



NORGE

[NO]

**STYRET
FOR DET INDUSTRIELLE
RETTSVERN**

[B] (11) UTLEGNINGSSKRIFT Nr. 145687

(51) Int. Cl.³ C 01 B 33/22, C 09 K 3/32

(21) Patentsøknad nr. 762031

(22) Inngitt 11.06.76

(24) Løpedag 11.06.76

(41) Alment tilgjengelig fra 14.12.76

(44) Søknaden utlagt, utlegningsskrift utgitt 01.02.82

(30) Prioritet begjært 13.06.75, Østerrike, nr. A 4543/75

(54) Oppfinnelsens benevnelse Fremgangsmåte ved opparbeidelse av naturlig forekommende silikater for fremstilling av overflateaktive materialer.

(71)(73) Søker/Patenthaver STEIRISCHE MAGNESIT-INDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT,
Fleschgasse 34,
Wien,
Østerrike.

(72) Oppfinner HEINZ MASLO,
Baden bei Wien,
Østerrike.

(74) Fullmektig Tandbergs Patentkontor A-S, Oslo.

(56) Anførte publikasjoner BRD (DE) utl. skrift nr. 1173442
Sveitsisk (CH) patent nr. 222792
Østerriksk (AT) patent nr. 133921-
Römpps Chemie-Lexikon, Franckh'sche Verlags-
handlung, Stuttgart, 7. opplag, 1972, bind 1,
side 385

Oppfinnelsen angår opparbeidelse av naturlig forekommende silikater for fremstilling av overflateaktive materialer.

Aktive siliciumdioxyd-kvaliteter og produkter som kan sammenlignes med disse, får stadig økende betydning innen de forskjellige områder av industrien, forskningen, medisinen, miljøvernet og strålebeskyttelsesteknikken etc. Av de tallrike anvendelsesmuligheter for slike overflateaktive materialer skal de følgende nevnes:

Absorpsjonsmidler for nitroglycerin, avfarvings-, filtrerings- og luktfjerningshjelpemidler for organiske og vandige oppløsninger (spesielt innen den kjemiske og farmasøytiske industri og næringsmiddelindustrien og for behandling av avløpsvann etc.), adsorpsjonsmidler for gasser, fyllstoffer i malinger, plaster, myk- og hårdgummi, strekk- og matteringsmiddel i plastfibre, adsorberende forsinkelsesmiddel hhv. adsorpsjonsmiddel for radioaktive gasser (filtreringssand for radioaktive aerosoler), katalysator og/eller katalysatorbæreremateriale, oljebindemidler, antazider (for medisinsk behandling av tarmkanalen), regenereringshjelpemiddel for brukte smøre- og motoroljer og råstoff for ildfaste produkter.

Hittil er i første rekke naturlig forekommende siliciumdioxyd-kvaliteter blitt anvendt for de ovennevnte anvendelsesformål. Disse naturlig forekommende siliciumdioxyd-kvaliteter er imidlertid ikke ubegrenset tilgjengelige i den tilfredsstillende kvalitet, eller de tilfredsstillende ikke, som f.eks. lavverdige kiselgurmaterialer, de kjemiske og fysikalske krav som stilles, spesielt på grunn av at de inneholder store mengder av forurensningene Fe_2O_3 , Al_2O_3 og alkalier.

Oppfinnelsen angår en fremgangsmåte ved opparbeidelse av naturlig forekommende silikater ved behandling med saltsyre, separering, tørring og eventuelt nedmaling av den erholdte rest,

145687

2

for fremstilling av overflateaktive materialer med høye BET-verdier, spesielt for anvendelse som filtreringsmateriale, blekemateriale, absorpsjonsmateriale og fyllstoff. Fremgangsmåten er særpreget

ved at naturlig silikat i form av serpentin av sammensetning:

SiO ₂	30	-	45 vekt%
Glødetap	0,1	-	18 vekt%
Al ₂ O ₃ + TiO ₂	0	-	2 vekt%
Fe ₂ O ₃	0	-	10 vekt%
CaO	0	-	2 vekt%
MgO	40	-	55 vekt%
Ni	0	-	0,5 vekt%

nedmales til en korning på 1-3 mm og behandles med fortynnet saltsyre, idet behandlingen avbrytes såsnart den uoppløste rest utgjør 70-35 vekt%, basert på det tilførte serpentin, hvorefter den erholdte rest fortrinnsvis gjøres hydrofob, og/eller den tørkede rest fortrinnsvis nedmales til en korning på 0-0,1 mm og ved sikting ved hjelp av luft separeres i to fraksjoner, en fraksjon med korning 0-0,03 mm og en annen fraksjon med korning 0,03-0,1 mm.

