

NORGE

[B] (11) UTLEGNINGSSKRIFT Nr. 129293



**STYRET
FOR DET INDUSTRIELLE
RETTSVERN**

(51) Int. Cl. C 01 b 33/32

(52) Kl. 12i-33/32

(21) Patentsøknad nr. 1201/70

(22) Inngitt 1.4.1970

(23) Løpedag 1.4.1970

(41) Søknaden alment tilgjengelig fra 2.10.1971

(44) Søknaden utlagt og
utlegningsskrift utgitt 25.3.1974

(30) Prioritet begjært fra: -

-
- (71)(73) PHILIDELPHIA QUARTZ COMPANY,
Public Ledger Building,
Independence Square,
Philadelphia, Pa. 19106, USA.
- (72) John S. Stephen Bobb, 414 Claremont Road, Springfield og
Helmut H. Weldes, 9 Ellis Road, Havertown, begge: Pa., USA.
- (74) Bryns Patentkontor A/S
- (54) Fremgangsmåte for fremstilling av ioniske litiumsilikat-
oppløsninger.

Foreliggende oppfinnelse angår en ny og mer økonomisk fremgangsmåte for fremstilling av vandige litiumsilikatoppløsninger ved en direkte reaksjon mellom silisiummetall og en litiumhydroksydoppløsning.

Skjønt litium er et alkalimetall, så er det velkjent at det har kjemiske egenskaper som er meget forskjellige fra de andre alkalimetaller såsom natrium og kalium. Disse forskjeller skyldes i alt vesentlig at litiumatomet har langt mindre radius og følgelig større ladningstetthet, noe som resulterer i at man får sterkt hydratiserte litiumioner i vandige oppløsninger. De hydratiserte litiumioner er i virkeligheten langt større enn natrium- eller kaliumioner i samme oppløsning.

En reaksjon mellom silisiumdioksyd og dealkaliserte silikatoppløsninger er helt annerledes og langt vanskeligere når man anvender litiumhydroksyd i stedet for natrium- eller kaliumhydroksyd. Det er f.eks. praktisk talt umulig å fremstille en brukbar kommersiell litiumsilikatoppløsning fra ethvert forhold $\text{SiO}_2:\text{Li}_2\text{O}$ fra vanlige litiumsilikatglass. En slik fremgangsmåte er helt vanlig og standard for natrium og kalium. På den annen side, så vil silisiumdioksyd utfelt fra en silisiumdioksydgel ved å tilsette NaOH eller KOH, ikke la seg redispergere, mens silisiumdioksyd utfelt ved å tilsette litiumhydroksyd, gradvis lar seg redispergere og danne brukbare litiumsilikatoppløsninger. Det er således innlysende at en reaksjon mellom litiumoksyd og silisiumderivater i vandige oppløsninger ikke kan forutsies på grunnlag av reaksjonen med andre alkalimetalloksyder.

Skjønt det i mange år har vært kjent at knust silisiummetall vil reagere i oppløsninger med natriumhydroksyd for fremstilling av natriumsilikater, så er denne fremgangsmåte av liten eller ingen kommersiell verdi, ikke bare på grunn av de høye omkostninger, men fordi det er meget vanskelig å oppnå klare og velformede oppløsninger.

I de senere år er det utviklet en rekke fremgangsmåter for å fremstille litiumsilikatoppløsninger. I den beste av disse har man anvendt en reaksjon mellom litiumhydroksyd og en silisiumdioksydsol eller -gel. Disse fremgangsmåter er relativt kostbare, dels på grunn av råstoffet og dels på grunn av det tidsrom som kreves for at man skal få en begynnende reaksjon og en redispersjon, en klargjøring og en konsentrasjon.

Man har nå undersøkt reaksjonen mellom silisiummetall og litiumhydroksyd, og man har relativt overraskende funnet at i stedet for å få de vanlige problemer med utfelling og klargjøring, så omsette det pulveriserte silisium seg meget lett med litiumhydroksyduppløsningen og dannet en meget brukbar litiumsilikatoppløsning som kunne fradekanteres det ureagerte silisium og andre urenheter.

