

KRALJEVINA JUGOSLAVIJA

UPRAVA ZA ZAŠTITU



INDUSTRIJSKE SVOJINE

Klasa 12 (3)

Izdan 1 oktobra 1932.

PATENTNI SPIS BR. 9133

Philadelphia Quartz Company of California, Berkeley, U. S. A.
(Pronalazač: Baker L. Chester, Berkeley, California, U. S. A.)

Postupak za spravljanje kristalinskih alkalisilikathidrata.

Prijava od 25 jula 1931.

Važi od 1 septembra 1931.

Traženo pravo prvenstva od 1 jula 1930 (U. S. A.).

Ovaj se pronalazak odnosi na postupak za spravljanje kristalinskih alkalisilikathidrata u stabilnom obliku.

Pod izrazom „natriumsilikat“ obično se podrazumevaju čvrsti, staklasti proizvodi sa raznom sadržinom natriumoksida i silicijske kiseline ili rastvori tih proizvoda. Ovi proizvodi sadrže obično dva ili više dela silicijske kiseline na jedan deo natriumoksida. Njihovi rastvori su sirupaste guste tečnosti, koje pri običnim uslovima ne naginju kristalizaciji. I ako su izvesni kristalinski natriumsilikati bili poznati nauci pre izvesnog vremena, oni nisu naišli ipak do sad u industriji na važnost, koja im pripada, naročito zbog poteškoća, koje su nastale pri njihovom spravljanju u prijemljivom fizičkom obliku kao i pri opitima, da se oni upotrebe u obliku, u kom su se do sada mogle dobiti.

Natriummetasilikat kristalizira iz matičnih lužina, koje imaju svojstvo gustoće pa se teško mogu odvojiti od kristala, tako da kristalinski proizvodi ili mešavine, koje se ovde nalaze, imaju naklonost da se sapeku u čvrste teško upotrebljive mase. Zatim su do sad dobijeni proizvodi imali izvesnu nestabilnost (nepostojanost) što je opširnije opisano u nastavku. Ova se nepostojanost može svesti na reakcije, koje nastaju između pojedinih artikala, koji dolaze u dodir pre svega na prelaz od jednog hidrata u drugi. Takve izmene su obično praćene sapečenjem ili ugrudvavanjem.

Jedan od glavnih uzroka za sapečenje i ugrudvavanje čvrstih soli, koje sadrže vode ili njihovih mešavina leži u tome, što voda iz jednog sastojka ovog proizvoda prelazi u drugi.

Ova mana se pojavljuje ređe kad svi pojedini artikli imaju jednak sastav i jednaki pritisak pare odn. kad se artikli samo malo razlikuju u sastavu i pritisku pare.

Ovaj se pronalazak odnosi na jedinjenje natriummetasilikat i njegove razne hidrate, jer se natriummetasilikat može obeležiti kao za industriju najvažniji kristalinski alkalni silikat odn. rastvorljivi silikat.

Drugi kristalinski alkalni silikati kao na pr. natrium-disilikat, kalim-metasilikat kalium-disilikat i litium-metasilikat su poznati a dalji će verovatno biti još pronađeni. Da bi se primena ovde opisanih postupaka proširila i na spravljanje kristalinskih hidrata pored izričito navedenih, to treba i ove uključiti u područje ovog pronalaska.

Uzevši u obzir sve napred rečeno glavna obeležja ovog pronaska su sledeća:

1. Spravljanje kristalnih hidrata od alkalnih silikata na pr. od natrium-metasilikata u postojanom (stabilnom) obliku.

2. Spravljanje kristalinskih hidrata od alkalnih silikata na pr. od natrium-metasilikata u obliku čvrstih kristalnih masa, koje se sastoje bilo pretežno iz nekog hidrata, bilo iz raznih hidrata, koji su međusobno postojani (stabilni) pri temperaturama ispod njihove tačke topljenja ili tačke transicije.

