



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

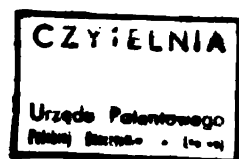
Zgłoszono: 22.01.80 (P. 221523)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 24.07.81

Opis patentowy opublikowano: 1.07.1985

Int. Cl.³ C01G 9/02



Twórcy wynalazku: Janusz Barcicki, Andrzej Gołębiowski, Jerzy
Niećko, Bogusław Niewiadowski

Uprawniony z patentu: Instytut Nawozów Sztucznych, Puławy (Polska)

Sposób otrzymywania aktywnego tlenku cynku z dodatkiem aktywnego tlenku glinu

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania aktywnego tlenku cynku z dodatkiem aktywnego tlenku glinu na drodze strącania wodorotlenku cynku i wodorotlenku glinu z roztworu azotanu cynku i obróbkę uzyskanych wodorotlenków przez suszenie, formowanie i kalcynację.

Znany jest sposób otrzymywania aktywnego tlenku cynku (opis patentowy ZSRR nr 308 976 z 1971 r.) polegający na rozpuszczaniu technicznego tlenku cynku w wodzie amoniakalnej i węglenie amonu. Techniczny tlenek cynku, wodę amoniakalną i węglan amonu miesza się razem i podgrzewa do temperatury 60°C, po czym dalej miesza przez 8 godzin. Otrzymaną masę ogrzewa się w temperaturze 300°C do zaniku woni amoniaku.

Znany jest również sposób otrzymywania aktywnego tlenku cynku, polegający na wytrącaniu wodorotlenku cynku ze ścieków przemysłowych zawierających jony cynku roztworem ługu sodowego. Uzyskaną zawiesinę wodorotlenku cynku odfiltruje się od roztworu macierzystego, odmywa od jonów sodowych, suszy, kalcynuje i formuje.

Dla poprawienia własności fizyko-chemicznych, w tym wielkości powierzchni właściwej, struktury porowatości itp. oraz własności mechanicznych wprowadza się do sorbenta cynkowego niewielki dodatek aktywnego tlenku glinu. Znany jest sposób, w którym najpierw sporządza się roztwór soli cynku i glinu, a następnie z tego roztworu na drodze współstrącania za pomocą wodorotlenku sodu

2

uzyskuje się wodorotlenki cynku i glinu, które po odfiltrowaniu suszy się, kalcynuje i formuje.

W trakcie badań okazało się, że dobry sorbent cynkowy można otrzymać również na innej prostszej drodze, jeżeli zastosuje się sposób według wynalazku. Według wynalazku aktywny tlenek cynku z dodatkiem aktywnego tlenku glinu otrzymuje się również przez obróbkę wodorotlenków na drodze ich suszenia, formowania i kalcynacji.

Istota wynalazku polega na tym, że zawieszinę wodorotlenków cynku i glinu wytrąca się z roztworu azotanu cynku mieszaniną roztworów cynkanu i glinianu sodu, przy czym stężenie glinianu sodu jest takie, aby zawartość Al_2O_3 w produkcie wynosiła 4—6% wagowych.

Roztwór azotanu cynku przygotowuje się przez roztwarzanie technicznego ZnO w roztworze kwasu azotowego. Mieszaninę roztworów cynkanu i glinianu sodu przygotowuje się roztwarzając w roztworze ługu sodowego techniczny ZnO i techniczny $Al(OH)_3$ w temperaturze wrzenia roztworu ługu. Proces wytrącania wodorotlenków cynku i glinu prowadzi się w sposób periodyczny wlewając porcjami mieszaninę roztworów cynkanu i glinianu sodu do roztworu azotanu cynku do uzyskania pH końca strącania 8,0—9. W trakcie wytrącania utrzymuje się stałą temperaturę około 70°C. Stężenia roztworów wyjściowych winny być tak dobrane, aby uzyskać skład końcowy zawiesiny wodorotlenków około 95% wagowych $Zn(OH)_2$ i 5% wagowych

$\text{Al}(\text{OH})_3$ oraz stężenie saletry sodowej powstającej w procesie wytrącania 100–250 g/dcm³. Po wytrąceniu zawiesinę wodorotlenków oddziela się od ługu macierzystego, a następnie odmywa od jonów sodowych stosując np. na przemian operację mycia odfiltrowanego osadu bezpośrednio na urządzeniu filtracyjnym i repulpację. Odmyty osad suszy się, formuje najlepiej na talerzu granulacyjnym w granule i kalcynuje.

