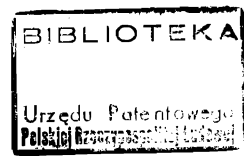


URZĄD PATENTOWY



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ
OPIS PATENTOWY

Nr 19709.

Henkel & Cie, G. m. b. H. *)
(Holthausen, Düsseldorf, Niemcy).

Kl. 12 i, 38.
12 i, 33/32

Sposób otrzymywania krystalicznych krzemianów potasowców.

Zgłoszono 26 czerwca 1931 r.

Udzielono 20 lutego 1934 r.

Pierwszeństwo: 1 lipca 1930 r. (Stany Zjednoczone Ameryki).

Wynalazek niniejszy dotyczy sposobu otrzymywania krystalicznych krzemianów potasowców w postaci trwałej.

Pod nazwą krzemian sodowy rozumie się zwykle stałe szkliste produkty o rozmaitej zawartości tlenku sodowego i kwasu krzemowego albo roztwory tych produktów. Produkty te zawierają zwykle dwie lub więcej części kwasu krzemowego na 1 część tlenku sodowego. Roztwory ich są syropowatemi i lepkiemi cieczami, które w zwykłych warunkach nie wykazują skłonności do krystalizacji. Chociaż od pewnego czasu w nauce znane są pewne krystaliczne krzemiany sodowe, to jednakże nie znalazły one odpowiedniego zastosowania w

przemysle, zwłaszcza skutkiem trudności związanych z ich fabrykacją zarówno w postaciach fizycznych, jakie mogłyby one przyjąć, oraz w postaciach dotychczas dających się otrzymać.

Metakrzemian sodowy krystalizuje z ługów macierzystych lepkich i trudno dających się oddzielić od kryształów, tak iż produkty krystaliczne lub mieszaniny, zawierające takie produkty wykazują skłonność spiekania się na twarde, trudne do użytku masy. Produkty otrzymywane dotychczas nie są dość trwałe, co poniżej wyjaśniono obszerniej. Mianowicie, można to przypisać reakcjom zachodzącym między stykającymi się cząstkami, a przedewszyst-

*) Właścicielka patentu oświadczyła, że wynalazcą jest Chester L. Baker w Berkeley, California, Stany Zjednoczone Ameryki.

kiem przechodzeniem jednej odmiany w inną; zmianom takim towarzyszy zwykle zbijanie się i wytwarzanie zlepków.

Główną przyczyną zbijania się i wytwarzania zlepków przez uwodnione stałe sole albo ich mieszaniny jest to, że woda z jednego składnika przechodzi do drugiego. Wada ta występuje słabiej, jeśli wszystkie poszczególne cząstki mają ten sam skład i wykazują jednakową prężność pary, względnie jeśli cząstki różnią się zaledwie słabo pod względem składu i prężności pary.

Wynalazek dotyczy przede wszystkim metakrzemianu sodowego i jego rozmaitych odmian, ponieważ metakrzemian sodowy można uważać za najważniejszy z krystalicznych krzemianów. Inne krystaliczne krzemiany potasowców, jak np. krzemian sodowy, metakrzemian potasowy, dwukrzemian potasowy i metakrzemian litu są znane, a oprócz nich zostaną wykryte prawdopodobnie i inne.

Główne cechy charakterystyczne wynalazku są następujące.

I. Otrzymywanie krystalicznych krzemianów potasowców np. metakrzemianu sodowego: w postaci trwałej; w postaci stałych mas krystalicznych, złożonych przeważnie z jednego lub też z rozmaitych krzemianów o różnym stopniu uwodnienia, trwałych obok siebie w temperaturach poniżej ich punktu topienia albo punktu przemiany; w postaci wolnej od przyczepionego ługu pokrystalicznego, dzięki temu, że ciecz zostaje przeprowadzona całkowicie w postać krystaliczną; w postaci, w której poszczególne cząstki nie zbijają się; w postaci dającej się zmięć na proszek, ziarna lub pył.

II. Otrzymywanie trwałych i nie dających zlepków mieszanin krystalicznych krzemianów potasowców, jak metakrzemianu sodowego z innymi solami.