Ifølge foreliggende oppfinnelse er det således tilveiebragt en fremgangsmåte for fremstilling av ioniske litiumsilikatoppløsninger med et forhold mellom SiO_2 og Li_2O på 0,5-25, og denne fremgangsmåte er kjennetegnet ved at man tilsetter findelt metallisk silisium til en vandig litiumhydroksyduppløsning inneholdende et overskudd av litiumhydroksyd utover det som er nødvendig for å omsette

silisium-metallet, opprettholder overskuddet av litiumhydroksyd under reaksjonen og til et forutbestemt forhold mellom SiO_2 og Li_2O er oppnådd, og samtidig med tilsetningen av silisium-metallet holder reaksjonstemperaturen på $38-60^\circ\text{C}$.

Det er foretrukket å anvende et rent silisiummetall, men man kan også anvende mer urene legeringer, inneholdende f.eks. 92% eller endog ned til 75% silisium. Dette resulterer bare i at man må utskille større mengder residuum. Det er imidlertid foretrukket å anvende en legering som inneholder minst 90% Si, og vanligvis vil man anvende legeringer inneholdende minst 98% silisium. Skjønt relativt store klumper silisium vil la seg omsette og oppløse i oppløsningen, så kan silisium lett knuses, og man foretrekker å anvende en pulverisert eller knust legering med enhver partikkelstørrelse under 80 mesh, fortrinnsvis 200 mesh.

Ved reaksjonen kan hele den beregnede mengde litiumhydroksyd tilsettes på en gang eller helst porsjonsvis under selve reaksjonen. Reaksjonskaret kan avkjøles med en kjølekappet eller ved hjelp av en kjølespiral nedsatt i oppløsningen, for derved å tillate en raskere tilsetning av silisiumet og en raskere fremstilling av den forønskede oppløsning. Under passende justeringer kan fremgangsmåten utføres kontinuerlig.

Rent generelt kan man fremstille oppløsninger med varierende molforhold silisiumdioksyd til litiumoksyd, med endog ca. 20% eller mer SiO_2 uten ytterligere konsentrasjon eller fordampning. Med fordampning under regulerte temperaturbetingelser, kan konsentrasjonen heves til ca. 30% eller mer, avhengig av forholdet, men viskositeten blir da vanligvis for høy for kommersiell anvendelse.

Skjønt det er foretrukket å anvende rask omrøring for å fremme en rask reaksjon på overflaten av silisiumpartiklene, så kan man også sløyfe blandingen i konsentrerte sammensetninger, som til slutt vil la seg omsette og redispergere ved henstand.

Man kan fremstille oppløsninger med et meget vidt område med hensyn til molekylforhold. Disse kan som nevnt variere fra 0,5 opptil 25 $\text{SiO}_2:\text{Li}_2\text{O}$. Rent generelt er det bare behov for forhold på fra ca. 1 til ca. 12 $\text{SiO}_2:\text{Li}_2\text{O}$ -molforhold. Ved høyere forhold blir silisiumdioksydet mer kolloidalt av natur, og over ca. 25 vil slike oppløsninger vanligvis være å betrakte som silisiumdioksyd-soler stabilisert ved hjelp av alkaliioner.

129293

Det skal på den annen side bemerkes at natriumsilikatoppløsninger meget lett lar seg fremstille fra natriumhydroksyd og silisium, og da fortrinnsvis ved å anvende temperaturer nær kokepunktet, men det øvre forhold som lar seg oppnå er bare ca. 5 $\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}$. Som det imidlertid er angitt i norsk patentsøknad nr. 1171/70 så kan NaOH anvendes i katalytiske mengder for fremstilling av soler med meget høye forhold på endog 500 $\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}$.

