

(19)



(10) **LT IP1445 A**

(12) **PARAIŠKOS APRAŠYMAS**

- (21) Paraiškos numeris: **IP1445** (51) Int. Cl. (2006): **C01B 33/00**
- (22) Paraiškos padavimo data: **1993 11 05**
- (41) Paraiškos paskelbimo data: **1995 05 25**
- (62) Paraiškos, iš kurios dokumentas išskirtas, numeris: —
- (86) Tarptautinės paraiškos numeris: —
- (86) Tarptautinės paraiškos padavimo data: —
- (85) Nacionalinio PCT lygio procedūros pradžios data: —
- (30) Prioritetas: **39 35 464.4, 1989 10 25, DE**
40 04 625.7, 1990 02 15, DE
4831297, 1990 10 24, SU
- (71) Pareiškėjas:
HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT, D-65926 Frankfurt am Main, DE
- (72) Išradėjas:
Guenther SCHIMMEL, DE
Michael KOTZIAN, DE
Herbert PANTER, DE
Alexander TAPPER, DE
- (74) Patentinis patikėtinis/atstovas:
Reda ŽABOLIENĖ, Advokatės Redos Žabolienės kontora METIDA, Verslo
centras VERTAS, Gynėjų g. 16, LT-01109 Vilnius, LT

- (54) Pavadinimas:
Amorfinio natrio silikato gavimo būdas

- (57) Referatas:
—

AMORFINIO NATRIO SILIKATO GAVIMO BŪDAS

A P R A Š Y M A S

Šis išradimas priskiriamas būdai gauti amorfinius natrio silikatus, turinčius 0,3 - 6 svorio % vandens, geriausia 0,5 - 2 svorio %, ir molinį santykį $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ (1,9 - 2,8) : 1, iš tirpiojo stiklo tirpalo, turinčio mažiausia 20 svorio % kietos medžiagos.

Iš patento US - PS 3 471 253 žinoma, kad tirpiojo stiklo tirpalas gaunamas taip, kad 42 svorio %-inis natrio šarmas ir smėlis (silicio dioksidas) santykiu apie 2 : 1 pagal svorį patalpinami autoklave su maišikliu ir paliekama jame 3 valandoms 210°C temperatūroje ir 16 bar. slėgyje. Atšaldžius autoklavo turinį iki 85°C temperatūros, išimtas karštas natrio silikato tirpalas, nufiltravus perteklinį smėlį ir kitus nešvarumus, turi 57,5 % kietos medžiagos ir $\text{SiO}_2 / \text{Na}_2\text{O}$ santykį 1,64 : 1.

Kristalinis sluoksninės struktūros natrio silikatas, turintis molinį santykį SiO_2 su Na_2O (1,9 - 3,5) : 1, gaunamas pagal patento DE - OS būdą taip, kad tirpiojo stiklo tirpalas, turintis 20 - 65 svorio % kietos medžiagos, apdorojamas purkštuvinio džiovinimo zonoje, susidarant turinčiam vandens amorfiniam natrio silikatui, kur iš purkštuvinio džiovinimo zonos išleidžiamos panaudotos dujos mažiausiai yra 140 °C temperatūros. Turintis vandens amorfinis natrio silikatas kaitinamas kaitinimo zonoje 500 - 800 °C temperatūroje 1 - 60 minučių, esant mažiausiai 10 svorio % grįžtamojo produkto, kuris buvo gautas iš anksčiau, mechaniškai susmulkinus iš kaitinimo zonos iškrautą kristalinį natrio silikatą.

Pastarojo paminėto būdo trūkumas yra tas, kad, atliekant purkštuvinį džiovinimą, dėl mažo tariamojo tankio 100 - 250 g/l gautas produktas užima didelį tūrį ir smarkiai dulka. Toliau grįžtamojo produkto įkrovimas atkaitinimo metu sąlygoja žymias papildomas sąnaudas įrangai ir dėl padidėjusio medžiagų pralaidumo reikalauja didesnių gabaritų sukamojo vamzdžio.