Przy opisywaniu wykonania sposobu według wynalazku podano najpierw korzystną jego postać wykonania w celu o-

trzymania krystalicznego metakrzemianu sodowego, złożonego z jednej odmiany.

W większości przypadków, jako materiał wyjściowy, stosuje się handlowy krzemian sodu i dodaje doń pewną ilość wodorotlenku sodowego odpowiadającą teoretycznemu składowi metakrzemianu sodowego Na_2SiO_3 .

Roztwór metakrzemianu można otrzymywać jeszcze, np. przez rozpuszczenie stopionej masy o odpowiednim składzie, działając ługiem sodowym na kwas krzemowy lub w inny podobny sposób. Zawartość wody w roztworze reguluje się wtedy odpowiednio do składu żadanego krystalicznego krzemianu zapomocą odparowania, względnie dodawania wody. Temperaturę mieszaniny nastawia się w przybliżeniu około punktu topnienia żadanego krzemianu lub możliwie nieco poniżej i wedle możliwości utrzymuje się na jednakowym poziomie, zmuszając ciecz, np. przez oziębienie, aż do całkowitego zakończenia krystalizacji.

Roztwory te wykazują skłonność do przechładzania się bez krystalizacji; jeśli krystalizacja następuje nie natychmiast, to można dodać nieco krystalicznego krzemianu sodowego aby wywołać powstawanie jąder krystalicznych. Wogóle zaleca się stosowanie, jako soli szczepionkowej, tego krzemianu, który ma być otrzymywany. Celowe jest silne i szybkie mieszanie soli użytej do zaszczepienia, dlatego też podczas wprowadzania soli szczepionkowej stosuje się mieszanie, które następnie możliwie długo prowadzi się w dalszym ciągu. Skoro krystalizacja osiągnie pewien odpowiedni stopień, można masę usunąć z mieszalnika i wlać do form, w których osadza się ona w postaci stałej dającej się zmięć. Należy przytem zachowywać możliwie podaną uprzednio temperaturę.

Podczas krystalizacji uwalnia się ciepło. Jeśli formy są odpowiednio duże, to żadaną temperaturę można osiągnąć w przybli-

zeniu bez osobnego doprowadzania ciepła.

Istnieje pewien przedział temperatury, w którym można otrzymać każdy żądany krzemian i w którym można skutecznie zarówno zaszczepianie jak i krystalizację, ponieważ każdy krzemian, zależnie od stopnia uwodnienia, posiada zupełnie określony punkt topnienia. Jeśli temperaturę mieszaniny utrzymywać powyżej punktu topnienia krzemianów, topiących się w niższych temperaturach, jednakże nie wyższych od temperatury topnienia żadanego krzemianu (korzystnie w pobliżu, lecz nieco poniżej), to z mieszaniny obliczonej na określony krzemian, wydzieli się podczas krystalizacji tylko ten żądany krzemian.

Przykład otrzymywania $Na_2SiO_3 \cdot 9H_2O$.

Do 1000 części wagowych roztworu krzemianu sodowego, zawierającego 8,9% Na_2O i 28,5% SiO_2 , dodaje się 79 części wody, a do tej mieszaniny wprowadza się 271 części wagowych wodorotlenku sodowego, zawierającego 76% Na_2O . Roztwór podczas rozpuszczania się wodorotlenku sodowego rozgrzewa się. Wodę straconą przez ulatnianie należy całkowicie zastąpić. Całkowita waga gotowej mieszaniny powinna wynosić 1350 części wagowych. Skoro mieszanina ostygnie do temperatury nieco poniżej $47^{\circ}C$, wprowadza się do niej sól szczepionkową i miesza, utrzymując temperaturę na odpowiednim poziomie, przy czem następuje krystalizacja całego roztworu na masę dającą się mleć.

Przykład otrzymywania $Na_2SiO_3 \cdot 5H_2O$.