3. Spravljanje kristalinskih hidrata od alkalnih silikata na pr. od natrium-metasilikata bez prionule matične lužine t. j. postupak, kojim se prijanjanje matične lužine izbegava time, što se tečnost potpuno transformiše u kristalni oblik.

4. Spravljanje kristalinskih ili čvrstih masa raznih hidrata od alkalnih silikata kao na pr. od natrium-metasilikata, kod kojih se pojedini delići ne sapeku.

5. Spravljanje kristalinskih hidrata od alkalnih silikata na pr. hidrata od natrium-metasilikata, koji se mogu samleti u praškoviti, granularni ili prašnasti oblik.

6. Spravljanje postojećih i neugrudvavajućih mešavina od kristalinskih hidrata alkalnih silikata, kao natrium-metasilikata sa drugim solima.

Pri opisu izvođenja ovog postupka treba najpre opisati jedan preimućstveni način spravljanja kristalinskog natrium-metasilikata, koji se pretežno sastoji iz jednog hidrata.

U većini slučajeva upotrebljava se kao polazni materijal trgovinski natrium-silikat, pa mu se dodaje izvesna količina natriumhidroksida, koja odgovara onoj količini, koja je potrebna za podešavanje odnosa salicilske kiseline i natriumoksida na teoretski sastav natrium-metasilikata Na_2SiO_3 . Rastvor natrium-metasilikata može se spraviti i po nekom drugom podesnom postupku, tako na pr. rastvaranjem neke stopljene mase odgovarajućeg sastava, uticanjem natriumhidroksida na silicisku kiselinu ili na sličan način. Potom se reguliše sadržinu vode u rastvoru odgovarajući sastavu željenog kristalinskog hidrata i to isparivanjem odn. dodavanjem vode. Temperatura mešavine podešava se odprilike na tačku topljenja željenog hidrata ili po mogućstvu nešto ispod te temperature pa se u koliko je moguće održava na podjednako visini dodavanjem dok se u glavnom ne izvrši kristalizacija.

Ovi rastvori naginju rashlađivanju a da se ne kristališu, ako ne nastupi odmah kristalizacija može se dodati nešto kristalinskog natrium-metasilikata da bi se izazvalo obrazovanje kristalizacionih klica. Uopšte je za preporuku da se kao pelcer upotrebi onaj hidrat, koji treba da se spravi. Shodno je jako i brzo mešanje pelcera. Zbog toga je za preporuku, da se za vreme unošenja pelcera meša i da se mešanje nastavi koliko je moguće duže. Kad počne kristalizacija do podesnog stepena, može se masa izvaditi iz kotla za mešanje i izliti u kalupe, u kojima se ona stvrdne u čvrste sameljive mase; pri tom treba po mogućstvu održavati navedenu temperaturu.

Pri kristalizaciji se oslobađa toplota; kad kalupi imaju dovoljnu veličinu, onda se potrebna temperatura može približno postići, a da nije potrebno pored toga dovajanje toplote.

Postoji određena oblast temperature u kojoj se može dobiti svaki željeni hidrat, a mogu se izvesti i pelcovanje kao i kristalizacija, pošto svaki hidrat ima određenu tačku topljenja. Kad se temperatura mešavine održava iznad tačke topljenja hidrata, koji se tope pri nižoj temperaturi ali ne pri višoj temperaturi od željenog hidrata (preimućstveno blizu tačke topljenja željenog hidrata, ali nešto ispod te tačke) onda se iz mešavine, koja je sračunata na određen hidrat, pri kristalizaciji obrazuje samo taj jedan željeni hidrat.

U nastavku su dati primeri za izvođenje ovog pronalaska, koji pak nije ograničen samo na te primere.

Primer za spravljanje $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$.

Na 1000 težinskih delova rastvora natriumsilikata sa sadržinom od 8,9% Na_2O i 28,5% SiO_2 doda se 79 delova vode pa toj mešavini 271 deo natriumhidroksida sa sadržinom od 76% Na_2O . Ovaj rastvor zagreva čim se rastvori natriumhidroksid; voda koja se izgubi isparavanjem mora se potpuno dopuniti. Ukupna težina gotove mešavine treba da iznosi 1350 težinskih delova. Pošto se zatim mešavina ohladi na temperaturu malo nižu od 47°C i posle unošenja pelcera izmeša, nastaje, pri održavanju temperature na pomenutoj visini, kristalizacija celokupnog rastvora u sameljivu masu.

