



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

PATENTSCHRIFT

(19) DD (11) 216 914 A1

3(51) C 01 B 33/32

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	WP C 01 B / 253 472 0	(22)	28.07.83	(44)	02.01.85
------	-----------------------	------	----------	------	----------

(71)	VEB Chemieanlagenbaukombinat Leipzig – Grimma, 7010 Leipzig, Bahnhofstraße 3–5, DD
(72)	Richter, Klaus, Dipl.-Chem.; Gäbler, Thomas, Dipl.-Ing.; Dornbusch, Wolfgang, Dipl.-Ing.; Voigt, Ingeburg; Poster, Renate; Hantke, Georg, Dipl.-Ing., DD

(54) Verfahren zur Herstellung stabiler wäßriger Alkalisilikatlösungen

(57) Verfahren zur Herstellung stabiler wäßriger Alkalisilikatlösungen. Die Erfindung bezieht sich auf das Gebiet der anorganisch-chemischen Technologie, speziell auf die Herstellung wäßriger Alkalisilikatlösungen. Ziel der Erfindung ist die Stabilisierung der direkt nach dem Löseprozeß instabil anfallenden Alkalisilikatlösungen, um Endprodukte gleichmäßiger und hoher Qualität zu erzeugen. Gleichzeitig wird eine Verminderung der Rohstoffverluste und die Rückgewinnung von Sekundärenergie angestrebt. Die technische Aufgabe besteht darin, die bisher in den Lagertanks bei der Lagerung bzw. beim Versand in den heißen Alkalisilikatlösungen erfolgenden Nachreaktionen, die zur Qualitätsverschlechterung und zu Rohstoffverlusten führen, zu verhindern. Gleichzeitig soll der hohe Wärmeinhalt der heißen Alkalisilikatlösungen zum Vorwärmen frischen Lösewassers genutzt werden. Erfindungsgemäß erfolgt die Lösung der technischen Aufgabe dadurch, daß die nach Beendigung des Löseprozesses anfallenden heißen Alkalisilikatlösungen sofort abgekühlt werden und mit etwa 40–60 °C zum Tanklager gelangen. Dadurch wird eine Nachreaktion vermieden und die Lösungen erreichen einen stabilen Zustand. Die Erfindung kann als Verfahrensstufe in bekannten Lösetechnologien bei der Herstellung von Alkalisilikatlösungen eingesetzt werden.

Titel der Erfindung

Verfahren zur Herstellung stabiler wäßriger Alkalisilikatlösungen

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft das Gebiet der anorganisch-chemischen Technologie, speziell die Herstellung von Alkalisilikatlösungen durch Auflösen von Alkalisilikatfestglas in Wasser. Sie läßt sich im Rahmen der dafür bekannten Produktionsverfahren als zusätzliche Verfahrensstufe anwenden.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Die aus der Fachliteratur und Patentschriften bekannten Verfahren zur Herstellung wäßriger Alkalisilikatlösungen, wie z. B. in Ullmann's "Enzyklopädie der technischen Chemie" Bd. 21 (1982), in Kirk-Othmers "Encyclopedia of chemical Technology" Vol. 18 (1969), in "Soluble Silicates" Bd. 1 u. 2 (1952) von J. G. Vail, in der DE-AS 1 069 124 und im US-PS 3 898 318 beschrieben, haben keine Verfahrensstufe zur Nachbehandlung der mit etwa 100 °C nach dem Löseprozeß anfallenden Alkalisilikatlösungen, bzw. nähere Angaben über die Behandlung der heißen, fertigen Lösungen fehlen generell.

Aus der Praxis der Herstellung von Alkalisilikatlösungen nach dem diskontinuierlichen Rollautoklav-Verfahren ist bekannt, daß die nach Beendigung des Löseprozesses im Rollautoklaven mit etwa 150 - 160 °C vorliegenden Alkalisilikatlösungen unter Eigendruck direkt in die Lagertanks befördert werden und dort durch Entspannungsverdampfung auf etwa 100 °C abkühlen, wobei durch periodische Zufuhr neuer heißer Chargen die Temperatur über ein bis mehrere Tage auf dieser Höhe bleibt.