Do 1000 części wagowych roztworu krzemianu sodowego, zawierającego 8,9%

Na_2O i 28,5% SiO_2 , dodaje się 271 części wodorotlenku sodowego zawierającego 76% Na_2O . Roztwór odparowuje się, aż całkowity ciężar zmniejszy się z 1271 na 1016 części wagowych. Gorący roztwór powinien wtedy wykazywać ciężar właściwy nieco poniżej $63^{\circ}Bé$. Oziębia się go następnie do temperatury poniżej 70° . Potem wprowadza się sól szczepionkową i miesza, utrzymując temperaturę nieco poniżej $72^{\circ}C$. Dzięki temu, cała masa zestala się i składa się wtedy z kryształów o wzorze $Na_2SiO_3 \cdot 5H_2O$.

Należy tu zaznaczyć, że według niniejszego wynalazku można otrzymać również i inne krzemiany.

Okazało się, że co najmniej następujące krzemiany można otrzymywać według niniejszego wynalazku.

	Temperatura topienia (przybliżona)
$Na_2SiO_3 \cdot 9H_2O$	47°
$Na_2SiO_3 \cdot 8H_2O$	49°
$Na_2SiO_3 \cdot 6H_2O$	62°
$Na_2SiO_3 \cdot 5H_2O$	72°

Dalej znane są również sole, w których zawartość wody krystalizacyjnej wynosi 4 oraz 2,5 mola i które można otrzymywać sposobem według wynalazku. Ich stałe fizyczne nie są jednak tak ściśle określone, żeby można było podać dokładnie ich punkt topnienia lub przemiany.

Opisany sposób należy do prostszych, można jednakże otrzymywać przy jego pomocy mieszaniny rozmaitych krzemianów, również niespiekających się i trwałych w zwykłych temperaturach. Stwierdzono, np., że następujące mieszaniny są trwałe:

	Punkt przemiany
$Na_2SiO_3 \cdot 9H_2O + Na_2SiO_3 \cdot 8H_2O$	około $46,4^{\circ}$
$Na_2SiO_3 \cdot 8H_2O + Na_2SiO_3 \cdot 6H_2O$	" 46° .—
$Na_2SiO_3 \cdot 6H_2O + Na_2SiO_3 \cdot 5H_2O$	" 53° .—

Oprócz tego, można wytworzyć wiele innych mieszanin na podstawie prób we-

ług danych przepisów niniejszego wynalazku.

Przykład otrzymywania mieszaniny $Na_2SiO_3 \cdot 6 H_2O$ i $Na_2SiO_3 \cdot 8 H_2O$.

Do 1000 części roztworu krzemianu sodowego, zawierającego 8,9% Na_2O i 28,5% SiO_2 , wlewa się 271 części ługu sodowego zawierającego 76% Na_2O . Otrzymany roztwór odparowuje się aż całkowity ciężar zmniejszy się z 1271 do 1178 części wagowych, wtedy roztwór oziębia się do temperatury nieco poniżej $46^{\circ}C$. $46^{\circ}C$ jest punktem przemiany $Na_2SiO_3 \cdot 8 H_2O$ oraz $Na_2SiO_3 \cdot 6 H_2O$. Następnie roztwór zaszczenia się mieszaniną 50 części sproszkowanego $Na_2SiO_3 \cdot 8 H_2O$ i 50 części sproszkowanego $Na_2SiO_3 \cdot 6 H_2O$. Mocno mieszając, utrzymuje się temperaturę na stałej wysokości. Cała masa krzepnie na stały placek zdalny do mielenia.

Należy zaznaczyć, że wodziany te można mleć na produkty ziarniste, sproszkowane lub pyłowe. Właściwość ta jednakże jest różna, zależnie od spójności poszczególnych rodzajów wodzianów. Wynalazek niniejszy obejmuje otrzymywanie wszystkich wodzianów, które w zwykłych temperaturach nie tworzą zlepeków i nie zbijają się, a więc produktów końcowych, które pozostają stosunkowo sypkie i nie spiekają się, dzięki czemu można je łatwo usuwać z opakowania.