Remiantis išradimu, išvardinti trūkumai, gaminant amorfinį natrio silikatą iš tirpiojo stiklo tirpalo, turinčio mažiausiai 20 svorio % kietos medžiagos, pašalinami tuo, kad

- a) tirpiojo stiklo tirpalas gaunamas reaguojant kvarciniam smėliui su natrio šarmu, esant moliniam santykiui SiO_2 su Na_2O (2,0 - 2,8) : 1, 180 - 240 °C temperatūroje ir 10 - 30 bar slėgyje;
- b) tirpiojo stiklo tirpalas apdorojamas purkštuvinio džiovinimo zonoje 200 - 300 °C temperatūroje karštu oru, esant apdo-

rojimo trukmei nuo 10 iki 25 s, ir esant iš purkštuvinio džiovinimo zonos išsiskiriančių panaudotų dujų temperatūrai 90 - 130 °C, susidarant miltelių pavidalo amorfiniam natrio silikatui, turinčiam 15 - 23 svorio % vandens (nustatyta, kaip kaitinimo nuostoliai 700 °C temperatūroje) ir tariamąjį tankį didesnę negu 300 g/l;

- c) miltelių pavidalo natrio silikatas, gautas b) punkte, įkraunamas į pasvirusią su įranga kietos medžiagos judėjimui sukamąją vamzdinę krosnį ir apdorojama priešsrove dūmais nuo 250 iki 500 °C temperatūroje 1 - 60 minučių, kur sukamoji vamzdinė krosnis yra izoliuota taip, kad jos išorinių sienelių temperatūra yra mažesnė negu 60 °C;
- d) iš sukamosios vamzdinės krosnies išleidžiamas amorfinis natrio silikatas mechaniniu trupintuvu yra susmulkinamas iki iki 0,1 - 12 mm dydžio grūdelių.

Būdas, siūlomas išradime, dar gali būti pasirinktinai paaiškintas taip, kad

- aa) susmulkintas natrio silikatas malamas malūnu iki 2 - 400 μm dydžio grūdelių;
- bb) naudojamas mechaninis malūnas, veikiantis 0,5 - 60 m/s apsisukiminiu greičiu;
- cc) naudojamas oro srautinis malūnas;
- dd) naudojamas keramika išklotas rutulinis malūnas;
- ee) naudojamas keramika išklotas vibracinis malūnas;
- ff) panaudotos dujos išsiurbiamos iš sukamosios vamzdinės krosnies vidurinėsios dalies ir dalies, skirtos įkrauti miltelių pavidalo , amorfiniam natrio silikatui, turinčiam nuo

15 iki 23 svorio % vandens, ir išgryninamos sausuoju būdu filtru dulkių pašalinimui, kur iš dulkių pašalinimo filtro sausuoju būdu pašalintas natrio silikatas sumaišomas beveik nepertraukiamai su įkrovimui į sukamąją vamzdinę krosnį skirtu miltelių pavidalo, amorfiniu, turinčiu vandens natrio silikatu;

- gg) sumaltas natrio silikatas patalpinamas į valcinį presą, kuriuo, esant valcinio preso spaudimui 20 - 40 kN/cm į volo plotį, supresuojamas į kompaktiškas daleles;
- hh) kompaktiškos dalelės po susmulkinimo perspaudžiant per sietus perdirbamos į granuliuotą produktą, turintį tariamąjį tankį nuo 700 iki 1000 g/l.

Natrio silikatai gali būti panaudoti kaip minkštinančios priemonės.

Būde, pateiktame išradime, naudojant žemą temperatūrą ir trumpą apdorojimo laiką išpurškiant tirpiojo stiklo tirpalą, gaunamas geras naudotinas natrio silikatas, turintis aukštą tariamąjį tankį.

Būde, siūlomame išradime, esant žemesniam šilumos laidumui per sukamosios vamzdinės krosnies sieneles dėl geros izoliacijos, trukdoma natrio silikato limpamumui (polinkiui prisiklijuoti).

Išradime siūlomame būde reikalaujama panaudoti lėtai judantį mechaninį malūną (pavyzdžiui, diskinį malūną, smūginį malūną, plaktukinį malūną arba valcinį malūną), kad išvengtų geležies dulkių dėl malimo įrenginių dilimo.