Eine langsame Abkühlung auf etwa 80 - 90 °C erfolgt nach Beendigung der Zufuhr heißer Chargen ungesteuert durch die Wärmeverluste der Behälter an die Umgebung und auf dem Transport zu den Abnehmern.

Der Mangel dieser Verfahrensweise, d. h. das Halten der Alkalisilikatlösungen über einen längeren Zeitraum (ein bis mehrere Tage) bei relativ hoher Temperatur (90 - 100 °C), besteht darin, daß die zum Versand gebrachten Alkalisilikatlösungen in ihren wesentlichen Eigenschaften sehr stark von ihren ursprünglichen, direkt nach dem Löseprozeß erreichten, TGL-gerechten Eigenschaften abweichen. Das betrifft ihre Dichte, Viskosität, innere Struktur und ihren Feststoffgehalt. Die Dichte und Viskosität der Lösungen steigen unerwünscht hoch an, der Anteil an Polysilikaten bzw. Polykieselsäuren wird zu hoch und der gelöste Feststoffgehalt wird durch Ausfällungen erniedrigt. Insgesamt sind die Lösungen in den Tanks infolge von Dichte- und Viskositätsunterschieden inhomogen. Die sich durch die Ausfällung von Feststoffen in den Lagertanks bildenden Schlammschichten verdichten sich allmählich und müssen periodisch mit hohem manuellen Aufwand beseitigt werden. Der große Wärmehalt der Alkalisilikatlösungen geht vollständig verloren. Als Ergebnis dieser Erscheinungen tritt eine Verschlechterung der Qualität des Endproduktes auf und gehen Rohstoff- und Energieanteile verloren. Zusätzlich macht sich ein hoher Aufwand an manueller Arbeit erforderlich.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist die Herstellung stabiler Alkalisilikatlösungen, d. h. Lösungen, deren Eigenschaften sich beim Lagern und auf dem Transport zu den Abnehmern nicht mehr verändern und ihre ursprüngliche Güte beibehalten. Gleichzeitig soll eine Senkung der Rohstoffverluste und die Nutzung von Sekundärwärmeenergie erreicht werden.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Die technische Aufgabe, die durch die Erfindung gelöst wird

Die Ursache für die Qualitätsverschlechterung der Alkalisilikatlösungen beim langen Lagern im heißen Zustand in den Lagertanks liegt offenbar darin begründet, daß sich bei den relativ hohen Lagertemperaturen (90 - 100 °C) und der hohen Verweilzeit (ein bis mehrere Tage) das

chemische Gleichgewicht in den Lösungen durch Nachreaktion vollständig einstellen kann. Dadurch erhöht sich der Anteil an unerwünschten höhermolekularen Verbindungen (Polysilikate, Polykieselsäuren) und die Viskosität und Dichte (infolge von Volumenkontraktion) steigen an. Die dichtereren Anteile der Lösung setzen sich allmählich am Boden der Lagertanks ab und bilden hochviskose Schichten, aus denen durch Veränderung der Löslichkeitsverhältnisse Anteile des Gelösten als Feststoffe ausfallen.

Aufgabe der Erfindung ist es daher, diese Gleichgewichtseinstellung zu verhindern bzw. weitgehend einzuschränken.

Merkmale der Erfindung

Die technische Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß die frisch hergestellten Alkalisilikatlösungen sofort nach Verlassen des Löseraumes, ggf. nach einem kurzfristigen Klärprozeß, abgekühlt werden, wodurch der bei den jeweiligen Lösetemperaturen erreichte Stand des chemischen Gleichgewichts "eingefroren" wird. Dabei ist es notwendig, die Alkalisilikatlösungen unmittelbar nach Beendigung des Löseprozesses innerhalb von ca. 1 - 3 Stunden auf etwa 30 - 70 °C, bevorzugt 40 - 60 °C, abzukühlen. Als Kühlmedium wird Wasser entsprechender Temperatur benutzt, vorteilhafterweise frisches Lösewasser von z. B. 15 - 20 °C, das durch den Kühlprozeß vorgewärmt wird und damit den Verlust des Wärmeinhalts der Alkalisilikatlösungen zwischen etwa 100 °C und 50 °C verhindert. Das entspricht etwa einem Drittel der zum Lösen notwendigen Wärmemenge.