Litiumsilikatoppløsninger fremstilt ifølge foreliggende oppfinnelse danner meget klare oppløsninger hvis de forsiktig fra-dekanteres etter henstand i en viss tid. De kan meget raskere renses og klares ved en sentrifugering eller filtrering, og oppløsningene med lavere forhold kan lettere klares endog med ekvivalente viskositeter.

Sett på bakgrunn av ovennevnte norske patentsøknad for fremstilling av silisiumdioksydsoler, var man meget overrasket over å finne at egenskapene for de foreliggende oppløsninger, var de samme som for litiumsilikatoppløsninger fremstilt ved tidligere kjente fremgangsmåter. Man skulle ha ventet et mer hydrofilt produkt.

Eksempel 1.

Man fremstilte en vandig oppløsning inneholdende 500 volumdeler 58 vektdeler litiumhydroksydhydrat ($\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$). Denne oppløsning ble rørt kraftig, og et silisiumpulver (98% Si) med en partikkelstørrelse på ca. 200 mesh ble tilsatt porsjonsvis i mengder på ca. 5 vektdeler ved intervaller på 5-10 minutter for å unngå at temperaturen gikk over 50°C . Totalt ble 55 vektdeler silisiumpulver tilsatt i løpet av 68 minutter, og temperaturen holdt seg på mellom 38 og 45°C .

Den avsluttende oppløsning ble klaret ved sentrifugering og filtrering. Den hadde følgende egenskaper:

Li_2O , %	3,48
SiO_2 , %	19,00
$\text{SiO}_2/\text{Li}_2\text{O}$, molforhold	2,72
pH	11,45
Viskositet, cps	26,4

Eksempel 2.

Man fremstilte en vandig oppløsning bestående av 500 volumdeler inneholdende 28 vektdeler hydrert litiumhydroksyd, og totalt ble 55 vektdeler 200 mesh silisiumpulver (98% Si) tilsatt ved

129293

intervaller på 5-10 minutter. Reaksjonen krever ca. 100 min., og temperaturen holdt seg på mellom 40 og 50°C. Etter klaring av oppløsningen, hadde den følgende egenskaper:

Li ₂ O, %	1,84
SiO ₂ , %	18,32
SiO ₂ /Li ₂ O, molforhold	5,23
pH	11,08
Viskositet, cps	23,2

Eksempel 3.

Det ble fremstilt en vandig oppløsning på 500 volumdeler med 14 vektdeler hydratisert litiumhydroksyd. Totalt ble 55 vektdeler 200 mesh silisiumpulver (98% Si) tilsatt ved mellomrom på 5-10 minutter i løpet av en reaksjonstid på 95 minutter, og temperaturen holdt seg på mellom 40 og 50°C. Produktoppløsningen hadde følgende egenskaper:

Li ₂ O, %	0,70
SiO ₂ , %	15,08
SiO ₂ /Li ₂ O, molforhold	10,7
pH	11,05
Viskositet, cps	12,8

P a t e n t k r a v

1. Fremgangsmåte til fremstilling av ioniske litiumsilikat-oppløsninger med et forhold mellom SiO₂ og Li₂O på 0,5-25, k a r - a k t e r i s e r t v e d at man tilsetter findelt metallisk silisium til en vandig litiumhydroksyduppløsning inneholdende et overskudd av litiumhydroksyd utover det som er nødvendig for å omsette silisium-metallet, opprettholder overskuddet av litiumhydroksyd under reaksjonen og til et forutbestemt forhold mellom SiO₂ og Li₂O er oppnådd, og samtidig med tilsetningen av silisium-metallet holder reaksjonstemperaturen på 38-60°C.

2. Fremgangsmåte ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at det findelte silisium-metall har en partikkelstørrelse på under 80 mesh, fortrinnsvis 200 mesh.

(56) Anførte publikasjoner:

Alment tilgjengelig norsk søknad nr. 1171/70