Jei išradime siūlomame būde naudojamas keramika išklotas rutulinis malūnas arba vibracinis malūnas, arba oro srovinis ma-

lūnas smulkiagrūdžiams produktams, tai yra turintiems skersmenį nuo 6 iki 10 μm , tai taipogi išvengiama natrio silikato užterštumas metalo dulkėmis dėl dilimo.

Išradime pateiktame būde žymiai sumažinamas panaudotų dujų dulkėtumas, atsiurbiant tuo pačiu metu panaudotas su dulkėmis dujas iš vidurinėsios sukamojo vamzdžio srities ir jo medžiagų įkrovos srities, kadangi dulkės visu pirma susidaro, įkraunant natrio silikatą į sukamąją vamzdinę krosnį, ir kadangi dujų greitis sumažėja amorfinių, turinčių vandens natrio silikatų įkrovos srityje.

Būde, pateiktame išradime, supresuojantⁿ gaunamas dilimui atsparus granuluotas produktas, kuris vandenyje labai greit ištirpsta.

2 ir 3 pavyzdžiuose pateiktas liekamasis kietumas nustatomas pagal šią metodiką:

2,5 g natrio silikato suspenduojama 1000 ml vandentiekio vandens, turinčio 18 ° kietumą (atitinka 85 mg Ca ir 15 mg Mg kiekiams litre). Suspensija maišoma 30 minučių 60 °C temperatūroje magnetiniu maišikliu apie 500 aps/ min greičiu. Greit atšaldžius lediniu vandeniu iki 20 °C, suspensija filtruojama per membraninį filtrą (porų dydis : 0,45 μm). Skaidriame filtrate kalcio ir magnio kiekis nustatomas atominės absorbcijos būdu.

1 pavyzdys (pagal technikos lygį)

Iš tirpiojo stiklo tirpalo, turinčio 45 % kietos medžiagos, buvo pagamintas karšto oro purkštuvinio džiovinimo bokšte (panaudotų dujų temperatūra : 145 °C) amorfinis natrio disili-

katas, kuris turėjo 19 % kaitinimo nuostolius 700°C temperatūroje ir tariamąjį svorį 220 g/l.

Per sliekinį dozatorių buvo pakrauta 60 kg/val amorfinio natrio disilikato ir 15 kg/val grįžtamojo produkto, kuris buvo gautas susmulkinus ankstesnėje įkrovoje gautą produktą iki mažesnių negu $250\ \mu\text{m}$ dydžio dalelių, į tiesiogiai kaitinamą sukamąją vamzdinę krosnį (ilgis: 5 m; skersmuo: 78 cm; pasvirimas: $1,2^{\circ}$) į priešingą liepsnai galą, tuo metu kai kristalinis produktas buvo iškraunamas liepsnos pusėje. Karščiausios sukamos vamzdinės krosnies vietos temperatūra sudarė 740°C .

Ant sukamosios vamzdinės krosnies sienelių nesusidarė joks klajinys; iškrautasis natrio disilikatas buvo pagrindinai miltelių pavidalo.

2 pavyzdys (pagal išradimą)

Į nikeliu išklotą, cilindrinę autoklavą su maišikliu buvo supiltas smėlis (99 svorio % SiO_2 , grūdėtumas: 90 % $< 0,5\ \text{mm}$) ir 50 svorio %-inis natrio šarmas moliniu santykiu SiO_2 su Na_2O 2,15 : 1. Mišinys buvo kaitinamas autoklave, maišant, esant vandens garų slėgiui 16 bar, 200°C temperatūroje ir laikomas šioje temperatūroje 60 min. Po to autoklavo turinys per išgarintuvą perkeliamas į rezervuarą ir, pridėjus 0,3 svorio % perlito, kaip filtravimo priemonės, filtruojama 90°C temperatūroje per diskinį filtrą, dirbančiu po spaudimu, netirpių dalelių atskirimui. Gaunamas filtratas – skaidrus tirpiojo stiklo tirpalas, turintis molinį santykį $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} = 2,04 : 1$. Dėl praskiedimo vandeniui kietos medžiagos kiekis sudaro 50 %.