Primer za spravljanje $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

Na 100 težinskih delova rastvora natriumsilikata sa sadržinom od 8,9%,

Na_2O i 28,5% SiO_2 doda se 271 deo natrium-hidroksida sa sadržinom od 76% Na_2O . O vaj se rastvor ispari dok se ukupna težina od 1271 smanji na 1016 težinskih delova. O va vrela tečnost treba da ima sad nešto ispod 63°Bé. Ona se ohlađuje na temperaturu malo nižu od 70°C. Potom se unosi pelcer i zatim meša, pa se održava temperatura malo niže od 72°C; tako postaje cela masa čvrsta a sastoji se iz kristala sastava $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$,

Treba naročito naglasiti da se prema ovom postupku mogu spravljati i drugi hidrati a izrada svih tih hidrata spada pod obim zaštite ovog pronalaska. Nađeno je da se u najmanju ruku mogu po ovom pronalasku spraviti sledeći hidrati:

Hidrati	Tačka topljenja (otprilike)
$\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	47°C.
$\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	49°C.
$\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	62°C.
$\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	72°C.

Zatim postoje i soli, čija sadržina kristalne vode iznosi verovatno 4 i 2½ Mol. i koje se mogu dobiti po ovom novom postupku; ali njihove konstante nisu još tako tačno utvrđene da bi se mogla navesti njihova tačna tačka topljenja ili tranzicije.

I ako će opisani postupak biti najviše upotrebljavan to se ipak mogu spravljati kombinacije raznih hidrata, koje se takođe ne sapeku i koje su postojane pri običnim temperaturama. Na primer utvrđeno je da su stabilne sledeće kombinacije:

Tačka tranzicije.	
$\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} - \text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	oko 46,4°C.
$\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O} - \text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	„ 46°C.
$\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} - \text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	„ 53°C.

Osim toga mogu se naći mnoge druge kombinacije pomoću opita na osnovu propisa za utvrđenje prema ovom pronalasku. Kao primer za spravljanje postojane mešavine raznih hidrata navodimo sledeći postupak:

Primer za spravljanje mešavine od $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ i $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ mokrim putem.

Na 1000 delova rastvora natriumsilikata sa sadržinom od 8,9% Na_2O i 28,5% SiO_2 doda se 271 deo natrium hidroksida sa sadržinom od 76% Na_2O . Dobijen se rastvor ispari dok se ukupna težina od 1271 težinskog dela smanji na 1178 težinskih delova. Zatim se taj rastvor ohladi do temperature malo niže od 46°C; 46°C je tačka tranzicije za $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ i $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. Potom taj se rastvor pelcuje mešavinom od 50 delova praškovitog $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ i 50 delova praškovitog $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Pri jakom mešanju održava se temperatura na podjednako visini. Celokupna masa se stvrdne u čvrst kolač, koji je sposoban za mlevenje.

Treba naročito naglasiti da se ovi hidrati mogu uopšte samleti u granulirane, praškovite ili prašinasle proizvode; ipak to je svojstvo različito prema pojedinoj strukturi pojedinih hidrata. Ovaj pronalazak se proteže na spravljanje svih hidrata, koji se pri običnim temperaturama ne ugrudvavaju ili sapeku, t. j. dakle krajnjih proizvoda, koji srazmerno ostaju labavi i koji se na sapeku, tako, da se oni brzo mogu izvaditi iz njihovog omota.

