

KRALJEVINA JUGOSLAVIJA

UPRAVA ZA ZAŠTITU



INDUSTRIJSKE SVOJINE

KLASA 80 (4)

IZDAN 1 DECEMBRA 1940

PATENTNI SPIS BR. 16302

Dr. Lüdke Werner, Leipzig, Nemačka.

Postupak za dobijanje veštačkih azbesta.

Prijava od 24 januara 1939.

Važi od 1 marta 1940.

Ovaj se pronalazak odnosi na postupak za dobijanje veštačkih azbesta. Postupak se uglavnom sastoji u tome, što se oksidno-silikatne osnovne mase približnog hemijskog sastava produkata koji treba da se dobiju, ali sa viškom Na_2O (u datom slučaju delimično zamenjeno sa CaO), u prisustvu određenih jedinjenja, naime fluorovih jedinjenja, i vode, zagrevaju na temperature ispod njihove tačke topljenja. Prvenstveno se radi u zatvorenim odnosno indirektno grejanim reakcionim prostorima.

Kod sastojaka (n. pr. MgO) koji pod reakcionim uslovima nisu isparljivi odstupanje unosa u sravnjenju sa rezultatom analize odgovarajućeg prirodnog azbesta sme biti srazmerno samo malo, n. pr. 10% više ili manje, ako treba da se proizvodi isti azbest; ako je pak u pitanju samo to, da se proizvodi azbest svejedno kakvog sastava, tada je dovoljno, ako u unosu (šarži) postoje svi sastojci azbesta, svejedno sa kakvim sastavom. Za sastojke isparljive pod reakcionim uslovima mora u prvom slučaju postojati takav višak, da na završetku reakcije postoji još količina koja odgovara količini koja je analitički iznadena u odgovarajućem prirodnom azbestu, a u drugom je slučaju dovoljno, ako na završetku reakcije uopšte još postoji odgovarajući sastojak, odnosno kakav ekvivalentni sastojak, n. pr. CaO umesto Na_2O , FeO umesto MgO , Al_2O_3 umesto SiO_2 (svi samo delimično). Po sebi se razume da mogu uopšte izostati svi sastojci, koji ne moraju bezuslovno postojati za obrazovanje azbesta. Uvek mora postojati:

SiO_2 , MgO , Na_2O (koji, kao što je rečeno, mora uvek postojati u višku u odnosu prema prirodnom azbestu, pa i onda, kada se ima u vidu i kakav drugi sastav veštačkog azbesta), u drugom slučaju mora Na_2O višak iznositi približno 2% (u slučaju da prirodni azbest ne sadrži Na_2O) do približno 20% (sa povećavajućom se temperaturom manje).

Količina fluora iznosi oko 3—40% azbesta, prvo prvenstveno pri zatvorenim, a drugo pri otvorenim reakcionim sudovima; u poslednjem slučaju su 20—30% optimalna količina. Donja količina vode iznosi 10% (već uneta sastojcima unosa do 1500%, prvenstveno 300—500%) sa povećavajućim se pritiskom potrebuje manje vode.

Sa temperaturom se može pri radu sa pritiskom spuštati do približno 250°, a bez pritiska do približno 700°. Najbolji se proizvodi u prvom slučaju postižu pri približno 350°, a u poslednjem do približno 900—1000°.

Trajanje reakcije je prema dole jedva ograničeno i može se već posle četvrt časa ustanoviti proizvod (dobit). Prema gore idući trajanje reakcije zavisi potpuno od reakcionih uslova i može biti iznadeno n. pr. uzimanjem proba i kvantitativnom analizom ovih u odnosu na obrazovani azbest biti bez daljeg iznadeno optimum, odnosno obustavljanje reakcije.

Za dobijanje svih vrsta azbesta može se postupati prema istim principima, t. j. dakle, n. pr. prema meri analize kakvog proizvoljnog prirodnog azbesta, koji treba da se proizvede (dobije), mogu oksidi i SiO_2 .

koji ne grade (obrazuju) „fluorisane“ unose — pri čemu treba primetiti, da nije potrebno tačno održavanje stehiometrijskih odnosa.

