokým molárním poměrem oxidu křemičitého k oxidu sodnému působením vody při vyšší teplotě reakcí křemičitého písku s vodným roztokem hydroxidu sodného za vzniku roztoku křemičitanu sodného s molárním poměrem oxidu křemičitého k oxidu sodnému vyšším než 2,9 : 1 s následnou reakcí tohoto roztoku křemičitanu sodného, který byl získán jako meziprodukt s temperovaným křemenem, předehtým na teplotu v rozmezí 1100 °C až na teplotu tání.

Vynález se týká způsobu výroby roztoků křemičitanu sodného s vysokým molárním poměrem $\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O}$ reakcí křemičitého písku s vodnými roztoky hydroxidu sodného s následnou reakcí vzniklých meziproduktů s další krystalickou modifikací oxidu křemičitého.

Obecný přehled metod, užívaných pro výrobu vodných roztoků křemičitanu sodného byl uveden v monografiích Winnacker, Kűchler, Chemische Technologie, sv. 3, Anorganische Technologie II, 4. vydání, 1983, str. 54 - 63 a Ullmans Encyklopädie der technischen Chemie, sv. 21, 4. vydání, 1982, str. 409 až 412.

Z křemičitanu alkalických kovů, všeobecně známých pod pojmem "vodní sklo" nacházejí využití k technickým účelům nejčastěji roztoky křemičitanu sodného, obvykle nazývané sodné vodní sklo. Tyto materiály obvykle obsahují 30 až 40 % hmotnostních pevných látek a molární poměr oxidu křemičitého k oxidu sodnému je 3,4 až 3,5 : 1. Výroba sodných vodních skel v technickém měřítku se obvykle provádí tak, že se společně roztaví křemičitý písek a uhličitán sodný ve vhodných pecích při teplotách v rozmezí 1400 až 1500 °C za odštěpení oxidu uhličitého. Vzniká tavenina, která při zchlazení tuhne, toto pevné sklo se v dalším stupni rozpouští ve vodě za zvýšeného tlaku i teploty a získaný roztok se podle požadavků na kvalitu popřípadě zfiltruje.

Tento postup, při němž se materiál taví při vysoké teplotě je však velmi náročný na zařízení i na množství energie a mimoto vede ke vzniku nepřípustných emisí, jako jsou úlet, oxidy dusíku a oxidy síry.

Kromě tohoto postupu, při němž se užívá vysoké teploty a tavení výchozího materiálu jsou známy také postupy pro výrobu křemičitanu sodného, při nichž se působí vodou při vyšší teplotě, řada těchto postupů již byla popsána v různých patentových spisech.

Postupy tohoto typu vycházejí z amorfního oxidu křemičitého, je tedy možno použít přírodně se vyskytující amorfni modifikace oxidu křemičitého a také různé úletové materiály.

Takto získané produkty mají vzhledem k nečistotám z úletových materiálů a z přírodních amorfni typů oxidu křemičitého pouze nižší kvalitu a je proto možné je použít pro technické účely jen v omezeném měřítku.

V DAS č. 28 26 432 se popisuje způsob výroby roztoků vodního skla reakcí úletových materiálů, které jsou odchytávány při výrobě křemíku nebo ferrosiliciových slitin s vodnými roztoky hydroxidů alkalických kovů při vyšší teplotě s následnou filtrací takto získaných roztoků. Způsob spočívá v tom, že se úletový materiál zpracovává v autoklávu působením vodného roztoku hydroxidu alkalického kovu o koncentraci 6 až 15 % hmotnostních při teplotě 120 až 190 °C a při tlaku 0,29 až 1,86 MPa, přičemž hmotnostní poměr hydroxidu alkalického kovu k pevnému úletovému materiálu je 2 : 1 až 5 : 1. Produkty tohoto postupu mají molární poměr $\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O}$ v rozmezí 2,2 až 4 : 1. Úletové materiály, použité jako výchozí látky mají obsah křemíku 89 až 98 % hmotnostních, podle příkladu provedení obvykle 90 % hmotnostních. Zbytek je tvořen nečistotami.