Postojanost i slobodno ispadanje granuliranih i praškovitih proizvoda su preimućstvena svojstva hidrata od natrium-metasilikata spravljanih prema ovom postupku; ta svojstva ostaju i kod mešanja sa drugim solima. Kad se polazi od kog bilo definiranog natrium-metasilikata, čija su svojstva poznata, to se za mešanje s njime mogu izabrati podesne materije, kad se uzme u obzir njihov uticaj na dotični hidrat od natrium-metasilikata. Tako se dobiju mešavine, koje slobodno ispadaju (teku) i koje su postojane pri običnim temperaturama. Tako se na pr. za spravljanje mešavine mogu s jedne strane upotrebiti kristalinski hidrati od alkalikarbonata, alkaliborata ili alkalifosfata (pri uzimanju u obzir njihovog delimičnog pritiska pare) i s druge strane hidrat od natrium-metasilikata sa otprilike jednakim pritiskom vode, da bi se tako dobila mešavina, kod koje je naklonost vode da pređe iz jednog sastojka u drugi ograničena na najmanju meru. Ovakve se mešavine spravljaju na taj način, da se upotrebljavaju bilo

pojedinačno spravljani čvrsti hidrati, bilo da se obe soli izkristaliziraju iz istog rastvora pri obrazovanju čvrste sameljive mase, koja je bez matične lužine. U mnogim slučajevima je moguće da se mešavine dobiju koliko na jedan toliko na drugi način. Mogu se takođe upotrebiti bezvodne alkalne soli za spravljanje postojanih mešavina sa raznim kristalinskim silikat-hidratima.

Odatle jasno proizlazi da je broj takvih mešavina vrlo veliki i da uslovi za njihovo spravljanje zavise od svojstva pojedinih soli, od tačke topljenja, njihovih raznih hidrata i od njihove eventualne reakcije sa natrium-metasilikatom.

U nastavku dajemo jedan primer za spravljanje postojane mešavine suvim i mokrim putem a da time ne ograničujemo pronalazak na taj primer.

$\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ i Na_2CO_3 spravljen mokrim putem.

Na 1000 težinskih delova rastvora natriumsilikata sa sadržinom od 8,9% Na_2O i 28,5% SiO_2 doda se 271 deo natriumhidroksida sa sadržinom od 76% Na_2O . Pošto je natrium hidroksid potpuno rastvoren doda se 800 delova bezvodnog natrium karbonata. Potom se mešavina ispari dok se njena ukupna težina od 2071 težinskih delova smanjuje na 1816 delova. Zatim se ohladi na temperaturu malo nižu od 70°C. Sad se unese kao pelcer natrium-metasilikat-pentahidrat pa se meša i održava temperatura mase kao što je rečeno na podjednako visini; masa se stvrdne pa daje sameljivu mešavinu od $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ i Na_2CO_3 .

$\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ i $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ spravljen suvim putem.

Na 1000 delova $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ doda se 1000 delova $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (trgovinskog trinatriumfosfata). Potom se mešavina dobro pomeša lopatama, prosejavanjem ili pomoću kakve bilo podesne naprave za mešanje.

Spravljanje mešavine $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ i $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ mokrim putem.

Na 1000 tež. delova rastvora natriumsilikata sa sadržinom od 8,9% Na_2O i 28,5% SiO_2 doda se 70 delova vode i toj mešavini 271 tež. deo natrium hidroksida sa sadržinom od 76% Na_2O . Pri rastvaranju natrium hidroksida povisuje se temperatura; voda izgubljena isparavanjem mora se dopuniti. Ukupna težina mešavine treba da iznosi 1350 tež. delova. Mešavina se ohladi na 60°C pa se mešanjem doda 200 tež. delova trgovinskog trinatriumfosfata. Potom se masa ohladi dalje na 47°C pa se unesu 100 tež. delova sitno samlevenog $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ kao pelcer; masa se meša i održava na temperaturi malo nižoj od 47°C. Zatim se mešavina izlije u kalupe, u kojima se ona stvrdne u tvrde sameljive kolače.