Fluor može unosima biti dodavan na proizvoljan podesan način i to ili u hladnom stanju ili pri višoj temperaturi n. pr.

a) pomoću njihovog tretiranja fluorovodoničnom kiselinom (gasovitom ili tečnom);

b) dodavanjem silikofluorida;

c) dovodenjem SiF_4 ili drugih isparljivih silicium-fluor-jedinjenja; po poznatim reakcijama se ovim jednovremeno dovodi SiO_2 ;

d) uvodenjem ili dovodenjem proizvoljnih raspadljivih organskih jedinjenja fluora;

e) drugim metalnim fluoridima, kiselim fluoridima, dvogubim fluoridima, n. pr. AlF_3 , NaHF_2 , kriolitom;

f) raspadajućim se, takode i nemetalnim fluoridima, čiji sastojak ostatka ne prelazi ili delimično prelazi u azbestna vlakna, kao što su n. pr. fluorid platine, fluoridi mangana, fluoridi amonijuma;

g) dovodenjem elementarnog fluora.

Metalni oksidi unose se ovim potpuno ili delimično primarno pre potpunog žarenja pretvaraju u fluoride odnosno silikofluoride, oksifluoride i t. d.

Takode je moguće, da se oksidi potpuno ili delimično zamene ekvivalentnim količinama drugih jedinjenja, n. pr. hidrokšidom, karbonatom, bikarbonatom, hloridom, oksalatom, nitratom, fluoridom ili potpuno ili delimično ekvivalentnim količinama metala. Siliciumove kiseline može biti sadržane u unosima u proizvoljnom podesnom obliku dakle n. pr. kao gel siliciumove kiseline, u vodi rastvorljivi natrium ili kalium silikat, ili kao infuzorna zemlja. Dalje je moguće, da se upotrebe prirodni minerali ili rude kao dopunske materije, n. pr. magnezit, olivin, diabaz ili drugi silikati, pesak ili glina, najzad veštački dobivena stakla ili keramičke mase.

Za vreme žarenja ili dopuskog žarenja nastajuće obrazovanje vlakana se potpomaže time, što se sirovim unosima dodeljuje velika unutrašnja površina, odnosno predviđa se obrazovanje jamastih površina. Ovo se može na pr. bolje izvesti pomoću granulisanja suvih u vidu praha početnih smeša pomoću vode, a bolje pomoću u vodi rastvorljivog natrium ili kalium silikata ili rastvora soli, pomoću valjanja ovlažene smeše u listove, obrazovanjem ploča ili drugim podesnim uobličavanjem. Dalje se rastresitost postiže dodavanjem strugotina od celuloze ili drugih sagorljivih nosećih materijala ili i time, što se sme-

šama dodaje u zrna pretvoreni čvrsti gel siliciumove kiseline koji sadrži vode, i koji se za vreme žarenja skuplja. Dalji put sastoji se u tome, što se u vodi šlemovane komponente smeše pomoću dodavanja rastvora natrium ili kalium silikata unose u kakav voluminozni gel, pri čemu nastaje obrazovanje jamastih površina skupljanjem za vreme sušenja odnosno za vreme žarenja.

Tako pripremljeni unosi, čija je sadržina fluora (kao fluorid odnosno silikofluorid) korisno podešena na 20—35% njihove suve sadržine, se sad prvenstveno uz indirektno grejanje, eventualno u muflpećima, izlažu žarenju. Temperatura potpunog žarenja za dobijanje svih azbesta leži uvek ispod tačke topljenja reagujuće mase. Temperatura može uz produženje potrebnog vremena biti snižena. Celishodno će se voda kao para odnosno kao pregrejana para već za vreme počinjanja grejanja uvoditi pri približno 150—200° temperature mase, tako, da ova dostiže sve delove unetih materija (unosa). Uvodenje vodene pare se korisno nastavlja za vreme celokupnog žarenja i dopuskog žarenja. U dopuskom žarenju pri temperaturama ispod 500° mogu vodenoj pari radi ubrzanja oslobađanja od fluora biti dodavani kiselinski agensi kao ugljena kiselina, hlorovodonična kiselina ili druge kisele pare.