V DOS č. 26 09 831 se popisuje způsob zpracování úletových materiálů s obsahem oxidu křemičitého z výroby kovového křemíku a slitin s obsahem křemíku na kyselinu křemičitou nebo na silikáty, při provádění tohoto postupu se kombinují následující stupně I až III:

- I Úletový materiál se rozpustí v roztoku hydroxidu alkalického kovu za vzniku roztoků křemičitanů alkalických kovů.
- II Rostoky křemičitanů alkalických kovů se čistí odstraněním organických složek působením aktivního uhlí a/nebo oxidačních činidel s následným oddělením nezpracovatelného zbytku z roztoku.
- III Rostoky křemičitanů alkalických kovů se pak uvádějí do reakce s anorganickými nebo organickými kyselinami a/nebo jejich solemi k dalšímu čištění.

Tímto způsobem získané roztoky křemičitanu alkalických kovů mají obvykle molární poměr oxidu křemičitého k oxidu sodnému v rozmezí 3,3 až 5,0 : 1.

V DOS č. 26 19 604 se popisuje způsob výroby kapalného vodního skla z amorfniho oxidu

křemičitého a hydroxidu alkalického kovu. Způsob spočívá v tom, že se k práškovanému oxidu křemičitému ve formě popílku z průmyslu, vyrábějícího ferroslitiny a z dalšího průmyslu, užívajícího křemíkové pece přidá hydroxid alkalického kovu a voda v předem stanoveném hmotnostním poměru, načež se směs zahřívá na teplotu 75 až 100 °C, načež se získaná směs zchladí. Popílký, které se užívají jako výchozí materiál pro tento postup mají obvykle obsah oxidu křemičitého v rozmezí 94 až 98 % hmotnostních, zbytek je tvořen nečistotami.

V DAS č. 23 28 542 se popisuje způsob výroby křemičitanu alkalických kovů zpracováním perlitu působením hydroxidu alkalického kovu s následným zpracováním získaného materiálu v autoklávu za působení vody při vyšší teplotě s následnou filtrací, způsob se provádí tak, že se ke zpracování perlitu užije roztok hydroxidu alkalického kovu s obsahem 40 až 140 g/l oxidu sodného v množství, při němž je poměr kapalně fáze k pevné fázi v rozmezí 0,7 až 1,5 : 1. V případě perlitu jde o v podstatě amorfni, sklovitou rudu vulkanického původu, která sestává převážně ze 73 % hmotnostních oxidu křemičitého, 15 % hmotnostních oxidu hlinitého a 8 % hmotnostních jiných oxidů.

Z toho co bylo uvedeno je zřejmé, že způsoby, které byly až dosud popsány v patentové literatuře a které vycházejí z amorfniho oxidu křemičitého poskytují jako produkt vodní sklo se sníženou kvalitou, takže výsledný produkt je zapotřebí ještě dále čistit.

Jsou však známy také postupy, jimiž je možno získat roztoky křemičitanu sodného tak, že se působí vodou při vyšší teplotě na krystalický oxid křemičitý, například písek hydroxidem sodným, tímto způsobem je však prozatím možno získat pouze molární poměry oxidu křemičitého k oxidu sodnému nižší než 2,89 : 1.

V DOS č. 30 02 857 se popisuje způsob výroby roztoků křemičitanu sodného s molárním poměrem oxidu křemičitého k oxidu sodnému v rozmezí 1,03 až 2,88 : 1 tak, že se působí na písek vodným roztokem hydroxidu sodného za zvýšeného tlaku a při vyšší teplotě s následnou filtrací. Způsob se provádí tak, že se uvede do reakce vodný roztok hydroxidu sodného s koncentrací 10 až 50 % hmotnostních a přebytek písku až 300 %, vztaženo na molární poměry oxidu křemičitého k oxidu sodnému ve výchozím materiálu, při teplotě v rozmezí 150 až 250 °C a odpovídajícím tlaku nasycení vodní páry, načež se užije nezreagovaný přebytek písku zcela nebo z části jako filtrační prostředí pro získaný roztok křemičitanu sodnému. Podle příkladu provedení tohoto patentového spisu je možno dosáhnout maximálního molárního poměru oxidu křemičitého k oxidu sodnému 1,68 : 1.