Karšto oro purkštuvinio džiovinimo bokšte (kolonoje) su įrengtu diskiniu purkštuku, apšildomame dujomis kūrenama degimo kamera ir sujungtame su pneumatiškai švarinančiu filtru produktų atskirimui, išpurškiamas tirpiojo stiklo tirpalas, be to degimo kamera taip įrengta, kad bokšto viršuje išleidžiamų karštų dujų temperatūra buvo 260°C . Išpurškiamo tirpiojo stiklo tirpalo sunaudojimas yra taip sureguliuotas, kad iš purkštuvinio džiovinimo bokšto išleidžiamo silikato-dujų mišinio temperatūra sudarė 105°C . Pagal purkštuvinio džiovinimo bokšto turį ir dujų praleidžiamąją pajėgumą per purkštuvinio džiovinimo bokštą apskaičiuojamas apdorojimo laikas - 16 sekundžių. Rankoviniame filtre išsiskyręs amorfinis natrio disilikatas turėjo, esant mažam dulketumui, tariamąjį tankį - 480 g/l , $0,01$ svorio % geležies, $\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O}$ santykį - $2,04 : 1$ ir $19,4$ % vandens (nustatyta, kaip kaitinimo nuostoliai 700°C temperatūroje), jo vidutinis dalelių skersmuo siekė $52\text{ }\mu\text{m}$.

1 pavyzdyje aprašyta sukamoji vamzdinė krosnis buvo izoliuota daugiasluoksne mineraline vata ir švino apvalkalu taip, kad, esant sukamosios vamzdinės krosnies viduje 390°C temperatūrai, jos išoriniame apvalkale tebuvo maksimaliai 38°C temperatūra. Į šitą sukamąją vamzdinę krosnį, kur nesusidarė joks klijinys, kas valandą pakraunama 60 kg amorfinio natrio disilikato. Iš sukamosios vamzdinės krosnies išleidžiamas amorfinis natrio disilikatas ($\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$), kuris turėjo $0,7$ svorio % vandens (nustatyta, kaip kaitinimo nuostoliai 700°C temperatūroje) buvo susmulkin-tas mechaniniu trupintuvu iki mažesnių negu 6 mm dydžio dalelių ir po tarpinio atšaldymo buvo sumaltas diskiniu malūnu (skersmuo:

30 cm) 400 min^{-1} apsisukiminiu greičiu iki $95 \mu\text{m}$ vidutinio dydžio dalelių, be to sumaltojo produkto ir natrio disilikato, įkrauto į sukamąją vamzdinę krosnį, geležies kiekis liko identiškas.

Iš sukamosios vamzdinės krosnies panaudotos dujos buvo išsiurbtos amorfinio natrio disilikato, turinčio 19,4 svorio % vandens (nustatyta, kaip kaitinimo nuostoliai 700°C temperatūroje), įkrovos srityje ir tiekiamos į plovimo bokštą. Su panaudotomis dujomis kas valandą buvo išnešama 3 kg natrio disilikato.

Taip gauto natrio disilikato liekamasis kietumas sudarė 2,5 mg/l Ca ir mažiau negu 1 mg/ 1 Mg.

3 pavyzdys (pagal išradimą)

2 pavyzdys buvo pakartotas su pakeitimais taip, kad sukamosios vamzdinės krosnies viduje temperatūra siekė 300°C ir jos išoriniame apvalkale - 35°C . Be to iš sukamosios vamzdinės krosnies išleidžiamas amorfinis natrio disilikatas turėjo 5 svorio % vandens (nustatyta, kaip kaitinimo nuostoliai 700°C temperatūroje).

Taip gauto natrio disilikato liekamasis kietumas sudarė 3,5 mg/ 1 Ca ir 1,5 mg/1 Mg.

4 pavyzdys (pagal išradimą)

Pagal 2 pavyzdį gautas produktas buvo toliau susmulkintas priešsroviniu malūnu, veikiančiu pseudoskysto sluoksnio pagrindu, su įtaisytu mechaniniu sijotuvu iki $95 \mu\text{m}$ vidutinio dydžio dalelių. Priklausomai nuo įrengto sijotuvo apsisukimo skaičiaus gaunamas be dulkių dėl dilimo natrio disilikatas, turintis vidu-

tinį dalelių skersmenį nuo 2 iki 15 μ m.