Trwałość i łatwość rozplływania się ziarnistych i proszkowatych produktów są korzystnymi właściwościami meta-krzemianów sodowych otrzymanych według nowego wynalazku. Właściwościami temi odznaczają się również mieszaniny meta-krzemianu z innymi solami. Jeśli, jako produkt wyjściowy, zastosować określony meta-krzemian sodowy o znanych właściwościach, to można do zmieszania z nim dobrać odpowiednie materiały, uwzględniając ich działanie na dany meta-krzemian sodowy. Otrzymuje się w ten sposób mieszaniny łatwo się rozplływające i trwałe w zwykłych temperaturach. Można np. z jednej strony stosować krystaliczne węglany,

borany lub fosforany alkaliczne (uwzględniając ich cząstkowe ciśnienie par), a z drugiej strony stosować do tejże mieszaniny uwodniony meta-krzemian sodowy w przybliżeniu o takiej samej prężności pary, aby otrzymać w ten sposób mieszaninę, w której istnieje zaledwie mała skłonność do przechodzenia wody z jednego składnika do drugiego. Mieszaniny takie otrzymuje się, stosując oddzielnie otrzymane stałe krzemiany albo też wykrystalizowując obie sole z tego samego roztworu na masę stałą dającą się mleć i wolną od ługu pokrywającego. W wielu przypadkach możliwym jest otrzymywanie tej samej mieszaniny zarówno jednym jak i drugim sposobem. Do wyrobu trwałych mieszanin rozmaitych krystalicznych krzemianów można stosować również bezwodne sole alkaliów.

Z tego wynika wyraźnie, że ilość takich mieszanin jest bardzo duża i że warunki ich otrzymywania zależą całkowicie od właściwości poszczególnych soli, od temperatury topienia rozmaitych krzemianów i od ich ewentualnej reakcji z meta-krzemianem sodowym.

Poniżej podano przykład otrzymywania trwałej mieszaniny na drodze suchej i na drodze mokrej:



Do 1000 części wagowych roztworu krzemianu sodowego, zawierającego 8,9% Na_2O i 28,5% SiO_2 , dodaje się 271 części wodorotlenku sodowego zawierającego 76% Na_2O . Po całkowitem rozpuszczeniu wodorotlenku dodaje się 800 części bezwodnego węglanu sodowego. Następnie mieszaninę odparowuje się, aż całkowita jej waga z 2071 części spadnie do 1816 części wagowych. Potem chłodzi się do temperatury poniżej $70^{\circ}C$, a następnie wprowadza, jako sól szczepionkową, meta-krzemian sodowy o 5 cząsteczkach wody, miesza i utrzymuje temperaturę masy na podanej wysokości,

przyczem masa zestala się i daje mieszaninę $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ i Na_2CO_3 podatną do mielenia.

Otrzymywanie mieszaniny $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ z $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$.

Do 1000 części wagowych roztworu krzemianu sodowego, zawierającego 8,9% Na_2O i 28,5% SiO_2 , dodaje się 79 części wody, a do tej mieszaniny wprowadza się 271 części wagowych wodorotlenku potasowego zawierającego 76% Na_2O . Podczas rozpuszczania się wodorotlenku sodowego temperatura wzrasta, skutkiem czego wyparowaną wodę należy zastąpić. Całkowity ciężar gotowej mieszaniny powinien wynosić 1350 części wagowych. Mieszaninę studzi się do 60°C, poczem rozprowadza się w niej 200 części wagowych handlowego fosforanu trójsodowego. Następnie masę studzi się dalej do 47°C i wprowadza 100 części wagowych mialko zmielonego Na_2SiO_3 — 9 H_2O , jako soli szczepionkowej. Masę miesza się i utrzymuje w temperaturze nieco poniżej 47°C. Następnie wylewa się mieszaninę do form, w których krzepnie ona na twardy placek dający się zemleć.

W związku z uprzednio wspomnianem wprowadzaniem soli szczepionkowej oraz mieszaniami, należy jeszcze zaznaczyć, że przy przemianach alkalicznych krystalizacja następuje stosunkowo wolno. Dlatego też korzystnym jest w celu wytworzenia dużej ilości zarodków kryształów wprowadzenie wystarczającej ilości soli szczepionkowej oraz dokładne jej zmieszanie z masą, aby krystalizacja odbywała się dość równomiernie i jednolicie w całej masie. Przy wprowadzeniu niedostatecznej ilości soli szczepionkowej albo przy złym zmieszaniu mogą się podczas krystalizacji wytwarzać stałe masy otoczone lub przesiąknięte gęstym roztworem.