Za vreme zagrevanja unosa se jedinjenja fluora oslobađaju kao sublimati, n. pr. aluminium fluorid, fluorid gvožđa, i odilaze fluorovodonična kiselina i siliciumtetrafluorid. Ove pare ili gasovi mogu biti povratno dobiveni na proizvoljan podesan način, n. pr. pomoću kondenzovanja, adsorpcijom pomoću podesnih adsorpcionih sredstava, uvodenjem u vodu ili pomoću materijala koje sa njima reaguju, kao što su n. pr. oksidi, karbonati, silikati — kao serpentinški prah — koji se na ovaj način „fluorišu“ i pripremaju se za dobijanje novih unosa ili preko sirovih unosnih smeša, kojima se fluor treba da dovede još pre potpunog žarenja, odnosno kombinovanjem ovih regeneracionih metoda.

Reakciona se atmosfera prvenstveno održava redukujućom, što se n. pr. može ostvariti dovodenjem vodene pare ili dodavanjem jedinjenja koja sadrže ugljenika, n. pr. strugotine i t. d.

Celishodno se unosi vode na beskonačnim trakama kolima (tunelske peći) i t. d. kroz reakcione prostore. Dobiveni sintetični azbest se sortiranjem ili klasiranjem po dužini vlakana, tretiranjem kiselinama ili sonim rastvorima (radi uklanjanja preostalog fluora i radi permutovanja), kao i mehaničkim spravljanjem i ostvarivanjem

rastresitosti priprema za različite ciljeve upotrebe. Uklanjanje fluora je takode moguće tretiranjem parama kiselina i vode, kao i tretiranjem rastvorima ili parama formaldehida preporučuje se u datom slučaju da se žarenje vrši još jednom i to na taj način, što se sadržina fluora, vode i Na_2O dopunjuje na prvobitnu količinu, prvenstveno pre drugog žarenja.

Po prvom žarenju može vlaknasti materijal biti postavljan paralelno pomoću valjanja uz opružanje.

Delimična zamena Na_2O sa CaO može ići do približno 80%, pri čemu se uračunava CaO , koji u datom slučaju po prirodi već postoji u unosu (šarži).

Primer 1. — 4 dela magnezium oksida, 6 delova siliciumove kiseline (n. pr. kao infuzorna zemlja), 6 delova natrium karbonata, 2 dela amonijum hlorida, 15 delova amonijumsilikofluorida se meša, i granulise se sa približno 10 delova kakvog n. pr. 20%-nog rastvora u vodi rastvorljivog natrium ili kalium silikata. Po tome se na temperaturama od 900—1000° zagreva i to u šaržama od 10 kg uz dovodenje vodene pare za vreme od 4—5 u tigelima, retortama ili tome slično.

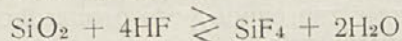
Primer 2. — 10 delova kalcium karbonata, 10 delova natrium karbonata, 48 delova siliciumove kiseline, 31 deo magnezium fluorida se mešaju (sirovi unos) i u tigelima ili retortama se u prisustvu malih količina vodene pare, koja n. pr. dolazi iz gasova od sagorevanja iz ložišta ili se dovodi ili razvija na proizvoljan drugi način do završetka reakcije, t. j. uvek prema odnosima količina se većinom zagreva bar približno 1 čas i više do na približno 1000°, a u svakom slučaju ispod tačke topljenja.

Primer 3. — 0,8 delova fluorita, 1,3 delova kuhinjske soli, 2,0 delova magnezium oksida, 5,8 delova hidrata siliciumove kiseline se mešaju i u zatvorenim prostorima, na primer u sigurnosnim ventilima snabdevenim kotlovima, koji se mogu grejati, kako ovi slično služe n. pr. za fabrikaciju krečnjačkog peščanog kamena, sudovima pod pritiskom, do završetka obrazovanja azbesta u stalnom prisustvu vodene pare na temperaturama od približno 1000°, u svakom slučaju ispod tačke topljenja unosa.

Prema ovom primeru se potrebna voda gelifikuje hidratom siliciumove kiseline. Može isto tako voda biti uzeta iz drugih jedinjenja, n. pr. iz, u vodi rastvornog, natrium ili kalium silikata, iz hidrosida ili hidrata. Dalje može biti unošena u reakcione prostore u obliku tečnosti ili u vidu pare pre ili za vreme reakcije i to prvenstveno u malim količinama u meri, kako se ona troši reakcijama, adsorpcijom, di-

fuzijom ili ispuštanjem. Dodavanje većih količina vode upravo nije celishodno usled javljajućih se velikih pritisaka.