V DOS č. 34 21 158 se popisuje způsob výroby roztoků křemičitanu sodného s molárním poměrem oxidu křemičitého k oxidu sodnému 1,96 až 2,17 tak, že se přebytek písku uvede do reakce s vodným roztokem hydroxidu sodného, postup se provádí tím způsobem, že se reakční směs, sestávající z přebytku písku a předeřhátého vodného roztoku hydroxidu sodného uvádí do reakce v rotujícím, válcovém, uzavřeném tlakovém reaktoru až do dosažení určitého molárního poměru oxidu křemičitého k oxidu sodnému, načež se výsledný materiál zfiltruje při použití přebytku písku a popřípadě dalšího pomocného materiálu pro filtraci. V příkladech provedení tohoto patentového spisu je možno dosáhnout vodných roztoků křemičitanu sodného s molárním poměrem oxidu křemičitého k oxidu sodnému až 2,27 : 1.

V DOS č. 33 13 814 se popisuje způsob výroby čirého roztoku křemičitanu sodného, v němž je molární poměr oxidu křemičitého k oxidu sodnému nejvýš 2,58 : 1, způsob se provádí tak, že se na krystalický oxid křemičitý se středním průměrem částic v rozmezí 0,1 až 2 mm působí vodným roztokem hydroxidu sodného, který se nechá procházet vrstvou oxidu křemičitého, vytvořenou v reaktoru typu trubice bez mechanického míchání, roztok hydroxidu sodného prochází touto vrstvou směrem shora dolů.

V belgickém patentovém spisu č. 649 739 se popisuje způsob a zařízení pro výrobu čirých roztoků křemičitanu sodného rozpuštěním materiálu s obsahem kyseliny křemičité při zvýšené teplotě a při vyšším tlaku ve vodném roztoku hydroxidu sodného, postup se provádí tak, že se výsledný produkt oddělí od přebytku výchozího materiálu s obsahem kyseliny křemičité a/nebo od nerozpustných nečistot pomocí filtračních prvků, upevněných v blízkosti

dna reaktoru, přičemž filtrace se s výhodou provádí při teplotě a tlaku, jejichž hodnoty jsou blízké hodnotám, používaným při provádění reakce. Takto získané roztoky křemičitanu sodného ve vodě mají molární poměr oxidu křemičitého k oxidu sodnému přibližně 2,5 : 1.

Postupy tohoto typu pro výrobu vodního skla z písku a hydroxidu sodného byly také shrnuty ve shora uvedené monografii Winnackera, Kűchlera a Ullmana. V monografii Winnackera a Kűchlera se na str. 61 až 62 uvádí, že je při způsobu výroby sodného vodního skla působením vody při vyšší teplotě možno dosáhnout poměrů oxidu křemičitého k oxidu sodnému méně než 2,7 : 1. V Ullmanově publikaci se v této souvislosti uvádí, že tímto způsobem je možno získat roztoky křemičitanu sodného s molárním poměrem oxidu křemičitého k oxidu sodnému až 2,5 : 1 (str. 412, levý sloupec).

Na základě shora uvedené literatury, která popisuje známý stav techniky, týkající se získání roztoku křemičitanu sodného je tedy zřejmé, že až dosud nebylo předpokládáno, že by bylo možno získat roztoky křemičitanu sodného s vyšším molárním poměrem oxidu křemičitého k oxidu sodnému působením vody na písek, tj. na krystalický oxid křemičitý současně působením hydroxidu sodného za zvýšené teploty.

Vynález si proto klade za úkol navrhnout způsob výroby roztoků křemičitanu sodného uvedeným způsobem reakcí krystalického oxidu křemičitého s vodným roztokem hydroxidu sodného, při němž by bylo možno použít krystalický oxid křemičitý, například křemen, ve formě písku, přičemž by jako výsledný produkt byly získány roztoky křemičitanu sodného s molárním poměrem oxidu křemičitého k oxidu sodnému vyšší než 2,9 : 1.

Způsobem podle vynálezu je tohoto cíle dosaženo zpracováním křemene, zejména ve formě písku působením roztoků hydroxidu sodného za přítomnosti vody při vyšší teplotě, důležitým znakem postupu je skutečnost, že roztoky křemičitanu sodného, získané tímto způsobem jako meziprodukty se získávají s použitím křemene, zvláštním způsobem přehřátého.