Die technische Verwirklichung der erfindungsgemäßen Lösung sieht z. B. beim diskontinuierlichen Rollautoklav-Verfahren so aus, daß nach Abschluß des Löseprozesses die etwa 140 - 160 °C heiße Alkalisilikatlösung als separate Einzelcharge in einen Entspannungs-Absetzbehälter gedrückt wird, der das Fassungsvermögen für etwa eine Charge besitzt. Dort findet innerhalb etwa einer halben Stunde der Entspannungsprozeß statt, wobei sich die Lösung auf ca. 100 °C abkühlt. Anschließend läßt man die groben Verunreinigungen kurzzeitig absetzen und pumpt die überstehende Lösung mittels z. B. einer Kreislumpumpe durch einen Kühler, z. B. einen Doppelrohr-Wärmeübertrager. Der Wärmeaustauscher wird mit Kühlwasser, bevorzugt mit frischem Lösewasser, betrieben. Im letzteren Fall ist es vorteilhaft, wenn die benutzte Kühlwassermenge der Lösewas-

sermenge für einen Chargenansatz entspricht und eine Anfangstemperatur von ca. 15 - 20 °C besitzt. Dabei kühlt sich die im Gegenstrom zum Kühl-Löse-Wasser geführte Alkalisilikatlösung von etwa 100 °C auf etwa 50 °C ab und das Kühl-Löse-Wasser erwärmt sich von etwa 15 - 20 °C auf ca. 70 °C und wird anschließend im Löseprozeß eingesetzt. Die den Kühler verlassende Alkalisilikatlösung gelangt direkt ins Tanklager oder zur Verladung.

In den so behandelten Alkalisilikatlösungen treten beim Lagern über Monate keine Veränderungen in der Dichte, Viskosität und im Gehalt an gelöstem Feststoff auf. Die Lösungen sind stabil und besitzen einen statistisch mittleren Kondensationsgrad. Durch diese Maßnahme läßt sich die Festglasausbeute des Prozesses um etwa 1 %, von ca. 98 % auf ca. 99 % steigern. Der Dampfverbrauch kann um etwa ein Viertel bis ein Drittel gesenkt werden.

Die technische Verwirklichung der erfindungsgemäßen Lösung z. B. beim kontinuierlichen Drehtrommel-Verfahren unter Normaldruck sieht ähnlich aus wie oben beschrieben, nur mit dem Unterschied, daß die Trommel verlassende Alkalisilikatlösung nicht entspannt zu werden braucht. Sie läuft aus der Trommel kontinuierlich durch einen kleinen Absetzbehälter in eine Pumpenvorlage und wird von dort kontinuierlich mit etwa 90 - 100 °C von einer Pumpe, z. B. einer Kreiselpumpe, durch einen Kühler, z. B. einen Doppelrohr-Wärmeübertrager, gefördert. Dieser wird kontinuierlich im Gegenstrom mit Kühlwasser, vorteilhafterweise mit Lösewasser von 15 - 20 °C, beschickt. Die Abkühlung der Alkalisilikatlösung erfolgt ebenfalls auf etwa 50 °C und die Erwärmung des Kühl-Löse-Wassers auf etwa 70 °C.

Ausführungsbeispiel

Die Erfindung wird nachstehend an zwei Ausführungsbeispielen erläutert (Beispiel 1 für das diskontinuierliche Rollautoklav-Verfahren und Beispiel 2 für das kontinuierliche Drehtrommel-Verfahren unter Normaldruck).