Primer 4. — Radi se kao u primeru 3, samo unos ne sadrži nikakav hidrat siliciumove kiseline. Unosu se šta više dodaje sitno samleveni kalcedin ili infuzorna zemlja. U otvorenim aparatarama odilazi za vreme reakcije jedan deo siliciuma kao SiF_4 , čiji se SiO_2 -ekvivalent radi izjednačenja dodaje u višku. Odmeranje ovoga viška zavisi od veličine upotrebene aparature i od načina rada, naročito od brzine zagrevanja. Ravnoteža



je tek pri približno 400° jako pomenena u levo, tako, da se pri laganoj brzini zagrevanja (velika aparatura) više razvija SiF_4 . Najpovoljniji SiO_2 — višak mora dakle svagda biti iznalažen ogledima za date odnose. Pri šaržama od 10 kg i zagrevanju za vreme od dva časa se ovaj višak nalazi pri približno 1/4 dodatka ka stehiometrijski potrebnoj SiO_2 -količini.

Primer 5. — Radi se kao u primeru 1, no ipak se umesto magnezium oksida upotrebljuju ekvivalentna količina magnezita.

Primer 6. — 10 delova mlevenog serpentina se meša sa 5 delova natriumsilikofluorida i 3 dela kuhinjske soli i granulise se rastvorom natrium ili kalium silikata. (Kod peći sa keramičkim obložnim materijalom se za vreme reakcije dovodi vodonik ili svetleći gas ili se ovaj jednostavnije izvodi dodavanjem substanci koje sadrže ugljenika n. pr. približno 2 težinska dela strugotine od celuloze). Smeša se u šaržama od 10 kg približno za vreme od 4—5 časova zagreva u retortama, tigelima ili tome slično no 900—1000°.

Primer 7. — 10 delova serpentina se stapa sa 14 delova natrium karbonata. Staklo, koje sadrži potrebni MgO i SiO_2 , ali i višak natrium oksida meša se sa unosom, koji sadrži fluora, n. pr. sa kakvom smešom iz 10 delova magneziumsilikofluorida, 5 delova magnezium hlorida, 5 delova infuzorne zemlje, koji su želatinisani pomoću rastvora u vodi rastvorljivog natrium ili kalium silikata. Smeša se u šaržama od 10 kg približno 4—5 časova zagreva na 900—1000° u retortama, tigelima ili tome slično.

Primer 8. — Radi se kao u primeru 7, samo se umesto u vodi rastvorljivog natrium ili kalium silikata delom upotrebljuje natrium karbonat.

Primer 9. — 100 delova kakvog 20%-nog rastvora u vodi rastvorljivog natrium ili kalium silikata (iz 20 delova kakvog Na_2O -natrium silikata od 37° Be i 80 delova vode) se pri 20° C koaguliše dodatkom

5 delova magnezium-silikofluorida uz stalno gnječenje. U početku kašasti gel se ostavlja da stari (n. pr. 24 časa pri sobnoj temperaturi), usitni se i korisno se meša valjanjem priso sa ostalim sastojcima unosa, n. pr. sa kakvom suvom količinom iz 12 delova magnezium fluorida, 8 delova SiO_2 (delići u rastvoru u vodi) ili kvarc, 4 dela kuhinjske soli. Žarenje se vrši kao obično. Temperatura potpunog pečenja (žarenja) ovog unosa leži pri približno 1000° .

Menjanjem količine gela, dakle njegovim povećanjem ili smanjenjem u odnosu na smešu praha ima se potpuno u vlasti odmeranje zapremine pora prouzrokovane skupljanjem gela.

Primer 10. Gel serpentina u prahu. 5 težinskih delova serpentinog praša, 3 dela natrium-silikofluorida, 1 deo strugotine daju sa 6 delova vode i 1, 5 hlorovodonične kiseline, u sirovom stanju mulj (šlam), koji pri mešanju sa 10 delova 20%-nog rastvora u vodi rastvorljivog natrium ili kalium silikata obrazuje testo po načinu gela. Po 48-časovnom starenju pri $50-60^\circ$ može se izvršiti potpuno žarenje.

Serpentin može potpuno ili delimično biti zamenjen srodnim magnezium silikatima, naročito talkom.