Behandlingen med saltsyre kan foretas etter to hovedmetoder. På den ene side kan magnesiumsilikatet behandles med varm, hhv. kokende, fortynnet saltsyre, fortrinnsvis med saltsyre av azeotrop sammensetning, og på den annen side kan behandlingen skje med kald syre. I begge tilfeller kan behandlingen utføres i ett eller flere trinn. Ved økning av temperaturen innkortes ekstraksjonstiden.

Fra den erholdte rålut kan magnesiumoxyd utvinnes på kjent måte ved rensing av råluten og påfølgende sprøytetørring av råluten.

En foretrukken utførelsesform av fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen består i å foreta behandlingen med kokende saltsyre ved en ett-trinns eller fler-trinns ekstraksjon i 1/4 - 6 timer, fortrinnsvis i 1 time.

Fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen gir et overflateaktivt materiale med høye BET-verdier, som lar seg fremstille industrielt,

på hittil ukjent måte, ut fra det i nærmest ubegrensede mengder forekommende mineral serpentin. Viktig er det i denne forbindelse at det kun er en gitt korning uten findandel som gir høye spesifikke overflater. Fin korning gir en overflate på bare 50-70 m²/g (BET). Dersom f.eks. et materiale med korning 1-3 mm utlutes sammen med 10% støv av korning 0-0,06, så blir overflaten av materialet med korning 1-3 mm vesentlig mindre selv etter frasikting av støvet (etter utluting og vasking) enn ved utluting av støvfritt materiale av korning 1-3 mm. Den øvre korngrense går der hvor kornet fortsatt utlutes fullstendig (ingen svart kjerne). Spesielt overraskende er den nedre grense av kornstørrelsesområdet 1-3 mm, idet det var naturlig å forvente at BET-overflaten av sluttproduktet ville bli større for kornstørrelser mindre enn 1 mm.

Den andel aktivt siliciumdioxid som ved den foreliggende fremgangsmåte blir tilbake som et siliciumdioxyskjelett, har stabil mikrohulromstruktur med høy spesifikk overflate og med innvendige funksjonelle hydroxylgrupper.

Siliciumdioxidkvaliteter fremstilt ved hjelp av den foreliggende fremgangsmåte ga f.eks. de følgende virkninger:

Oljeoptaksevne:

Spindelolje ble tilsatt til prøver på 2 g inntil metningsgrensen ble nådd. Med 2,10 g olje pr. 2 g siliciumdioxid fremstilt ved hjelp av den foreliggende fremgangsmåte (0-0,06 mm) ble det oppnådd en god bindevirkning.

Avfarving av organiske hydrocarbonforbindelser, f.eks. superbensin:

I superbensin er et organisk farvestoff (rødt) molekylært oppløst. Til 10 g av det ved den foreliggende fremgangsmåte fremstilte aktive siliciumdioxid tilsettes superbensin i en søyle inntil det i filtratet forekommer spor av en rosafarving. Ved denne undersøkelse avfarver 10 g av prøven (0-0,06 mm) 100 ml superbensin. Til sammenligning vil vanlig kiselgur i en mengde av 10 g bare avfarve 10 ml superbensin, dvs. en tierpotens lavere, mens f.eks. diatoméjord er fullstendig uten virkning.

Avfarving av fruktlimonade:

I handelen vanlig forekommende fruktlimonade 20 ganger for-
tynnet ble helt på en søyle som inneholdt 10 g siliciumdioxid frem-

stilt ved den foreliggende fremgangsmåte. Den mengde som ble tilført inntil den første rosafarving av filtratet forekom, var 25 ml. Dette er 2-3 ganger virkningen erholdt ved anvendelse av vanlig kiselgur (5-10 ml/10g).

Avfarving av råsukker:

Med vasket, ved den foreliggende fremgangsmåte fremstilt siliciumdioxid kan her avfarving ved en konstant pH utføres, hvorved ionebytteevnen kan lates ut av betraktning.