Předmětem vynálezu je tedy způsob výroby roztoků křemičitanu sodného s vysokým molárním poměrem oxidu křemičitého k oxidu sodnému působením vody při vyšší teplotě reakcí křemíkového písku s vodným roztokem hydroxidu sodného při teplotě 150 až 300 °C za odpovídajícího tlaku nasycené vodní páry v tlakovém reaktoru, vyznačující se tím, že se takto získané roztoky křemičitanu sodného, obsahující oxid křemičitý a oxid sodný v molárním poměru nižším než 2,9 : 1 uvádějí do reakce při teplotě vyšší než 1100 °C až do teploty tání s křemíkem, přehřátým na tuto teplotu, přičemž současně se udržují teplota a tlak v příslušném rozmezí.

Způsob podle vynálezu je vzhledem ke svému jednoduchému provedení technicky velmi snadno uskutečnitelný a levný, nevyžaduje tak velké množství energie a nevznikají při něm vedlejší produkty, znečišťující životní prostředí.

Oproti známým postupům, při nichž se rovněž užívá působení vody při vyšší teplotě má způsob podle vynálezu tu výhodu, že při použití zvláštním způsobem přehřátého křemíku jako krystalické složky oxidu křemičitého je možno získat roztoky křemičitanu sodného s molárním poměrem vyšším než 2,9 : 1, což až dosud nebylo při použití křemíku ve formě písku možné.

Dále bylo neočekávaně zjištěno, že při použití takto přehřátého křemíku jako složky, s obsahem oxidu křemičitého a roztoku křemičitanu sodného je možno dosáhnout při krátkých reakčních dobách přímo vodné roztoky křemičitanu sodného, v nichž je molární poměr oxidu křemičitého k oxidu sodnému vyšší než 2,9 : 1.

Zvláštní výhodou způsobu podle vynálezu je skutečnost, že je možno technicky jednoduchým a velmi hospodárným způsobem získat roztoky křemičitanu sodného s vysokým molárním poměrem oxidu křemičitého k oxidu sodnému tak, že se při provádění základní reakce, tj. při reakci křemíku (písku) a vodného roztoku hydroxidu sodného je možno použít levného výchozího materiálu, tj. písku a pak se pro další reakci užívá krystalická složka oxidu křemičitého, která je nákladnější. Tímto způsobem je možno v roztoku křemičitanu sodného s molárním poměrem oxidu křemičitého k oxidu sodnému nižším než 2,9 : 1 získat přidáním zahřátého

křemíku ve formě krystalického oxidu křemičitého podle množství tohoto přidaného křemíku roztoku křemičitanu sodného s molárním poměrem oxidu křemičitého k oxidu sodnému v rozmezí 2,9 až 3,6 : 1. S výhodou mají takto získané roztoky křemičitanu sodného molární poměr oxidu křemičitého k oxidu sodnému 3,0 až 3,5 : 1, zvláště 3,3 až 3,5 : 1.

Při zpracování křemíku ve formě písku roztokem hydroxidu sodného se nejprve získá jako meziprodukt roztok křemičitanu sodného, tento roztok je možno získat jakýmkoliv známým způsobem. Výhodné je zpracovávat křemíkový písek vodným roztokem hydroxidu sodného s koncentrací 10 až 50 % hmotnostních, zvláště 15 až 30 % hmotnostních v tlakovém reaktoru při teplotách 150 až 300, zejména 200 až 250 °C a při tlaku nasycené vodní páry, odpovídajícím těmto teplotám.

Takto získané roztoky křemičitanu sodného mají molární poměr oxidu křemičitého k oxidu sodnému nižší než 2,9 : 1 a obsah pevných látek v rozmezí 20 až 55 %. Tyto roztoky křemičitanu sodného jsou výhodné zejména v tom případě, že koncentrace pevných látek se v nich pohybuje v rozmezí 25 až 40, zvláště 30 až 38 %.

Podle výhodného provedení způsobu podle vynálezu se tyto roztoky, získané jako meziprodukty dále zpracovávají působením křemíku, předeřtého na teplotu 1200 až 1700 °C za přítomnosti katalytického množství alkalického kovu, takto zahřátý křemík se za uvedených teplotních poměrů v podstatě mění na cristobalit, vhodný k provedení další syntézy.