Odnosno napred navedenog pelcera kao i odnosno mešanja treba primetiti da kod alkalisilikata kristalizacija nastaje srazmerno sporo; zbog toga je preimućstveno da se upotrebi dovoljna količina pelcera za obrazovanje velikog broja kristalizacionih klica i da se pelcer dobro pomeša sa masom kako bi se kristalizacija izvršila prilično jednoobrazno u celoj masi. Pri unošenju nedovoljnih količina pelcera ili pri rđavom mešanju mogu se kod kristalizacije obrazovati čvrste mase kroz koje prodire ili koje oblaze gust rastvor.

U opisu upotrebljen izraz „postojanost“ (stabilnost) treba da znači da se proizvod hemijski ne menja i da je pri odsustvu strane vode isključen prelaz kristalne vode od jednog kristalinskog natrium metasilikathidrata do nekog drugog hidrata odn. eventualno do drugog solnog delića. Merilo za takve promene je naklonost pojedinog delića da se promeni ili sapeče. Promene, koje prouzrokuju ova dejstva ne igraju u logu za ocenjivanje postojanosti proizvoda. Ovo se svojstvo razlikuje od svake naklonosti kristala za apsorpciju vlage iz vazduha.

Natrium-metasilikat može se preimućstveno upotrebiti sa drugim materijama na osnovu njegovog dejstva čišćenja. On ima naročito svojstvo da sadrži veliki stepen alkaliteta, koji se održava skoro do njegove potpune neutralizacije. Zbog toga je on vrlo podesan, da do velikog stepena održava dejstvo rastvora za čišćenje. Ali istovremeno njegovo je dejstvo korodiranje slabije od natriumhidroksida. Ova svojstva prave ga naročito upotrebljivim za čišćenje staklene robe na pr. mlečnih boca ili sudova za piće zatim za čišćenje metala radi docnijeg platiranja ili lakiranja, kao i za pranje tekstilne robe u vezi sa sapunom i drugim alkalnim materijama.

Patentni zahtevi:

1 Postupak za spravljanje postojanih kristalinskih alkalisilikathidrata, naznačen time, što se rastvori alkalisilikata pri povišenim temperaturama podešavaju na količinu vode, potrebnu za željeni oblik hidrata, pa se ti rastvori dovode do potpune kristalizacije, eventualno primešanju, kod ili malo ispod takvih temperatura, koje odgovaraju tački topljenja željenog alkalisilikathidrata.

2. Postupak prema zahtevu 1, naznačen time, što se za spravljanje mešavine raznih kristalinskih alkalisilikat-hidrata, podešavaju rastvori alkalisilikata pri povišenoj temperaturi na količinu vode potrebnu za te mešavine hidrata, pa se ti rastvori dovode do potpune kristalizacije pri temperaturama, koje leže kod ili malo ispod tačke topljenja onog alkalisilikat-hidrata koji se stvrđjava pri najnižoj temperaturi

3. Postupak prema zahtevima 1 i 2, naznačen time, što se za spravljanje mešavine od kristalinskih alkalisilikat-hidrata i drugih alkalnih soli kao fosfata, karbonata i sl., polazi od rastvora alkalisilikata, koji pored količine vode, potrebne za željeni alkalisilikat ili mešavinu silikata i soli sadrži i vodu potrebnu za obrazovanje hidrata od alkalnih soli, da se ti rastvori dovode do potpune kristalizacije pri temperaturama, koje leže kod ili malo ispod tačke topljenja ovog hidrata, koji se stvrđjava pri najnižoj temperaturi.

4. Postupak prema zahtevima 1 do 3, naznačen time, što se za spravljanje natrium-metasilikathidrata dovode do potpune kristalizacije rastvori natrium-metasilikata sa odgovarajućom količinom vode, potrebnom za željeni oblik hidrata pri temperaturama, koje leže kod ili malo ispod tačke topljenja natrium-metasilikathidrata, koji treba da se sparvi.

5. Postupak prema zahtevima 1 do 4, naznačen time, što se kristalizacija potpomaže pelcovanjem rastvora kristalima, koji imaju jednaki ili od prilike jednaki sastav kao hidrati, koji treba da se sprave shodno pri mešanju.