Uzyskany sposobem według wynalazku aktywny tlenek cynku z dodatkiem aktywnego tlenku glinu stanowi sorbent związków siarki. Może być z powodzeniem użyty do odsiarczania gazu ziemnego.

Sorbent posiada powierzchnię właściwą około 20 m²/g i zdolność sorpcyjną około 20%. Sposób według wynalazku jest prosty w realizacji. W sposobie tym uzyskuje się pewne ilości aktywnego tlenku cynku, bez użycia dodatkowych ilości ługu sodowego, na drodze rozkładu cynkanu sodowego, przez co ulega zmniejszeniu ilość powstającej w procesie saletry sodowej odpadowej. Użycie mieszaniny roztworów cynkanu i glinianu sodowego pozwala wprowadzić do sorbenta cynkowego określoną ilość aktywnego tlenku glinu, wpływającego korzystnie na jego własności fizyko-chemiczne i mechaniczne.

Przykład I. Do roztworu azotanu cynku o stężeniu 23,5 g ZnO/litr wprowadzano porcjami mieszaninę roztworów cynkanu i glinianu sodu o stężeniu (200 g ZnO, 35,3 g Al_2O_3 , 500 g NaOH) na litr. Wytrącanie prowadzono do uzyskania pH zawiesiny 8,6, utrzymując stałą temperaturę zawiesiny około 70°C. Wytrąconą zawiesinę wodorotlenków odfiltrowano na prasie filtracyjnej, odmyto od jonów sodowych, suszono, formowano na talerzu granulacyjnym i kalcynowano w temperaturze 250°C. Uzyskany produkt posiadał powierzchnię właściwą 26,5 m²/g i zdolność sorpcyjną 24,1% wagowych siarki oraz zawierał około 95% ZnO i około 5% wagowych Al_2O_3 .

Przykład II. Do roztworu azotanu cynku o stężeniu 54,5 g ZnO/l wprowadzono porcjami mieszaninę roztworów cynkanu i glinianu sodu o stężeniu (222,75 g ZnO, 36,5 g Al_2O_3 , 500 g NaOH)1. Wytrącanie prowadzono do uzyskania pH

zawiesiny 8,5 utrzymując stałą temperaturę zawiesiny 70°C. Wytrąconą zawiesinę wodorotlenków odfiltrowano na prasie filtracyjnej, odmyto od jonów sodowych, suszono, formowano na talerzu granulacyjnym i kalcynowano w temperaturze 250°C. Uzyskany produkt posiadał powierzchnię właściwą 20,3 m²/g i zdolność sorpcyjną 23,3% wagowych siarki oraz zawierał około 95% wagowych ZnO i około 5% wagowych Al_2O_3 .

Przykład III. Do roztworu azotanu cynku o stężeniu 83 g ZnO/l wprowadzano porcjami mieszaninę roztworów cynkanu i glinianu sodu o stężeniu (200 g ZnO, 35,3 g Al_2O_3 , 500 g NaOH)1, stosując pH i temperaturę jak w przykładzie II. Wodorotlenki oddzielono od roztworu, odmyto od jonów sodowych, suszono, formowano na talerzu granulacyjnym i kalcynowano w temperaturze 250°C. Uzyskany produkt posiadał powierzchnię właściwą 23 m²/g i zdolność sorpcyjną 20,1% wagowych S oraz zawierał około 95% wagowych ZnO i 5% wagowych Al_2O_3 .

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób otrzymywania aktywnego tlenku cynku z dodatkiem aktywnego tlenku glinu przez wytrącanie z roztworu azotanu cynku zawiesiny wodorotlenku cynku i wodorotlenku glinu i obróbkę uzyskanych wodorotlenków przez suszenie, formowanie i kalcynację, **znamienny tym**, że zawiesinę wodorotlenków wytrąca się z roztworu azotanu cynku mieszaniną roztworów cynkanu i glinianu sodu, przy czym stężenie glinianu sodu winno być takie, aby zawartość tlenku glinu w produkcie wynosiła 4–6% wagowych.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że proces wytrącania wodorotlenków prowadzi się periodycznie dolewając do roztworu azotanu cynku roztwór cynkanu i glinianu sodu.

3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że proces wytrącania prowadzi się korzystnie w temperaturze około 70°C (65–75°C) do uzyskania pH końca strącania 8–9 dobierając tak stężenia reagentów, by stężenie saletry sodowej w zawieszynie wynosiło 100–250 g/dcm³.