Cristobalit je, stejně jako křemen, krystalickou modifikací oxidu křemičitého. Tato modifikace se získává téměř výlučně synteticky kalcinací křemene tak, že se křemičitý písek kontinuálně převádí na tuto látku při teplotě přibližně 1500 °C za přítomnosti katalyzátorů ze skupiny sloučenin alkalických kovů. Bližší podrobnosti, týkající se cristobalitu je možno nalézt v Ullmanově Encyklopädie der Technischen Chemie, sv. 21, 4. vydání, 1982, str. 439 až 442.

Při provádění způsobu podle vynálezu je dále výhodné použít křemen, zahřátý na teplotu 1300 až 1600 °C za přítomnosti katalytického množství alkalických kovů, za těchto podmínek se křemen v podstatě mění na cristobalit. Zvláště výhodné je použít při provádění způsobu podle vynálezu čerstvě temperovaný, ještě teplý cristobalit.

Pokud jde o množství temperovaného křemene, zvláště cristobalitu, který se přidává k roztokům křemičitanu sodného, získaným jako meziprodukty, je možno uvést, že obecně je možno přidat stechiometricky nutné množství cristobalitu, vztaženo na požadovaný molární poměr oxidu křemičitého k oxidu sodnému ve výsledném roztoku křemičitanu sodného. Je však možno užít také přebytek cristobalitu až 100 %, opět vztaženo na požadovaný poměr uvedených dvou oxidů ve výsledném produktu. Je možno užít i vyššího přebytku než 100 %, technicky to však není účelné. Při provádění způsobu podle vynálezu je zvláště výhodné provádět reakci při použití přebytku 1 až 10 % temperovaného křemene, zvláště cristobalitu, vztaženo na požadovaný molární poměr oxidu křemičitého k oxidu sodnému ve výsledném produktu.

Podle dalšího výhodného provedení způsobu podle vynálezu je možno provádět výrobu roztoku křemičitanu sodného s vysokým molárním poměrem oxidu křemičitého k oxidu sodnému následujícím způsobem: nejprve se uvede do reakce křemenný písek a vodný roztok hydroxidu sodného při předem určené teplotě a tlaku v tlakovém reaktoru. Temperovaný křemen, zejména cristobalit, který má být přidán k získanému roztoku křemičitanu sodnému se předeřtí na tutéž teplotu za téhož tlaku a takto se přidá do tlakového reaktoru s obsahem roztoku křemičitanu sodného. Pak se syntéza provádí dále při téže teplotě a tlaku až do dosažení požadovaného molárního poměru oxidu křemičitého k oxidu sodnému v rozmezí 2,9 až 3,6 : 1.

Je také možno postupovat tak, že se po provedení prvního reakčního stupně v tlakovém reaktoru sníží tlak a rovněž teplota se nechá klesnout, načež se přidá do tlakového reaktoru cristobalit, popřípadě předeřtý a pak se znovu zvýší teplota i tlak a postup se dokončí. Z tohoto hlediska se však jeví předchozí postup, prováděný při stálé teplotě a tlaku jako prakticky jednostupňový a tím zvláště hospodárný, protože jím je možno dosáhnout téhož výsledku při minimální spotřebě energie a malých nárocích na prostor a čas.

Při provádění způsobu podle vynálezu je možno obecně užít jakékoliv reaktory, běžně užívané pro získávání sodného vodního skla. Jde například o rotující reaktory, běžná zařízení pro provádění chemických reakcí, reaktory, opatřené míchadlem, trubicovité reaktory a zásadně každé reaktory, které jsou určeny pro reakci pevných látek s kapalinou za zvýšeného tlaku. Reaktory tohoto typu byly popsány například v DOS č. 30 02 857, DOS č. 34 21 158, DAS č. 28 26 432, BE-PS č. 649 739, DOS č. 33 13 814 a DE-PS č. 968 034.

K provedení shora uvedeného "jednostupňového" postupu je zapotřebí použít zvláštního tlakového reaktoru, v němž je možno cristobalit, přidávaný k roztoku křemičitanu sodného, vznikajícímu jako meziprodukt předejít na požadovanou teplotu za příslušného tlaku. Jde o oddělený reaktor, který je s vlastním tlakovým reaktorem spojen buď přímo vedením, opatřeným uzavíracími prvky, nebo je možno, v případě rotujících reaktorů jej v případě potřeby s tímto reaktorem spojit pomocí odpojitelného vedení. Tento způsob spojování reaktorů je v oboru velmi dobře znám.