Ifølge oppfinnelsen kan imidlertid med hensikt den basiske analyseandel (MgO, Fe₂O₃ og ledsagende elementer) også bare senkes så meget, ved kaldekstraksjon av råproduktet, at denne analyseandel vil tilfredsstillende andre krav under samtidig bibeholdelse av en høy overflateaktivitet. Som eksempler på anvendelser hvor dette er aktuelt, kan nevnes anvendelse som beskyttelsessand med samtidig evne til å binde sterke syrer eller anvendelse som bæreremateriale innen den farmasøytiske industri for fremstilling av medisiner, hvor kombinasjonen av magnesiumsilikat med høy innvendig overflate er ønsket, eller anvendelse ved reaksjoner hvor en innvirkning på pH-verdien er ønsket, som f.eks. forminskning av reaksjonsbetingede forskyvninger inn i det sure område eller også forskyvning inn i det basiske område, f.eks. ved raffineringprosesser.

Oppfinnelsen vil bli nærmere beskrevet ved hjelp av et par utførelseseksempler.

Eksempel 1

Dette eksempel angår ekstraksjon ved værelsetemperatur.

100 g serpentin med den kjemiske sammensetning: glødetap 15,0%, SiO₂ 32,5%, MgO 43,9% og Fe₂O₃ 6,95% og med korning 1-3 mm, ble tilsatt 400 ml 20%-ig saltsyre og fikk henstå i 48 timer ved værelsetemperatur under periodevis omrøring. Etter ekstraksjonen ble blandingen filtrert. Den erholdte rest ble vasket inntil den var syrefri, og derefter tørket. Restmengden ble beregnet som prosentvis andel av det tilførte serpentin (= 1. ekstraksjonstrinn, se tabell 1).

Resten ble dessuten en andre og tredje gang igjen behandlet som beskrevet ovenfor, hver gang med frisk syre (=2. og 3. ekstraksjonstrinn, se tabell 1).

Forsøket ble gjentatt flere ganger. Middelerverdier for de oppnådde resultater er oppført i tabell 1.

Tabell 1

Bestemt	Trinn 1	Trinn 2	Trinn 3
Rest, beregnet på det anvendte serpentint, 1 - 3 mm	65 vekt%	56 vekt%	53 vekt%

Forsøksbetingelser:

Konsentrasjon av saltsyren: 20%

Ekstraksjonstemperatur: værelsetemperatur

Tid for ett ekstraksjonstrinn: 48 timer

Ekstraksjonstrinn: 3

Kornstørrelse for serpentinet: 1 - 3

Vektforhold: serpentint:HCl = 1 : 4

Analysene av resten fra det annet ekstraksjonstrinn ga de følgende tilnærmede gjennomsnittsverdier for de viktigste forbindelser:

MgO 20%, Fe₂O₃ 4% og SiO₂ 65%,

og glødetap 9,5%.

Til tross for den forholdsvis lave oppløselighetsevne for den kalde saltsyre har restmaterialene en spesifikk overflate på inntil over 200 m²/g. Denne høye overflateaktivitet og dessuten enkeltkornenes store stabilitet, MgO-avsetningsvirkningen, de funksjonelle hydroxylgrupper (uglødet), fraværet av giftige forbindelser og dessuten en nøytraliserende virkning gjør at produktet er meget godt anvendbart og for en rekke formål innen industrien.

Eksempel 2

Dette eksempel viser innvirkningen av serpentinetets korning på SiO₂-restens spesifikke overflate ved varmekstraksjon ved 108-110°C.

145687

6

Innvirkningen av serpentinetts korning på størrelsen av SiO_2 -skjelettets BET-overflate kan tydelig påvises ved de i den følgende tabell gjengitte resultater for varmutluting. Dersom serpentinetts korning minskes ved varmekstraksjonen, blir ikke, som det var naturlig å forvente, SiO_2 -skjelettets BET-overflate større, men stadig mindre. Også ved kaldekstraksjonen er denne forskjell tilstede, men i mindre utpreget grad.