5 pavyzdys (pagal išradimą)

Pagal 2 pavyzdį gautas produktas toliau buvo smulkinamas porcelianu išklotu ir korundo rutuliais užpildytu rutuliniu malūnu. Buvo gautas be dulkių dėl dilimo natrio disilikatas, turintis priklausomai nuo malimo trukmės vidutinį dalelių dydį nuo 5 iki 14 μ m.

6 pavyzdys (pagal išradimą)

Pagal 2 pavyzdį gautas produktas buvo apdorotas valciniame prese, esant valcinio preso spaudimui 30 kN/cm volų pločiui, ir toliau sekančiu susmulkinimu sietiniame granuliatoriuje į bedulkį granuliuotą produktą, turintį vidutinį dalelių skersmenį 900 μ m, tariamąjį tankį - 870 g/l ir didelį atsparumą dilimui.

Atsparumo dilimui nustatymui 50 g granuliuoto produkto apdorojama ritininiam-rutuliniame malūne (ilgis: 10 cm; skersmuo : 11,5 cm, 8 plieno rutuliai 2 cm skersmens) 5 minutes, esant apsisukimų skaičiui 100 min⁻¹.

Atlikus dilimo testą, vidutinis dalelių skersmuo sudarė 720 μ m, kas atitinka 20 %-inį sumažėjimą.

7 pavyzdys (pagal išradimą)

2 pavyzdys buvo pakartotas su pakeitimais taip, kad iš su-
kamosios vamzdinės krosnies panaudotos dujos buvo išsiurbtos dvie-
jose vietose; būtent, šalia amorfinio natrio disilikato, turinčio

19,4 svorio % vandens, įkrovimo zonos ir papildomai toje sukamosios vamzdinės krosnies vietoje, kuri yra apie už 2 m nuo taip vadinamos įkrovimo zonos sukamojo vamzdžio ašies kryptimi. Abu panaudotų dujų srautai buvo sujungti ir juose esančios kietos medžiagos buvo atskirtos panaudojus karščiui atsparų rankovinį filtrą. Atskirta kieta medžiaga vėl buvo pakrauta į sukamąją vamzdinę krosnį kartu su amorfiniu natrio disilikatu, turinčiu 19,4 svorio % vandens, taip kad nebuvo jokių natrio disilikato nuostolių. Tuo būdu padidėjo sukamosios vamzdinės krosnies našumas iki 70 kg/val, tačiau nebuvo jokių klajinių sukamosios vamzdinės krosnies viduje.

8 pavyzdys (pavyzdys palyginimui)

2 pavyzdys buvo pakartotas su pakeitimais taip, kad karšto oro purkštuvinio džiovinimo bokšto viršuje panaudotos dujos turėjo 330 °C temperatūrą. Išleidžiamo iš purkštuvinio džiovinimo bokšto silikatų-dujų mišinio temperatūra sudarė 140 °C. Rankoviniame filtre atskirtas natrio disilikatas turėjo tariamąją tankį 250 g/l, 17,9 svorio % vandens (nustatyta, kaip kaitinimo nuostolia 700 °C temperatūroje) ir 60 μ m dydžio vidutinę dalelių skersmenį. Šis natrio disilikatas smarkiai dulkėjo.

9 pavyzdys (pavyzdys palyginimui)

2 pavyzdys buvo pakartotas su pakeitimais taip, kad sukamoji vamzdinė krosnis buvo izoliuota tokiu būdu, kad, esant sukamosios vamzdinės krosnies viduje 490 °C temperatūrai, jos išorinio apvalkalo temperatūra sudarė maksimaliai 150 °C. Dėl šios

priežasties ant vidinių sukamosios vamzdinės krosnies sienelių susidarė užimantys didelį paviršių klajiniai, kurie dažniausia turėjo būti nudažti mechaniškai. Iš sukamosios vamzdinės krosnies buvo iškrautas produktas, kuris dalinai buvo futbolo kamuolio dydžio ir kurį buvo galima tik sunkiai susmulkinti mechaniniu trupintuvu.