Výsledný produkt, kterým je roztok křemičitanu sodného s vysokým poměrem oxidu křemičitého k oxidu sodnému je po vyrovnání tlaku v tlakovém reaktoru z tohoto reaktoru vyjmut a může být za účelem čištění zfiltrován. Je možno užít jakéhokoliv filtračního zařízení, kterého se v oboru běžně užívá pro filtraci křemičitanů alkalických kovů.

Takto získané roztoky křemičitanu sodného je možno použít pro všechny běžné účely, které jsou známy a byly v literatuře popsány, například jako plniva, lepidla, pojiva pro barvy, ve slévárenství, jako nosiče katalyzátorů, jako složky pracích a čisticích prostředků nebo jako složky žáruvzdorných materiálů.

Vynález bude osvětlen následujícími příklady, aniž by měl být na obsah těchto příkladů omezen.

V příkladech provedení byl jako temperovaný křemen užít cristobalit, získaný zahříváním na 1300 až 1600 °C za přítomnosti alkalického kovu jako katalyzátoru.

Jako reaktor k provádění jednotlivých pokusů byl použit vodorovný válcový ocelový tlakový reaktor s niklovým vyložení a s objemem přibližně 0,5 l. Tento tlakový reaktor se otáčel při přibližně 60 otáčkách za min kolem své horizontální osy. Reaktor byl zahříván zevně při použití teplonosného média, zahřívání na reakční teplotu.

Roztoky křemičitanu sodného s molárním poměrem oxidu křemičitého k oxidu sodnému 2,0 : 1 a 2,5 : 1 byly získány z písku a hydroxidu sodného, za přidání cristobalitu byly uvedeny do tlakového reaktoru a pak byly uváděny do reakce při teplotě 215 až 225 °C na 20 až 60 minut za vzniku roztoku křemičitanu sodného s molárním poměrem oxidu křemičitého k oxidu sodnému 3,33 až 3,50 : 1.

V následujícím příkladu 1 se získává roztok křemičitanu sodného s molárním poměrem oxidu křemičitého k oxidu sodnému 2,0 : 1. V příkladech 2 až 7 se uvádí reakce tohoto "základního" roztoku křemičitanu sodného, tj. obvyklého roztoku s obvyklým molárním poměrem uvedených složek s cristobalitem.

Při zvláště výhodném provedení je možno způsob výroby základního roztoku křemičitanu sodného s uvedeným molárním poměrem nižším než 2,9 : 1 přímo spojit s následnou reakcí tohoto roztoku s cristobalitem za vzniku požadovaného výsledného roztoku s molárním poměrem oxidu křemičitého k oxidu sodnému v rozmezí 2,9 až 3,6 : 1. Toto výhodné provedení probíhá následujícím způsobem:

Všechny složky se odváží. Výchozí písek a hydroxid sodný se uzavřou do reaktoru, který se uvede do rotace. Pak se reakční směs zahřeje na teplotu přibližně 215 °C a na této teplotě se udržuje 30 minut, načež se reaktor zastaví.

Z tlakového zásobníku, naplněného cristobalitem pod stejným tlakem jaký se nachází v reaktoru, se pak příslušné množství cristobalitu uvede do reaktoru, který obsahuje vytvořený roztok křemičitanu sodného s molárním poměrem oxidu křemičitého k oxidu sodnému přibližně 2,5 : 1. Zásobník je s reaktorem spojen pomocí příruby. Pak se zásobník opět

uzavře, jeho tlak se vyrovná a zásobník se oddělí od reaktoru. Přidané množství cristobalitu odpovídá přídatnému podílu oxidu křemičitého, jehož je zapotřebí k dosažení molárního poměru oxidu křemičitého k oxidu sodnému 3,46 : 1 ve výsledném roztoku křemičitanu sodného. Pak se reaktor udržuje ještě 20 až 60 minut na reakční teplotě. Zpracování získaného roztoku vodního skla se pak provádí buď v sedimentační nádobě k oddělení pevného podílu nebo při vyšších požadavcích na čírost tohoto roztoku filtrací.

Zásadně je možno převést kapalnou fázi roztoku křemičitanu sodného pod tlakem do další reakční nádoby, popřípadě předeřhřáté, v níž se nachází jako předloha vypočítané množství cristobalitu a reakci dokončit v této nádobě.