Tabell 2

Bestemt	Det tilførte serpentins korning		
	0 - 0,06 mm	0 - 0,5 mm	1 - 3 mm
Spesifikk overflate m^2/g	60 - 80	100-150	200-300

Forsøksbetingelser:

Konsentrasjon av saltsyren: 20%
 Arbeidstemperatur: $108 - 110^\circ\text{C}$
 Ekstraksjonstrinn: 2
 Ekstraksjonstid for ett trinn: 2 timer
 Vektforhold: serpentin:HCl = 1 : 4

Innvirkningen av finstoffandelen i det for ekstraksjonen anvendte råmateriale på sluttproduktets spesifikke overflate fremgår av det nedenstående forsøk:

Råserpentin med en korning på 0-0,6 mm og råserpentin med en korning på 1-3 mm ble anvendt i de samme vektdeler og ekstrahert sammen i to trinn (20%-ig HCl, 108°C , 0,5 time, pr. trinn). For det første trinn ble 450 ml HCl tilsatt på 100 g råserpentin. For den således beholdte rest på 50 g ble 225 ml frisk HCl anvendt for det annet trinn. Resten etter det annet trinn var 42 g og ble deretter skilt i fraksjoner på 0-0,06 mm og 1-3 mm. For sammenlignings skyld ble det samme råserpentin med en korning på 1-3 mm ekstrahert som sådant på samme måte i to trinn.

Følgende BET-verdier ble erholdt:

Serpentin 1 - 3 mm	240 m ² /g
Fraskilt fraksjon 1 - 3 mm	100 m ² /g
" " 0 - 0,06 mm	61 m ² /g.

På grunn av finstoffandelen (korning 0-0,06 mm) nedsettes grovstoffandelens (korning 1-3 mm) overflate sterkt. Et på lignende måte behandlet råserpentin med en korning på 0,2-3 mm ga et sluttprodukt med en BET-verdi på 206 m²/g.

Fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen er basert på disse erkjennelser og angir hvordan det kan oppnås en maksimal overflate for SiO₂-skjelettet. Dette mål nås når serpentin med en korning på 1-3 mm ekstraheres med syre og den ytterligere nedmaling av SiO₂-resten utføres etter ekstraksjonen. En ytterligere separering i finfraksjoner, f.eks. ved sikting med luft, er en ytterligere forholdsregel som fører til at optimale overflater oppnås. En foretrukken utførelsesform av den foreliggende fremgangsmåte består således i at det tørkede restmateriale males til en korning på 0-0,1 mm og separeres i to fraksjoner ved sikting med luft, nemlig i en fraksjon med korning 0-0,03 mm og i en annen fraksjon med korning 0,03-0,1 mm.

For visse anvendelsesområder kan det være fordelaktig å gjøre den erholdte rest hydrofob på i og for seg kjent måte, f.eks. ved behandling av denne med fettsyreestere, siloxaner, siliconer, ketener, naftener, voks, bitumen eller petroleum.

145687

8

P a t e n t k r a v

1. Fremgangsmåte ved opparbeidelse av naturlig forekommende silikater ved behandling med saltsyre, separering og tørring, for fremstilling av overflateaktive materialer med høye BET-verdier, spesielt for anvendelse som filtreringsmateriale, blekemateriale, absorpsjonsmateriale og fyllstoff, k a r a k t e r i s e r t v e d a t naturlig forekommende silikat i form av serpentin av sammensetning:

SiO ₂	30 - 45 vekt%
Glødetap	0,1- 18 vekt%
Al ₂ O ₃ +TiO ₂	0 - 2 vekt%
Fe ₂ O ₃	0 - 10 vekt%
CaO	0 - 2 vekt%
MgO	40 - 55 vekt%
Ni	0 - 0,5 vekt%,

nedmales til en korning på 1 - 3 mm og behandles med fortynnet saltsyre, idet behandlingen avbrytes så snart den oppløste rest utgjør 70-35 vekt%, basert på det tilførte serpentin, hvorefter den erholdte rest fortrinnsvis gjøres hydrofob, og/ eller den tørkede rest fortrinnsvis nedmales til en korning på 0-0,1 mm og ved sikting ved hjelp av luft separeres i to fraksjoner, en fraksjon med korning 0-0,03 og en annen fraksjon med korning 0,03-0,1 mm.

2. Fremgangsmåte ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d a t behandlingen utføres i kokende saltsyre ved en ett- eller flertrinnsekstraksjon i 0,25 - 6 timer, fortrinnsvis 1 time.