Beispiel 1

Zur Herstellung von 17,8 t einer etwa 34 %igen stabilen Natriumsilikatlösung ($\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2 = 1 : 3,4$) werden 18,8 t einer in einem Rollauto-

klaven hergestellten Natriumsilikatlösung mit etwa 140 °C in einen Entspannungs-Absetz-Behälter gedrückt, der etwa das Fassungsvermögen einer Einzelcharge besitzt. Dort wird ca. eine Tonne Dampf frei, wobei sich die Lösung auf etwa 100 °C abkühlt. Die mitgerissenen groben Verunreinigungen aus dem Löseprozeß (Festglas, Sand u. ä.) setzen sich am Boden des Behälters ab.

Anschließend wird die überstehende etwa 100 °C heiße Natriumsilikatlösung mittels einer Kreislumppe innerhalb einer Stunde durch einen Doppelrohr-Wärmeübertrager ins Tanklager gefördert. Der Kühler wird mit frischem Lösewasser von etwa 15 °C und einer Durchflußmenge pro Charge von 11 m³ betrieben. Die Lösung kühlt sich im Gegenstrom zum Wasser auf etwa 50 °C ab und das Lösewasser erwärmt sich etwa auf 70 °C. Es wird anschließend zum Lösen benutzt. Die zum Tanklager bzw. zum Versand gelangende Natriumsilikatlösung zeigt über Monate hinaus keine Veränderung der Dichte, Viskosität und des Gehalts an gelöstem Feststoff und besitzt einen statisch mittleren Kondensationsgrad.

Beispiel 2

Zur Herstellung von 7,2 t/h einer etwa 35 %igen stabilen Natriumsilikatlösung ($\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2 = 1 : 3,4$) wird die mit etwa 100 °C aus einer kontinuierlichen Lösetrommel, die unter Normaldruck arbeitet, kommende Lösung in einem Abscheidebehälter kontinuierlich von groben Verunreinigungen geklärt und anschließend aus einer Pumpenvorlage kontinuierlich von einer Kreislumppe durch das Innenrohr eines Doppelrohr-Wärmeübertragers gefördert. Das Mantelrohr wird kontinuierlich von etwa 4,7 m³/h Lösewasser durchströmt, das im Gegenstrom geführt wird, mit etwa 15 °C eintritt und mit ca. 70 °C austritt. Es wird anschließend als vorgewärmtes Lösewasser genutzt. Die gekühlte Natriumsilikatlösung verläßt mit etwa 50 °C den Kühler und gelangt direkt ins Tanklager oder zum Versand.

Die so behandelte Natriumsilikatlösung zeigt beim Lagern über Monate keinerlei Veränderungen bezüglich Dichte und Viskosität und neigt nicht zur Ausfällung von Feststoffen. Die Lösung ist stabil und besitzt einen statistisch mittleren Kondensationsgrad.

Erfindungsanspruch

1. Verfahren zur Herstellung stabiler wäßriger Alkalisilikatlösungen, die bis zu 40 Gew.-% Alkalisilikat enthalten und ein Molverhältnis von 2 - 4 besitzen, gekennzeichnet dadurch, daß nach bekannten Löseverfahren erzeugte Alkalisilikatlösungen sofort nach Beendigung des Löseprozesses, bevor sie ins Tanklager oder zum Versand gelangen, einer Kühlung unterworfen werden, wobei eine Temperatur von 30 - 70 °C, bevorzugt 40 - 60 °C, erreicht werden soll.
2. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß die beim bekannten diskontinuierlichen Rollautoklav-Verfahren anfallenden Alkalisilikatlösungen als separate Einzelchargen zur Entspannungsverdampfung gelangen, bevor sie abgekühlt werden.
3. Verfahren nach Punkt 1 - 2, gekennzeichnet dadurch, daß die Abkühlung innerhalb von etwa 1 - 3 Stunden nach Abschluß des Löseprozesses erfolgt.
4. Verfahren nach Punkt 1 - 3, gekennzeichnet dadurch, daß die Abkühlung durch indirekten Wärmeaustausch mit Wasser als Kühlmittel erfolgt, bevorzugt frisches Lösewasser, welches auf diese Art vorgewärmt wird.
5. Verfahren nach Punkt 1 - 4, gekennzeichnet dadurch, daß die Kühlstufe sowohl kontinuierlich als auch diskontinuierlich betrieben wird.