Ve zvláštním způsobu provedení je možno postup provádět také při poměrně vysoké koncentraci pevného podílu v reaktoru například při teplotě 215 °C a tlaku 2 MPa, roztok křemičitanu sodného v reaktoru v tomto případě má dostatečnou viskositu k provádění tohoto postupu. Po ukončení reakce je možno přivádět přídatnou vodu, již je zapotřebí ke zředění roztoku, a to

- pod tlakem přímo do reaktoru nebo
- do vedení pro odvod materiálu,

takže roztok křemičitanu sodného je tímto způsobem dostatečně zředěn tak, že při teplotě přibližně 100 °C má roztok křemičitanu sodného před dalším zpracováním sedimentací nebo filtrací konsistenci s dostatečně nízkou viskositou a může volně odtékat.

Příklad 1

"Základní" roztok křemičitanu sodného, užitý jako výchozí látka pro následnou reakci s cristobalitem

47 g písku a 100 g 30% hydroxidu sodného se naplní do horizontálně uloženého válcového tlakového reaktoru a reaktor se uzavře. Po reakci, trvající 30 minut při teplotě 215 °C a tlaku 2 MPa se reaktor zchladí a vzniklý roztok křemičitanu sodného se analyzuje. Tento roztok obsahoval oxid křemičitý a oxid sodný v molárním poměru 2,0 : 1.

Tento roztok křemičitanu sodného byl dále uveden do reakce s cristobalitem způsobem, uvedeným v příkladu 2. Roztoky křemičitanu sodného, užitý jako výchozí materiály pro další reakce v příkladech 3 až 7 byly získány analogickým způsobem jako v příkladu 1 při odpovídajících změnách poměrů ve výchozím materiálu (poměr oxidu křemičitého k oxidu sodnému 2,5 : 1) a současně při prodloužené reakční době na 90 minut.

Příklad 2

Výchozím materiálem byl roztok křemičitanu sodného s molárním poměrem oxidu křemičitého k oxidu sodnému 2,0 : 1. Z tohoto roztoku bylo přidáním cristobalitu s následnou reakcí při teplotě 215 °C po dobu 30 minut možno získat roztok křemičitanu sodného s molárním poměrem oxidu křemičitého k oxidu sodnému 3,37 : 1.

Příklady 3, 4 a 5

V příkladech 3, 4 a 5 se vychází z roztoku křemičitanu sodného s molárním poměrem oxidu křemičitého k oxidu sodnému 2,5 : 1. Z tohoto roztoku je možno při teplotě 215 °C v průběhu 20 minut při přidání různých množství cristobalitu (přebytek vztažen na požadovaný poměr oxidu křemičitého k oxidu sodnému 3,46 : 1 ve výsledném produktu), a to 0 % v příkladu 3, 3 % v příkladu 4 a 5 % v příkladu 5, jde o koncentraci roztoku křemičitanu sodného se stoupajícím molárním poměrem oxidu křemičitého k oxidu sodnému v rozmezí 3,33 až 3,43 : 1.

Příklady 6 a 7

Vychází se z roztoku křemičitanu sodného s molárním poměrem oxidu křemičitého k oxidu sodnému 2,5 : 1, po přidání cristobalitu probíhá reakce 60 minut za různých reakčních teplot 215 a 225 °C, čímž je možno získat roztoky křemičitanu sodného s molárním poměrem 3,46 až 3,50 : 1.

Příklady 3, 4 a zejména 5 ukazují, že reakce roztoku křemičitanu sodného s molárním po-

měrem uvedených oxidů nižším než 2,9 : 1 s krystalickou složkou oxidu křemičitého, kterou je cristobalit vede již při krátkých reakčních dobách pod 30 minut a poměrně nízké reakční teplotě k získání roztoků křemičitanu sodného s molárním poměrem oxidu křemičitého k oxidu sodnému v rozmezí 3,33 až 3,43 : 1.