Primer 11. — 10 težinskih delova azbesta kratkih vlakana ili azbestnih mešavina, dobivenih prvim žarenjem, pripremaju se u holenderu sa vodom u poluproizvod. Ovome se dodaje 2—4 težinskih delova natrium silikofluorida (u odnosu na količinu azbesta), kao i 1 težinski deo kuhinjske soli (odnosno hloru ekvivalentna količina HCl), dalje malo krompirnog brašna ili dekstrina i radi olakšanja obrazovanja papirnog spleta približno 1—3% tekstilnih otpadaka ili celuloze.

Po preradi na kakvoj mašini sa cilindrima u azbestnu ljepenku i njenom zbijanju presovanjem vrši se proces rekristalizacije, n. pr. u kakvoj mufel-peći žarenjem pri $700-1000^\circ$ uz dovođenje vodene pare u redukujuću atmosferu.

Produkat žarenja se opran vodom ili celishodnije u autoklavu kuva pri približno $150-200^\circ$ sa slabim kiselinama (n. pr. 1/100 n HCl) ili razblaženim rastvorom magnezium hlorida (n. pr. 3%-nim).

Patentni zahtevi:

1. Postupak za dobijanje veštačkih azbesta, naznačen time, što se oksidno silikatne osnovne mase sa približnim hemijskim sastavom produkata koji treba da se dobiju u prisustvu fluorovih jedinjenja odnosno jedinjenja fluora i silicijuma i vode, kao i Na_2O (u datom slučaju delimično za-

menjenog sa CaO), prvenstveno u zatvorenim reakcionim prostorima ili pod nadpritisnom zagrevaju na temperature ispod njihove tačke topljenja.

2. Postupak po zahtevu 1, naznačen time, što se oksid i potpuno ili delimično zamenjuju ekvivalentnim količinama drugih jedinjenja, kao hidrokksida, karbonata, bikarbonata, hlorida, fluorida ili potpuno ili delimično ekvivalentnim količinama metala.

3. Postupak po zahtevu 1 i 2, naznačen time, što se silicijumova kiselina sadrži u unosima u proizvoljnom podesnom obliku, n. pr. kao influzorna zemlja, pesak ili u vodi rastvorljivi natrium ili kalium silikat.

4. Postupak po zahtevu 1 do 3, naznačen time, što se prirodni minerali ili rude, kao magnezit, dolomit, olivin, diabaz, ili drugi silikati, peskovi ili gline odnosno veštački dobijena stakla ili keramičke mase upotrebljavaju kao dopunske (dodatne) materije.

5. Postupak po zahtevu 1 do 4, naznačen time, što se voda, u obliku tečnosti ili u vidu pare ili kao hidrat silicijumove kiseline ili u obliku hidrokksida ili hidrata unose u reakcione prostore u meri, u kojoj se troši reakcijom, adsorpcijom, difuzijom ili ispuštanjem.

6. Postupak po zahtevu 1 do 5, naznačen time, što se unosi vode na beskonačnim trakama, kolima i t. sl. kontinualno kroz reakcione prostore.

7. Postupak po zahtevu 1, 2, 3, 4, 5, ili 6, naznačen time, što se za vreme zagrevanja unosa odilazeća fluorova jedinjenja na proizvoljan podesan način, n. pr. kondenzovanjem i t. d., ponovo dobijaju u cilju „fluorisanja“ novih početnih smeša.

8. Postupak po jednom od prethodnih zahteva, naznačen time, što se radi u prisustvu redukcionih sredstava, prvenstveno materija koje sadrže ugljenika kao strugotine i t. sl.

9. Postupak po jednom od prethodnih zahteva, naznačen time, što se unosima dodeljuje unutrašnja površina, odnosno obrazovanje jamastih površina se potpomaže, n. pr. granulisanjem valjanjem, dodavanjem strugotine ili drugih nosećih materijala, ili dodavanjem gela silicijumove kiseline.

10. Postupak po jednom od prethodnih zahteva, naznačen time, što se u vodi šlemovane odnosno delimično rastvorene smeše početnih materija želatinišu dodatkom u vodi rastvorljivog natrium ili kalium silikata.

11. Postupak po jednom od prethodnih zahteva, naznačen time, što se uz zamenu izgubljene količine Na_2O , F, i H_2O produkt još jednom žari (peče).