Użyte w opisie wyrażenie „trwałość” oznacza, że produkt nie zmienia się chemicznie i że w nieobecności obcej wody wyłączone jest przechodzenie wody krystalizacyjnej z jednego meta-krzemianu sodowego do innego, ewentualnie do innej cząsteczki soli. Miara takich zmian jest skłonność poszczególnych cząstek do zmieniania się i spiekania. Zmiany nie wywołujące tych działań są bez znaczenia dla trwałości produktów. Ta właściwość różni się od skłonności kryształów do pochłaniania wilgoci z powietrza.

Meta-krzemian sodowy daje się stosować z innymi materiałami, dzięki swemu działaniu oczyszczającemu. Wykazuje on szczególnie wysoki stopień alkaliczności, który pozostaje i utrzymuje się w nim aż do prawie całkowitego zobojętnienia. Dzięki temu jest on odpowiedni w wysokim stopniu do podtrzymywania skuteczności rozmaitych roztworów czyszczących. Jednocześnie jednak jego właściwości korozyjne są znacznie mniejsze od takichże właściwości wodorotlenku sodowego. Dzięki tym własnościom, jest on szczególnie odpowiedni do oczyszczania wyrobów szklanych, np. butelek do mleka albo naczyń do picia, do oczyszczania metali, przeznaczonych do platerowania lub lakierowania, jak również nadaje się do prania wyrobów włókienniczych łącznie z mydłem i innymi materiałami alkalicznymi.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób otrzymywania trwałych, krystalicznych krzemianów potasowców z roztworów krzemianów potasowców, znamienny tem, że w roztworach krzemianów potasowców w podwyższonej temperaturze reguluje się zawartość wody, utrzymując ją w ilości wymaganej do wytwarzania żądanej postaci trwałego krzemianu krystalicznego, poczem roztwory te, ewentualnie mieszając, pobudza do całkowitej krystalizacji w temperaturach lub nieco poniżej temperatur, odpowiadających punktowi topnienia żądanych krystalicznych krzemianów potasowców.

2. Sposób według zastrz. 1, znamien-ny tem, że, w celu otrzymania mieszanin rozmaitych krystalicznych krzemianów potasowców, utrzymuje się w roztworach krzemianów potasowców w podwyższonej temperaturze określoną zawartość wody, potrzebną dla wytworzenia mieszaniny krystalicznych krzemianów, i roztwory te pobudza do całkowitej krystalizacji w temperaturach lub nieco poniżej temperatur topnienia najniżej krzepnącego krystalicznego krzemianu potasowca.

3. Sposób według zastrz. 1 i 2, znamien-ny tem, że w celu otrzymania mieszanin złożonych z krystalicznych krzemianów i innych soli potasowców, jak fosforanów, węglanów i t. d., jako materiał wyjściowy stosuje się roztwory krzemianów potasowców, zawierających, obok soli i ilości wody potrzebnej do wytworzenia żądanej mieszaniny, również wodę potrzebną do wytworzenia krystalicznych soli potasowców, przyczem roztwory te zmusza się do całkowitej krystalizacji w temperaturach,

leżących w punkcie lub nieco poniżej punktu topnienia najniżej krzepnącego krzemianu krystalicznego.

4. Sposób według zastrz. 1 do 3, znamien-ny tem, że, w celu otrzymywania krystalicznego meta-krzemianu sodowego, zmusza się roztwory meta-krzemianu sodowego z odpowiednią ilością wody, odpowiadającą żądanej postaci uwodnienia, do całkowitej krystalizacji w temperaturach, leżących w punkcie lub nieco poniżej punktu topnienia żadanego meta-krzemianu sodowego.

5. Sposób według zastrz. 1 do 4, znamien-ny tem, że krystalizację wspomaga się przez zaszczerpienie roztworu kryształami, wykazującymi taki sam lub w przybliżeniu taki sam skład, jak i żądane krzemiany krystaliczne, przyczem celowo stosuje się mieszanie.

Henkel & Cie, G. m. b. H.
Zastępca: I. Myszczyński,
rzecznik patentowy.