Výsledky z příkladů 2 až 7 jsou shrnuty v následující tabulce:

Tabulka

Pří- klad č.	sodné vodní sklo $\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}$ mol.poměr	množ- ství skla (g)	v roztoku		množ- ství cristo- balitu (g)	teplota (°C)	doba reakce (min)	roztok kře- mičitanu sodného		molární poměr $\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}$ v roztoku
			SiO_2 (g)	Na_2O (g)				SiO_2 (%)	Na_2O (%)	
2	2,0 : 1	122,32	28,3	14,57	20,70	215	30	33,6	10,3	3,37 : 1
3	2,5 : 1	129,42	35,4	14,57	13,60	215	20	33,2	10,3	3,33 : 1
4	2,5 : 1	129,42	35,4	14,57	15,10	215	20	33,7	10,3	3,38 : 1
5	2,5 : 1	129,42	35,4	14,57	16,05	215	20	33,8	10,2	3,43 : 1
6	2,5 : 1	129,42	35,4	14,57	16,05	215	60	34,2	10,2	3,46 : 1
7	2,5 : 1	129,42	35,4	14,57	16,05	225	60	34,5	10,2	3,50 : 1

P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Způsob výroby roztoku křemičitanu sodného s vysokým molárním poměrem oxidu křemičitého k oxidu sodnému působením vody při vyšší teplotě reakcí křemičitého písku s vodným roztokem hydroxidu sodného při teplotě 150 až 300 °C za odpovídajícího tlaku nasycené vodní páry v tlakovém reaktoru, vyznačující se tím, že se takto získané roztoky křemičitanu sodného, obsahující oxid křemičitý a oxid sodný v molárním poměru nižším než 2,9 : 1 uvádějí do reakce s křemíkem, předehřátým na teplotu vyšší než 100 °C až do teploty tání, přičemž se současně udržují teplota a tlak ve shora uvedeném rozmezí.
2. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že roztoky křemičitanu sodného, získané jako výsledné produkty mají molární poměr oxidu křemičitého k oxidu sodnému v rozmezí 2,9 až 3,6 : 1, s výhodou 3,0 až 3,5 : 1 a zvláště 3,3 až 3,5 : 1.
3. Způsob podle bodu 1 nebo 2, vyznačující se tím, že se roztok křemičitanu sodného, získaný v prvním stupni uvádí do reakce s křemenem, předehřátým na teplotu v rozmezí 1200 až 1700, s výhodou 1300 až 1600 °C za přítomnosti katalytického množství alkalického kovu, přičemž za těchto teplotních podmínek se křemen v podstatě mění na cristobalit.
4. Způsob podle bodu 3, vyznačující se tím, že se roztok křemičitanu sodného, získaný v prvním stupni uvádí do reakce s cristobalitem.
5. Způsob podle bodů 1 až 4, vyznačující se tím, že se roztok křemičitanu sodného, získaný v prvním reakčním stupni uvádí do reakce se stechiometricky nutným množstvím temperovaného křemene, vztaženo na požadovaný molární poměr oxidu křemičitého k oxidu sodnému ve výsledném produktu.
6. Způsob podle bodů 1 až 4, vyznačující se tím, že se roztok křemičitanu sodného, získaný v prvním reakčním stupni uvádí do reakce s přebytkem až 100 %, s výhodou s přebytkem 1 až 10 % temperovaného křemenu, vztaženo na požadovaný molární poměr oxidu křemičitého k oxidu sodnému ve výsledném produktu.
7. Způsob podle bodů 1 až 6, vyznačující se tím, že se reakce působením vody při vyšší teplotě provádí v teplotním rozmezí 200 až 250 °C a za tlaku nasycené vodní páry, odpovídající tomuto teplotnímu rozmezí.
8. Způsob podle bodů 1 až 7, vyznačující se tím, že se v prvním reakčním stupni uvádí do reakce křemičitý písek s vodným roztokem hydroxidu sodného o koncentraci 10 až 50 %

hmotnostních, s výhodou 15 až 30 % hmotnostních.

9. Způsob podle bodů 1 až 8, vyznačující se tím, že se první reakční stupeň provádí v předem určeném rozmezí teploty a tlaku v tlakovém reaktoru, přidávaný temperovaný křemen se uvede na tutéž teplotu pod tímtež tlakem, roztok křemičitanu sodného, získaný v prvním reakčním stupni se spojí s temperovaným křemenem při téže teplotě a tlaku, načež se provádí reakce za působení vody a vyšší teploty až do dosažení požadovaného molárního poměru oxidu křemičitého k oxidu sodnému ve výsledném produktu při týchž podmínkách tlaku a teploty.