10 pavyzdys (pavyzdys palyginimui)

2 pavyzdys buvo pakartotas su pakeitimais taip, kad mechaniniu trupintuvu susmulkintas natrio disilikatas buvo malamas diskiniu smūgio atšvaitiniu malūnu 10000 min^{-1} apsisukiminiu greičiu iki vidutinio dalelių skersmens $83 \mu\text{m}$. Sumaltas produktas buvo pilko atspalvio ir turėjo 0,02 svorio % geležies.

IŠRADIMO APIBRĖŽTIS

1. Būdas gauti amorfinius natrio silikatus, turinčius 0,3 - 6 svorio %, geriausiai 0,5 - 2 svorio % vandens, ir molinį santykį SiO_2 su Na_2O (1,9 - 2,8) : 1, iš tirpiojo stiklo tirpalo, turinčio mažiausiai 20 svorio % kietos medžiagos, b e - s i s k i r i a n t i s tuo, kad

- a) tirpiojo stiklo tirpalas gaunamas reaguojant kvarciniam smėliui su natrio šarmu moliniu santykiu SiO_2 su Na_2O (2,0 - 2,8) : 1, esant 180 - 240 °C temperatūrai ir 10 - 30 bar slėgiui;
- b) tirpiojo stiklo tirpalas apdorojamas purkštuvinio džiovinimo zonoje karštu oru nuo 200 iki 300 °C temperatūroje, esant apdorojimo laikui 10 - 25 s ir esant iš purkštuvinio džiovinimo zonos išleidžiamų, panaudotų dujų temperatūrai nuo 90 iki 130 °C, susidarant miltelių pavidalo amorfiniam natrio silikatui, turinčiam nuo 15 iki 23 svorio % vandens (nustatyta, kaip kaitinimo nuostoliai 700 °C temperatūroje) ir daugiau negu 300 g/l tariamąjį tankį;
- c) miltelių pavidalo natrio silikatas, gautas b) punkte, įkraunamas į pasvirusią su įranga kietos medžiagos judėjimui sukamąją vamzdinę krosnį ir apdorojama priešsrove dūmais nuo 250 iki 500 °C temperatūroje 1 - 60 minučių, kur sukamoji vamzdinė krosnis yra izoliuota taip, kad jos išorinių sienelių temperatūra yra mažesnė negu 60 °C ;
- d) iš sukamosios vamzdinės krosnies išleidžiamas amorfinis natrio silikatas mechaniniu trupintuvu yra susmulkinamas

iki 0,1 - 12 mm dydžio grūdelių.

2. Būdas pagal 1 punktą, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad susmulkintas natrio silikatas malamas malūnu iki 2 - 400 μ m dydžio dalelių.

3. Būdas pagal 2 punktą, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad naudojamas mechaninis malūnas, veikiantis nuo 0,5 iki 60 m/s apsisukiminiu greičiu.

4. Būdas pagal 2 punktą, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad naudojamas oro srovinis malūnas.

5. Būdas pagal 2 punktą, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad naudojamas keramika išklotas rutulinis malūnas.

6. Būdas pagal 2 punktą, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad naudojamas keramika išklotas vibracinis malūnas.

7. Būdas mažiausia pagal vieną iš 1 - 6 punktų, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad panaudotos dujos iš sukamosios vamzdinės krosnies vidurinėsios dalies ir dalies, tarnaujančios miltelių pavidalo, amorfinio natrio silikato, turinčio nuo 15 iki 23 svorio % vandens, įkrovimui, išsiurbiamos ir išgryninamos filtru dulkių pašalinimui sausuoju būdu, kur iš filtro dulkių pašalinimui sausuoju būdu gautas natrio silikatas sumaišomas beveik nepertraukiamai su įkrovimui į sukamąją vamzdinę krosnį skirtu miltelių pavidalo, amorfiniu natrio silikatu.

8. Būdas mažiausiai pagal vieną iš 1 - 7 punktų, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad sumaltas natrio silikatas patalpinamas į valcinę presą, kuriuo, esant valcinio preso spaudimui 20 - 40 kN/cm volų pločiui, supresuojamas į kompaktiškas daleles.

9. Būdas pagal 8 punktą, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad kompaktinės dalelės po susmulkinimo perspaudus per sietus, perdirbamos į granuliuotą produktą (granuliata), turintį tariamąjį tankį nuo 700 iki 1000 g/l.